



**Universidad
Andrés Bello**

UNIVERSIDAD ANDRES BELLO

Facultad de Ingeniería

Escuela de Ciencias de la Tierra

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN DE CONCENTRADO DE COBRE
PROVENIENTE DE LA COMPAÑÍA MINERA SAN GERONIMO EN
AMBIENTES ÁCIDOS

Tesis de grado

para optar al grado de Licenciado en Ciencias de la Ingeniería e

Ingeniero Civil en Metalurgia

Autor:

Joaquín Ignacio Montecinos Calderón

Profesor Guía:

Dr. Gabriel Ángel Riveros Urzua

Santiago de Chile

2018

AGRADECIMIENTOS.

Existe un sinfín de personas a las cuales le quiero agradecer, ya que terminar la carrera de Ingeniero Civil en Metalurgia es un camino extenso, y fueron muchos los partícipes que de alguna forma me han enseñado desde un punto de vista académico y personal.

Quisiera partir por mis padres, Enrique y Jessica, por estar en todo momento apoyándome, desde que decidí partir de mi hogar, en La Serena, a enfilarse un nuevo desafío, en una nueva ciudad, con nuevas personas. Ellos han sido mi pilar fundamental, mi gran motivación por salir adelante. Su sacrificio y esfuerzo es el principal combustible para seguir el camino que he seguido, su amor incondicional y apoyo en momentos de felicidad y adversidad son inigualables a ninguno otro, simplemente no existen las suficientes palabras para describir lo completamente agradecido que estoy de ellos.

También quiero agradecer a mis hermanas, Karina y Maite. Karina ha sido un pilar fundamental en mis últimos años de carrera, me siento muy privilegiado de haberla tenido cerca, sin ella, habría sido muy difícil terminar la carrera, ya que, su amor y apoyo emocional, fueron únicos y energizantes. Maite, por su parte, también jugó un rol fundamental a la distancia, su sencillez, amor puro y nobleza me provocan una gran motivación de luchar por ser el mejor en lo que hago, ya que estos frutos que estoy obteniendo, también los va a recolectar ella.

Por otra parte, en este podio de agradecimientos, quiero incluir a mis abuelos, Gustavo, Iris y Juana. Mi tata Gustavo es un ejemplo de hombre, una persona correcta en todo sentido, transmitiendo la importancia de ser íntegro y completo, él desde pequeño me enseñó el amor por los estudios y su importancia en la vida. Mi abuelita Gigi, fue una mujer fenomenal, estuvo apoyándome desde que nací hasta el día que partió, nunca olvidare tantas cosas, como comprarme el primer uniforme del colegio, enlistarme todos los días cuando iba al colegio, entre otras muchas cosas que atesoro en lo más profundo de corazón. Mi abuelita Coco, me siento muy agradecido de haber podido compartir con ella en los dos

primeros años que estuve en Santiago, sus almuerzos eran únicos, era simplemente, su forma de transmitir amor hacia los demás.

A mi Profesor Guía, Gabriel Riveros, por haberme dado la posibilidad de trabajar en este tema, por haber sido su ayudante en momentos muy complicados, y de los cuales dimos lo mejor de nosotros. Su ayuda y confianza fue fundamental para lograr terminar esta tesis. Además, quiero agradecer a los profesores que tuve en el transcurso de mi carrera, todas grandes personas y sabedores de sus temas.

A mis amigos y amigas de Santiago con los cuales me siento privilegiado de ser su amigo desde primer año: Gonzalo Ulloa, Ignacio Vera y Marcela Villanueva, por su lealtad, entendimiento, comprensión y verdadera amistad en todo momento. También a mis amigos de La Serena, de los cuales, hemos mantenido la amistad a pesar de la distancia, Sebastián Bonani, Cristian Seura, José Rivera, Mario Taquias y Edgardo Flores.

Finalmente, al personal del Laboratorio de Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile, por ayudarme en todo el trabajo experimental, ya que, sin su parte, no hubiese sido posible realizar mi tesis.

“Un poco más de persistencia, un poco más de esfuerzo, y lo que parecía irremediablemente un fracaso puede convertirse en un éxito glorioso “.

Elbert Hubbard

TABLA DE CONTENIDOS.

AGRADECIMIENTOS.....	2
TABLA DE CONTENIDOS.....	4
INDICE DE GRAFICOS.....	8
INDICE DE IMAGENES.....	10
INDICE DE ECUACIONES.....	12
INDICE DE TABLAS.....	14
RESUMEN EJECUTIVO.....	15
ABSTRACT.....	17
CAPITULO 1: PRESENTACIÓN DEL TEMA.....	19
1.1. PRESENTACIÓN DEL TEMA.....	19
1.2. OBJETIVOS.....	23
1.2.1. OBJETIVOS GENERALES.....	23
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
1.3. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO.....	24
1.4. ALCANCE DEL ESTUDIO.....	26
CAPITULO 2: ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGIA DE LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DE MINERALES SULFURADOS.....	27
2.1. DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN.....	27
2.2. TECNOLOGÍA ACTUAL DE LIXIVIACIÓN DE SULFUROS – BIOLIXIVIACIÓN.....	29
2.3. OTRAS TECNOLOGÍAS DE LIXIVIACIÓN DE SULFUROS – LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN.....	39
CAPITULO 3: FUNDAMENTACIÓN TEORICA DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE.....	48
CAPITULO 4: PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	56
4.1. VARIABLES DEL SISTEMA.....	56

4.2. EQUIPOS OPERACIONALES, MATERIALES Y EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL.....	57
4.2.1. EQUIPOS OPERACIONALES.....	57
4.2.2. MATERIALES.....	58
4.2.3. EQUIPOS DE PROTECCIÓN PERSONAL.....	59
4.3. ARREGLO EXPERIMENTAL.....	60
4.4. PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	65
4.5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	69
4.5.1. GENERACIÓN DE MUESTRAS.....	69
4.5.2. PRUEBA DE DENSIDAD REAL.....	70
4.5.3. PRUEBA ISO-PH.....	70
4.5.4. PRUEBA DE CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN.....	71
4.5.5. PRUEBA DE TOSTACIÓN.....	72
4.5.6. PRUEBA DE IRRADIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADO.....	73
4.6. PREPARACIÓN Y ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	74
CAPITULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	81
5.1. DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DEL CONCENTRADO DE COBRE.....	82
5.2. CONSUMO DE AGENTES LIXIVIANTES EN EL CONCENTRADO DE COBRE.....	83
5.3. GRADO PORCENTUAL DE RECUPERACIÓN DE ELEMENTOS Y MINERALES EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADO DE COBRE EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.....	85
5.3.1. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 2.....	85
5.3.2. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 4.....	87
5.3.3. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 6.....	89
5.3.4. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 8.....	91
5.3.5. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 10.....	93
5.3.6. RECUPERACIÓN METALÚRGICA PARA LA PRUEBA 12.....	95
5.4. CLASIFICACIÓN DE ESPONTANEIDAD DE LOS DIFERENTES MINERALES EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.....	97
5.4.1. COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA CALCOPIRITA.....	98
5.4.2. COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA CALCOSINA.....	100
5.4.3. COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA ENARGITA.....	102

5.4.4.	COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA BORNITA.	104
5.4.5.	COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA COVELINA.	106
5.5.	DISTRIBUCIÓN DEL ARSÉNICO Y EL SILICIO COMO IMPUREZAS EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.	107
5.6.	EFFECTO DEL POTENCIAL DEL ELECTROLITO EN LA RECUPERACIÓN DE COBRE. 110	
5.7.	EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN SOLAR COMO SOLUCIÓN A PROBLEMAS OPERACIONALES EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.	113
5.8.	EFFECTO DE LA TOSTACIÓN CALCIO-FERRÍTICA COMO SOLUCIÓN A PROBLEMAS OPERACIONALES EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.	116
5.8.1.	TOSTACIÓN CALCIO-FERRÍTICA.	116
5.8.2.	CONSUMO DE ÁCIDO, RECUPERACIÓN METALÚRGICA Y POTENCIAL DEL ELECTROLITO PARA LA PRUEBA 24	119
CAPITULO 6: ANALISIS Y DISCUSIÓN.		124
6.1.	CINÉTICA DE OXIDACIÓN EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE (TIEMPO DE RESIDENCIA).	124
6.2.	CAUSA DE LAS BAJAS RECUPERACIONES METALÚRGICAS EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS SULFURADOS DE COBRE Y SU POSIBLE SOLUCIÓN.	126
6.3.	DETERMINACIÓN DEL MEJOR REACTIVO LIXIVIANTE EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADOS.	131
6.4.	ARSÉNICO Y SILICIO, REACTIVOS LIXIVIANTE SECUNDARIOS EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADOS.	135
6.5.	EFFECTO DEL AGUA DE MAR EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADOS.	139
6.6.	TOSTACIÓN, UNA BUENA SOLUCIÓN PARA LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.	142
6.7.	EVALUACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE ELECTRO-OBTENCIÓN, POR EL CUAL SE RECUPERA EL COBRE A PARTIR DE LOS ELECTROLITOS OBTENIDOS EN LA LIXIVIACIÓN. 144	
6.8.	VALIDACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.	147

CAPITULO 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS
POSTERIORES..... 148

 7.1. CONCLUSIONES..... 148

 7.2. RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS POSTERIORES..... 152

CAPITULO 8: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y ANEXOS..... 153

ÍNDICE DE GRÁFICOS.

GRÁFICO 1: CONSUMO DE H ⁺ (KG) PARA LAS PRUEBAS 1, 3, 5, 7, 9 Y 11 DE ISO-PH83	
GRÁFICO 2: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 2.....	85
GRÁFICO 3: % RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 4	87
GRÁFICO 4: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 6.....	89
GRÁFICO 5: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 8.....	91
GRÁFICO 6: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 10.....	93
GRÁFICO 7: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 12.....	95
GRÁFICO 8: ΔG DE LA CALCOPIRITA EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12.....	98
GRÁFICO 9: ΔG DE LA CALCOSINA EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12	100
GRÁFICO 10: ΔG DE LA ENARGITA EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12.....	102
GRÁFICO 11: ΔG DE LA BORNITA EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12.....	104
GRÁFICO 12: ΔG DE LA COVELINA EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12	106
GRÁFICO 13: DISTRIBUCIÓN MÁSCICA DEL ARSÉNICO EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12	108
GRÁFICO 14: DISTRIBUCIÓN MÁSCICA DEL SILICIO EN LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12	109
GRÁFICO 15: EFECTO DEL POTENCIAL EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS CON ÁCIDO SULFÚRICO MÁS AGUA DESTILADA	111
GRÁFICO 16: EFECTO DEL POTENCIAL EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS CON ÁCIDO SULFÚRICO MÁS AGUA DE MAR.....	112
GRÁFICO 17: RECUPERACIÓN METALÚRGICA EN LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADO IRRADIADO	115
GRÁFICO 18: VARIACIÓN MINERALÓGICA DEL CONCENTRADO INICIAL POR EFECTO DE LA TOSTACIÓN CALCIO-FERRÍTICA	118
GRÁFICO 19: CONSUMO DE H ⁺ (KG) EN LAS PRUEBAS 1 Y 23 DE ISO-PH	120
GRÁFICO 20: % DE RECUPERACIÓN V/S TIEMPO PARA LA PRUEBA 24.....	121
GRÁFICO 21: EFECTO DEL POTENCIAL EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE Y CALCINA DE TOSTACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO MÁS AGUA DESTILADA	123
GRÁFICO 22: VALIDACIÓN EN CORRELACIÓN DE DATOS.....	147

ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURA 1: MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN (ORREGO ALFARO, 2016)	28
FIGURA 2: ESQUEMA DE LA ESTRUCTURA CELULAR DE UNA BACTERIA DE TIPO THIOBACILLUS (DOMIC MIHOVILOVIC, 2001).....	30
FIGURA 3: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS CUATRO FASES DE UN CICLO DE EXISTENCIA DE UNA COLONIA DE BACTERIAS (DOMIC MIHOVILOVIC, 2001)	32
FIGURA 4: SISTEMA DE LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN CONTINUO EN COCORRIENTE (CÁCERES ARENAS, 2016)	41
FIGURA 5: EQUIPOS DE LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN MECÁNICA Y NEUMÁTICA (CÁCERES ARENAS, 2016)	42
FIGURA 6: AUTOCLAVE PARA LA LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN A PRESIÓN Y TEMPERATURA (ORREGO ALFARO, 2016)	43
FIGURA 7: ESQUEMA DE UN ESPESADOR (CÁCERES ARENAS, 2016)	46
FIGURA 8: CIRCUITO DE DECANTACIÓN EN CONTRACORRIENTE (CÁCERES ARENAS, 2016).....	47
FIGURA 9: REACTOR POR AGITACIÓN.	49
FIGURA 10: DISTINTOS NIVELES DE ENERGÍA QUE HAY QUE APORTAR PARA DISOLVER UN SÓLIDO AB Y PASARLO A SOLUCIÓN: $A+(AC) + B-(AC)$ (DOMIC MIHOVILOVIC, 2001)	53
FIGURA 11: DIAGRAMA EH/PH PARA EL SISTEMA CU-FE-S-H ₂ O A 2988,15 K EN LA QUE SE MUESTRA LAS FASES ESTABLES DE LOS SULFUROS DE COBRE	55
FIGURA 12: DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DEL CONCENTRADO DE COBRE SULFURADO INICIAL	82
FIGURA 13: DETERMINACIÓN DEL CONTROL QUÍMICO Y DIFUSIONAL A PARTIR DE LAS CURVAS DE RECUPERACIÓN (ARENAS F, 1985)	127
FIGURA 14: DIAGRAMA POTENCIAL - PH PARA EL ESTADO DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA AZUFRE – AGUA (POURBAIX , 1974).....	130

ÍNDICE DE IMÁGENES.

IMAGEN 1: PREPARACIÓN DE UNA PILA DE LIXIVIACIÓN DINÁMICA EN LA MINERA LA CASCADA	33
IMAGEN 2: MINA LO AGUIRRE DE LA SOCIEDAD MINERA PUDAHUEL, SANTIAGO, REGIÓN METROPOLITANA, CHILE.....	35
IMAGEN 3: EX MINA DE MANTOS BLANCOS DE ANGLOAMERICAN CHILE, ANTOFAGASTA, SEGUNDA REGIÓN, CHILE.....	36
IMAGEN 4: OPERACIONES DE BIOLIXIVIACIÓN EN PILAS DE BIOSIGNA EN LA DIVISIÓN RADOMIRO TOMIC DE CODELCO, CALAMA, SEGUNDA REGIÓN, CHILE (BIOSIGMA, S.F.)	37
IMAGEN 5: BIOLIXIVIACIÓN EN BOTADEROS DE LA PLANTA LIX II UBICADA EN LA DIVISIÓN LOS BRONCES DE ANGLOAMERICAN SUR, SANTIAGO, REGIÓN METROPOLITANA, CHILE.....	38
IMAGEN 6: BIOLIXIVIACIÓN EN BOTADEROS UBICADO EN LA MINA DE BINGHAM CANYON DE UTAH COPPER, UTAH, ESTADOS UNIDOS	39
IMAGEN 7: PROYECTO DE LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE POR AGITACIÓN PLCC DE ECOMETALES LIMITED EN FORMATO DIGITAL (EcoMETALES LIMITED, 2015).....	44
IMAGEN 8: PLANTA DE BIOLIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN MEDIANTE EL PROCESO BIOX DE LA EMPRESA BACOX, TASMANIA, AUSTRALIA	45
IMAGEN 9: FILTRO DE PRENSA AUTOMÁTICO, MARCA TECITEC	47
IMAGEN 10: EXPERIENCIA DE GENERACIÓN DE MUESTRAS.....	60
IMAGEN 11: PICNÓMETRO EN PRUEBA DE DENSIDAD REAL.....	61
IMAGEN 12: PRUEBA DE ISO-PH	62
IMAGEN 13: PRUEBA DE CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN	63
IMAGEN 14: PRUEBA DE TOSTACIÓN.....	64
IMAGEN 15: ELECTROLITOS GENERADOS EN DISTINTAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN. PRUEBA 4 (SUPERIOR IZQUIERDA), PRUEBAS 6 Y 10 (INFERIOR IZQUIERDA), PRUEBA 34 (DERECHA).....	81

IMAGEN 16: EFECTO DEL ARRASTRE DE REACTIVOS DE FLOTACIÓN EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE.....	113
IMAGEN 17: EVOLUCIÓN DE LA TOSTACIÓN CALCIO-FERRÍTICA	116
IMAGEN 18: LIXIVIACIÓN DE LA CALCINA DE TOSTACIÓN.....	119

ÍNDICE DE ECUACIONES.

ECUACIÓN 2: ECUACIÓN DE CONSERVACIÓN DE MATERIA APLICADA A ESTE REACTOR POR AGITACIÓN (REKLAITIS & SCHNEIDER, 1986).....	49
ECUACIÓN 3: ECUACIÓN DE CONSERVACIÓN DE ENERGÍA APLICADA A ESTE REACTOR POR AGITACIÓN (REKLAITIS & SCHNEIDER, 1986).....	51
ECUACIÓN 4: REACCIÓN GENERAL DE DISOLUCIÓN DE UNA MOLÉCULA SOLIDA	52
ECUACIÓN 5: SUMATORIA DE ENTALPIAS DE HIDRATACIÓN	52
ECUACIÓN 6: SUMATORIA DE ENTALPIA DE DISOLUCIÓN	52
ECUACIÓN 7: ENERGÍA LIBRE DE DISOLUCIÓN (GASKELL, 2008)	53
ECUACIÓN 8: CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA REACCIÓN (K _P).....	53
ECUACIÓN 9: SOLUBILIDAD DE UNA REACCIÓN	54
ECUACIÓN 10: ECUACIÓN DE NERTST (LEVINE, 2009).....	54
ECUACIÓN 11: POTENCIAL DE LA REACCIÓN ELECTROQUÍMICA (LEVINE, 2009).	54
ECUACIÓN 12: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 2	86
ECUACIÓN 13: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 4	88
ECUACIÓN 14: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 6	90
ECUACIÓN 15: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 8	92
ECUACIÓN 16: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 10	94
ECUACIÓN 17: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 12	96
ECUACIÓN 18: REACCIÓN GENERAL DE LA CALCOPIRITA	98
ECUACIÓN 19: REACCIÓN UNITARIA PRINCIPAL DE LA CALCOPIRITA	99
ECUACIÓN 20: REACCIÓN GENERAL DE LA CALCOSINA	100
ECUACIÓN 21: REACCIÓN UNITARIA PRINCIPAL DE LA CALCOSINA.....	101
ECUACIÓN 22: REACCIÓN GENERAL DE LA ENARGITA	102
ECUACIÓN 23: REACCIÓN UNITARIA PRINCIPAL DE LA ENARGITA	103
ECUACIÓN 24: REACCIÓN GENERAL DE LA BORNITA.....	104
ECUACIÓN 25: REACCIÓN UNITARIA PRINCIPAL DE LA BORNITA	105
ECUACIÓN 26: REACCIÓN GENERAL DE LA COVELINA	106
ECUACIÓN 27: REACCIÓN UNITARIA PRINCIPAL DE LA COVELINA.....	107
ECUACIÓN 28: REACCIÓN GENERAL DE LIXIVIACIÓN PARA LA PRUEBA 24	122

ECUACIÓN 29: OPERACIÓN MATEMÁTICA QUE DEFINE EL TIEMPO ÓPTIMO DE LIXIVIACIÓN.....	124
ECUACIÓN 30: REACCIÓN DEL AZUFRE PARA FORMAR ÁCIDO SULFÚRICO.....	131
ECUACIÓN 31: REACCIÓN DEL ÓXIDO DE AZUFRE II PARA FORMAR ÁCIDO SULFÚRICO	133
ECUACIÓN 32: REACCIÓN DE CLORURO DE COBRE II CON ÁCIDO SULFÚRICO	133
ECUACIÓN 33: REACCIÓN DE NITRATO DE COBRE II CON ÁCIDO SULFÚRICO	133
ECUACIÓN 34: COMPONENTE DE TENSIÓN DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA (ARENAS F, 1985)	144

ÍNDICE DE TABLAS.

TABLA 1: VARIABLES FIJAS EN LAS PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN.....	56
TABLA 2: PRUEBAS EXPERIMENTALES DE LIXIVIACIÓN REALIZADAS	65
TABLA 3: PRUEBAS EXPERIMENTALES DE APOYO	66
TABLA 4: COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CONCENTRADO DE COBRE SULFURADO INICIAL	67
TABLA 5: COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL CONCENTRADO DE COBRE SULFURADO INICIAL	68
TABLA 6: ANÁLISIS QUÍMICOS DE ELECTROLITOS	74
TABLA 7: ANÁLISIS MINERALÓGICOS DE RIPIOS DE LIXIVIACIÓN.....	78
TABLA 8: TIEMPO DE RESIDENCIA Y PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN ÓPTIMO PARA LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10 Y 12.....	125
TABLA 9: RAZÓN DE NECESIDAD DE H Y O PARA LA DISOLUCIÓN DE LOS MINERALES DE COBRE SULFURADO	128
TABLA 10: RENDIMIENTO DEL OXÍGENO UTILIZADO EN LA LIXIVIACIÓN	130
TABLA 11: REACCIONES DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE CON EL TETRAOXOARSÉNICO (V)	135
TABLA 12: REACCIONES DE DISOLUCIÓN PARA EL META ARSENIATO DE COBRE (I) Y META ARSENIATO DE HIERRO (III).....	136
TABLA 13: EFECTO REAL DEL ARSÉNICO EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADOS	136
TABLA 14: REACCIONES DEL SILICIO EN LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE	137
TABLA 15: REACCIONES DEL SILICATO DE HIERRO (II) CON EL ÁCIDO SULFÚRICO, CLORHÍDRICO Y NÍTRICO	138
TABLA 16: EFECTO REAL DEL SILICIO EN LA LIXIVIACIÓN DE CONCENTRADOS DE COBRE SULFURADOS	138
TABLA 17: ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ESTÁNDAR PARA LAS PRUEBAS 2, 6, 8 Y 12	139
TABLA 18: RESULTADOS EXPERIMENTALES A BASE DE LA ECUACIÓN ""	140
TABLA 19: RECUPERACIÓN DE HIERRO Y RAZÓN $Cu_{(AC)} : Fe_{(AC)}$ PARA LAS PRUEBAS 2, 4, 6, 8, 10, 12 Y 24.....	146

RESUMEN EJECUTIVO

La lixiviación es una etapa tradicional e indispensable en el proceso productivo de cobre metálico a partir de minerales oxidados y sulfurados, sin embargo, la cantidad de óxidos es cada vez menor y tenderá a desaparecer en los próximos diez años; por otra parte, el tratamiento de los sulfuros por vía pirometalúrgica tradicional constantemente tiene costos operacionales más altos, y las normas ambientales son cada vez más estrictas respecto de las emisiones de gases fugitivos e impurezas, lo que ha motivado el desarrollo de técnicas que permiten aprovechar la capacidad ociosa generada en el tratamiento hidrometalúrgico, y así desarrollar procesos continuos, a menor costos y más sostenibles.

Es así como un grupo de estudiantes y académicos de la Universidad de Santiago de Chile, del cual formé parte, está investigando y desarrollando un nuevo proceso de lixiviación continua de concentrados sulfurados de cobre. En este estudio se investigó, mediante pruebas experimentales a escala laboratorio, el consumo de diferentes reactivos lixiviantes de tipo ácido, la distribución másica del cobre y sus impurezas (Fe, As, Si y S), se realizó además un análisis termodinámico y cinético, junto con las posibles soluciones a problemáticas operacionales surgidas durante el estudio; estas pruebas se llevaron a cabo con una temperatura de 293,15 K, presión atmosférica, razón solido:liquido de 0,081, velocidad de agitación de 125,66 (rad/s) y pH de 1 para la pulpa, aunque variándolo en algunas pruebas experimentales y el D80 para el concentrado de 95 (μm).

La oxidación de los minerales sulfurados de cobre resultó ser gobernada por un control de tipo difusional, en donde, una parte del azufre resultante bloquea la capa límite de la partícula, impidiendo la difusión del reactivo lixiviante hacia la superficie del mineral, como resultado, las recuperaciones metalúrgicas óptimas fueron en promedio de 14,61% a los 918 (s). Además, en el proceso, se observó una alta dependencia del ácido y del oxígeno, de este último, solo reaccionó en promedio el 0,05% del estequiométrico. Adicionalmente, la problemática

difusional se solucionaría aumentando la cantidad de oxígeno en el sistema, debido a que el azufre que rodea a las partículas del mineral reaccionaría para formar ácido sulfúrico.

Los resultados concernientes al comportamiento de los reactivos lixiviantes indicaron que el mejor agente es el ácido sulfúrico, puesto que tiene la más alta recuperación metalúrgica, de 17,47% a los 1.100 (s), además posee la más baja tasa de consumo de protones, vale decir, que de cada 6,77 moles de protones agregados, 1 (mol) va destinado a disolver 1 (mol) cobre de los minerales sulfurados; igualmente, considerando que la calcopirita es el mineral de mayor abundancia en este concentrado de cobre, el ácido sulfúrico es el que mejor lo disuelve. Finalmente, de todos los compuestos moleculares estudiados, los formados con sulfato prevalecen sobre los otros en su estabilidad.

Durante la lixiviación, el arsénico y el silicio forman, reversiblemente, ácido tetraoxoarsénico (V) (H_3AsO_4) y ácido trioxosilícico (IV) (H_2SiO_3), respectivamente, los cuales tienen la capacidad de disolver todos los minerales sulfurados de cobre detectados, siendo responsables, en conjunto, del 3,825% del total de cobre recuperado en promedio. Por otra parte, el agua de mar cumple la función de mejorar el potencial de lixiviación, beneficiando a los minerales cuyas valencias para el cobre son de +1.

Los reactivos de flotación arrastrados por el concentrado tienden a aumentar su tensión superficial durante la lixiviación, es más, gracias a los gases generados, los hace difícilmente coalescentes, por lo cual, se catalogaron como un problema a solucionar; por su parte, la tostación de concentrados de cobre logró eliminarlos por completo. Por otro lado, la lixiviación de la calcina logró una recuperación de 98,36% como consecuencia de transformar los minerales sulfurados a óxido de cobre (II).

Los resultados del estudio señalan una variedad de líneas investigativas, con el fin de desarrollar una novedosa tecnología de producción de cobre metálico a partir de minerales sulfurados, como remplazo de aquellas tradicionales existentes en la actualidad.

ABSTRACT

Leaching is an essential and traditional stage in the productive process of metallic copper from oxidized and sulfidized minerals, however, there is fewer and fewer amount of oxides that will tend to disappear within the next ten years; on the other hand, the treating of sulphides by traditional pyrometallurgy usually has higher operative costs, and the environmental regulations are increasingly strict with respect to fugitive emissions of gases and pollutants, which has motivated the development of techniques that allow to take advantage of the idle capacity generated during the hydrometallurgical treating, so then developing continuous processes, at lower costs and more sustainable.

That's why a group of students and academics of Universidad de Santiago de Chile, which I was part of, is investigating and developing a new continuous leaching process of copper sulphides. This group investigated, by experimental proofs at laboratory scale, the consumption of different acid type leaching reagents, mass distribution of copper and its impurities (Fe, As, Si and S), also it was performed a kinetic and thermodynamical analysis, together with possible solutions to operative problems arisen during this study; all these proofs were performed at a temperature of 293.15 K, atmospheric pressure, solid:liquid ratio of 0.081, stirring speed of 125.66 (rad/s) and pH equivalent to 1 for the pulp, although being modified during some experimental proofs, and D80 for the concentrate of 95 (μm).

Copper oxidation resulted being governed by a diffusion type control, where, a part of resultant sulphur blocks the boundary layer of the particle, preventing the diffusion of the leaching reactive to the particle surface, as result, optimal metallurgical recoveries were 14.61% at 918 (s). In addition, during the process, a high dependency between acid and oxygen was observed, on regard the last one, only reacted an average of 0.05% of stoichiometric amount. What's more, the problem of diffusion would be solved just by increasing the system oxygen

quantity, due to the sulphur surrounding mineral particle, would react to form sulfuric acid.

Results concerning to the behaviour of the leaching reagents indicated that sulfuric acid is the best, due to it has the higher metallurgical recovery, of 17.47% at 1100 (s), additionally has the lower proton consumption ratio, this is, every 6.77 mol of protons added, 1 mol is for dissolving 1 mol of copper from the sulfidized minerals, also, considering chalcopyrite is the most abundant mineral in this copper concentrate, sulfuric acid is the one that better dissolves it. Finally, out of all the studied molecular compounds, sulphates prevail over the others in stability.

During leaching, arsenic and silicon form, in a reversible way, arsenic acid (H_3AsO_4) and orthosilicic acid (H_2SiO_3), which have the capability to dissolve all the detected sulfidized copper minerals, being together responsible for an average 3.825% of the recovered copper. On the other hand, sea water has the role of improving the leaching potential, benefitting minerals whose copper valences are +1.

Flotation reagents still present on the concentrate, lead to an increase of surface tension during leaching, moreover, it becomes hardly coalescent due to the generated gases, so it has been catalogued as a problem to solve; for its part, roasting of copper concentrates succeeded in eliminating the completely. Furthermore, leaching of calcine achieved a recovery of 98.36% as consequence of transforming sulfidized minerals to copper oxide (II)

The results of this study point out a wide range of investigation lines, with the aim of the development a new production technology of metallic copper from sulfidized minerals, as replacement of those traditional existing nowadays.

CAPÍTULO 1: PRESENTACIÓN DEL TEMA

1.1. Presentación del tema

La palabra lixiviación viene del latín: “*Lixivia, -ae*” sustantivo femenino que significa *legía*. Se denomina lixiviación, a un proceso hidrometalúrgico mediante el cual se provoca una disolución total o parcial de un sólido, con el objeto de recuperar alguna especie metálica contenida en él (Orrego Alfaro, 2016) a partir de la difusión desde la fase sólida a la fase líquida, esta última compuesta mayoritariamente por un ácido o base más agua, típicamente llamada solución lixivante. Debido a su importancia en la producción de metales a partir de minerales, esta etapa ha sido considerada como una operación unitaria, preponderante en el negocio minero.

El comienzo del uso de la lixiviación es variado, pero se tienen indicios que en minas de Hungría reciclaban las soluciones que llevaban cobre, desde pilas de mineral de baja ley, a mediados del siglo XVI (Hiskey, 1985), aunque la primera operación registrada de cobre a gran escala mediante la lixiviación fue en Rio Tinto, España, aproximadamente en 1742 (Taylor & Whelan, 1942).

Durante el comienzo del siglo XX, se han usado técnicas de lixiviación por agitación, para minerales de altas leyes de cobre oxidado, aprovechando las técnicas industriales de molienda, desarrolladas para el proceso de flotación. De forma análoga, durante la primera mitad de ese mismo siglo, y para leyes más bajas, que no permitían la molienda por su alto costo productivo, se optó por el uso de grandes bateas de concreto revestido con bitumen, dotadas de un fondo filtrante, donde se cargaba el mineral chancado y se inundaba con las soluciones ácidas. Este proceso fue ocupado por grandes operaciones mineras, tales como Chuquicamata y Mantos Blancos (Dominic, 2012).

El masivo desarrollo industrial a comienzo del siglo XX de los plásticos, en laminas y tuberías, conllevó a que se pudo eliminar las paredes contenedoras de

dichas bateas, y surgieron los primeros intentos de hacer lixiviación en pilas, además, dando oportunidad a la lixiviación de botaderos, mineral antiguamente descartados por su baja ley de cobre oxidado, donde se destaca la operación Jackling en Bingham Canyon en la parte occidental de Estados Unidos (Ministerio de Energía y Minas, 2009).

El gran desafío de estas nuevas tecnológicas es mantener una buena permeabilidad en el lecho de mineral cargado, por consiguiente, esto limita al tamaño de la alimentación, a una granulometría bastante gruesa, lo cual deriva a un bajas recuperaciones, como también, un gran porcentaje de canalización para las soluciones percolantes, es por esto, que estos procesos estuvieron destinados exclusivamente a minerales de muy bajas leyes en minerales oxidados de cobre,(...) destacando así a la mina de Cerro Verde, en Perú, que partió en 1974, con limitados rendimientos (Dominic, 2012).

En 1975, se concedió a *Holmes and Narver*, de Estados Unidos, la patente del sistema denominado “lixiviación TL” (*thin layer = capas delgadas*), que proponía realizar un chancado fino, menor a ½", pero, antes de formar las pilas, el mineral se debía acondicionar con ácido concentrado y agua. Esto limitaba a la pila, el cual no debía sobrepasar el metro de altura, ya que así se evitaba la impermeabilización del lecho, causados por los finos producidos en la etapa de chancado, además, daba la posibilidad de cuadrar los balances de ácidos del sistema, ya que, de lo contrario, se llenarían literalmente de ácido. Sin embargo, un complemento exitoso se produjo en la Sociedad Minera Pudahuel, Chile, entre 1976 y 1978, en donde se desarrolló y perfeccionó las técnicas de aglomeración, mediante el agregado de un ácido previo a la mena, provocando así la formación de un “*aglomerado o glomero*”, con características físicas suficientemente firmes para mantenerse estables durante el periodo de carguío de las pilas, como también, en su posterior regado, siendo esto concebido por un equipo llamado “*aglomerador*”, siendo esto un tambor rotatorio, prácticamente horizontal, con la capacidad de distribuir uniformemente la dosis de ácido y agua sobre la mena.

Esta técnica, se popularizó a inicios de los años 90, como consecuencia del aumento en el precio del cobre.

Por otra parte, la industria minera, a medida que se agota, avanza cada vez más en la profundidad, haciendo minas de rajo abierto más grandes, o más bien, convirtiéndose en subterráneas, por lo demás, las minas que ya eran subterráneas cada vez tienen que buscar el mineral a latitudes más recónditas. Con esto, en los últimos años, la industria no ha incorporado a sus bases de recursos, nuevos yacimientos lixiviables. Esto queda avalado, debido a que, entre los años 2009 y 2012, la producción de cátodos electro-obtenidos fue de 2 millones de toneladas, por su parte, entre el año 2013 y 2014 se obtuvo alrededor de 1,9 millones y 1,8 millones respectivamente, siendo este último, solo el 32% de la participación productiva de cobre fino total del país. A raíz de esto, se espera para el año 2026, que disminuya esta participación a un 12%, equivalente a 0,74 millones de toneladas de cobre fino al año. (Programa Nacional de Minería Alta Ley, 2016).

Por otra parte, el precio del cobre, desde el año 2011 hasta el año 2016, ha experimentado una caída en el precio nominal anual, desde US\$3,99 por libra a US\$2,21 respectivamente (Cochilco, 2017). Igualmente, los costos operacionales en el área de fundición, han aumentado en un 16%, entre los años 2014 y 2015 (Cochilco, 2016), siendo para el último un costo promedio de 73 (US\$/TMS) sobre la tecnología Flash y de Baño (Cochilco, 2015). Si se considera que minerales sulfurados de cobre son tratados mediante esta vía, vale decir, el 68% de la producción de cobre fino nacional, sería un caso alarmante. Estas alzas, son como consecuencia de la nueva norma de fundiciones del cobre, impuesta por el Ministerio de Medio Ambiente.

De igual forma, las proyecciones en el precio del cobre para los años 2017-2018 son bastantes esperanzadores, indicando un alza promedio de un 19,7%, traducido en US\$0,35 por libra de cobre (Cantalops, 2017).

En otro orden de ideas, cabe señalar, que la lixiviación de minerales sulfurados de cobre se ha investigado desde ya un par de décadas, destacando así en

primera instancia a la lixiviación bacteriana, por el cual, se utilizan microorganismos adaptados a vivir en condiciones extremas, llamados *Mesófilos* y *Termófilos* (Biosigma S.A, s.f.), destacando así a la empresa de Biosigma S.A, un conjunto entre Codelco y JX Nippon Mining and Metals Corp, que desde hace un par de años, han realizado numerosos trabajos al respecto, pero todavía no alcanzado grandes niveles de industrialización.

De igual forma, la empresa filial de Codelco, EcoMetales Limited está desarrollando un proyecto de lixiviación de concentrados de cobre llamado PLCC para las Divisiones de Codelco en el norte Chileno, por el cual, considera el uso de la tecnología de autoclave, Ellos prometen producir 60 mil toneladas de cobre fino en forma de solución rica, además, formar un residuo arsenical estable con un 99,3% de recuperación, con el fin de aprovechar la capacidad ociosa de las plantas de SX y EW (EcoMetales Limited, 2015).

También han existido investigaciones a nivel de laboratorio, destacando en primer lugar, la lixiviación de la calcopirita en medios clorurados, obteniéndose recuperaciones por sobre el 90% en soluciones de pH 2.5 y potenciales de lixiviación entre los 540 y 630 [mV] (SHE) a tiempos sobre los 50 días (Ibáñez & Velásquez, 2013). Asimismo, también se ha estudiado la lixiviación de la calcopirita a 70°C promovida por el ion férrico como agente oxidante y posible catalizador, bajo distintas presiones parciales de oxígeno, tales como 0% de O₂, 20% de O₂ y 100% de O₂ alcanzando recuperaciones metalúrgicas entre 0,55% y 4,9% (Gonzalez Aravena, 2010).

Para hacer frente a estas problemáticas, se ha volcado la mirada hacia la investigación y el desarrollo de nuevos procesos, que apuntan a la creación de tecnologías de lixiviación de minerales sulfurados de cobre, buscando ser una vía competitiva en la producción de cobre catódico electro-obtenido, como también, ayudar a solucionar deficiencias en el desarrollo de I+D de la lixiviación de concentrados de cobre, a fin de encontrar una nueva y promisoría alternativa dentro de la metalurgia extractiva del cobre.

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivos Generales.

- Estudiar la lixiviación de concentrados de cobre sulfurado proveniente de la Compañía Minera San Gerónimo, por medio de la agitación, en un ambiente ácido, sobre un reactor discontinuo a escala de laboratorio.
- Investigar la influencia de variados parámetros sobre la lixiviación de concentrado de cobre sulfurado, mediante la agitación en pruebas experimentales a escala de laboratorio.
- Determinar posibles soluciones a problemáticas científicas y operacionales, enfrentadas en el transcurso del estudio, para luego, evaluar sus resultados, con el fin entregar realizables líneas de investigaciones futuras.
- Evaluar las diferentes opciones de electro-obtención de cobre sobre los electrolitos obtenidos de la lixiviación de concentrados de cobre.

1.2.2. Objetivos Específicos.

- Determinar parámetros termodinámicos, electroquímicos y de balance másico, para las fases generadas en la etapa de lixiviación de concentrado de cobre sulfurado, en relación con las condiciones operacionales de un reactor discontinuo de lixiviación a escala de laboratorio, tales como:
 - Consumo de ácido total.
 - Consumo de ácido para minerales tipo ganga.
 - Recuperaciones metalúrgicas.
 - Tiempo de lixiviación óptimo.
 - Potenciales de lixiviación óptimos.
 - Verificación termodinámica.

- Tipo de solución lixiviante óptima.
 - Balance másico.
-
- Determinar el control químico y cinético, de la lixiviación de concentrados de cobre sulfurado en un reactor por agitación.

1.3. Justificación del trabajo.

En el presente, las principales compañías mineras están cada vez aumentando la profundidad de sus yacimientos, a causa del agotamiento de minerales superficiales, tanto para minas de rajo abierto, como subterráneas, lo que implica que no se han incorporado como nuevos recursos minerales de cobre oxidado y/o cobre mixto. Este hecho está teniendo consecuencias adversas para la rama de la hidrometalurgia del cobre, destinándolo en el futuro a una participación menor en el mercado cuprífero. A este ritmo, se espera, que caería la participación nacional esperada para el año 2026, en la producción total de cobre fino, por la vía hidrometalúrgica, en 1 millón de toneladas, con respecto a la producido en el año 2014 (Programa Nacional de Minería Alta Ley, 2016). Esto supone, que la tendencia actual de producción de cobre, en Chile, solo se basaría a partir de minerales sulfurados primarios y secundarios, lo que implica mayor participación en el mercado para la tecnología de conminución, flotación, fundición y electro-refinación.

Durante el año 2015, la industria minera chilena sufrió la caída en la venta de sus principales productos, vale decir, el cobre, molibdeno, oro y plata, aunque, se disminuyó también, los precios de algunos de sus principales insumos (...) esto sobrellevo en mayor medida a que el coste operacional promedio de la industria minera del cobre chileno disminuyera en un 4,4%, respecto al año 2014. Esto último, no fue así para las fundiciones, cuyos costos operacionales aumentaron en un 16%, entre el año 2014 y 2015 (Cochilco, 2016), siendo una de las causas, la nueva norma de emisiones para las fundiciones chilenas, impuesta por el

Ministerio de Medio Ambiente. Esta norma, está enfocada en la captación y fijación del SO₂ en un 95%, por otra parte, también se ha estimado pertinente establecer un valor de 1 [mg/Nm³] para la emisión de As de las fuentes existentes (Minería Chilena, 2013). Asimismo, existe la tendencia de disminución en las leyes de cobre, en los concentrados, provocando así un aumento de azufre, lo cual, implica dificultades en el cumplimiento de la norma anteriormente señalada, como también, hacer más complicada la preparación de los concentrados que se alimentan hacia las naves de fundición, debido a que, existe un aumento en la razón S/Cu, lo cual implica, dificultades en los balances térmicos en las fundiciones y generación de capacidad ociosa. Desde la instauración de la ONU tras la Segunda Guerra Mundial, el mundo está promoviendo el cuidado del medio ambiente, cabe solo destacar que desde la Cumbre de la Tierra en Estocolmo del año 1972, se ha establecido una conciencia colectiva referente a ese aspecto (Robles Gonzalez, 2016), siendo la minería un foco tensional en este aspecto, desde ya un par de décadas, es por esto que existe una búsqueda constante de una minería sustentable, desde un punto de vista ambiental, económico y social.

En la búsqueda de encontrar un equilibrio, y solucionar los hechos anteriormente señalados, existen diferentes líneas de desarrollo, siendo una de estas la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados. Es así, que también existen investigadores que están dando origen a plantas pilotos de electro-obtención mediante membranas de intercambio iónico, cuyo potencial es tal, que ayudaría de forma absoluta a la investigación central de esta memoria, destacándose en esto el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, comandado por el Dr. Gerardo Cifuentes.

Dentro de este marco, resulta indispensable continuar con la investigación de la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados, propuesta mediante el estudio desde un punto de vista termodinámico, cinético, electroquímico y de balance másico.

1.4. Alcance del estudio.

El presente trabajo permitirá determinar parámetros termodinámicos, electroquímicos, cinéticos y de balance másico sobre la lixiviación por agitación de concentrados de cobre, en un proceso discontinuo, mediante un estudio experimental, a escala de laboratorio, que considere las variables más importantes del proceso de la lixiviación.

Se pretende que los modelos y resultados obtenidos sean una referencia inicial para futuras investigaciones sobre dicha tecnología, y que, además, entreguen nueva y valiosa información, sobre el adecuado control de la planta piloto que se construye hoy en día en los laboratorios del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Universidad de Santiago de Chile, cuya finalidad es una eventual planta industrial de lixiviación de concentrados de cobre.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DE MINERALES SULFURADOS

2.1. Descripción general del proceso de lixiviación.

La lixiviación es una operación unitaria fundamental de la hidrometalurgia y su objetivo es disolver en forma parcial o total un sólido con el fin de recuperar especies metálicas contenidas en él, en forma de sales solubles en medios acuosos, llamado *solución rica* o *PLS (Pregnant Leaching Solution)*, gracias al actuar de un agente comúnmente nombrado solución lixivante. Existen una gran variedad de reacciones químicas y electroquímicas en el proceso de lixiviación, destacándolas en los siguientes grupos, aunque serán explicadas con mayor profundidad en el capítulo 3 (Schulz , 2017).

- Disolución de sales.
- Disolución ácida.
- Disolución alcalina.
- Intercambio básico.
- Disolución con formación de iones complejos.
- Disolución con oxidación.
- Disolución con reducción.

En general, la práctica industrial de la lixiviación presenta diferentes sistemas de operación que se seleccionan de acuerdo con factores técnicos y económicos en relación con el análisis del proyecto, algunos de los cuales son (Cáceres Arenas, 2016):

- Ley de la especie de interés a recuperar.
- Reservas de mineral.
- Caracterización mineralógica y geológica.
- Comportamiento metalúrgico.
- Capacidad de procesamiento.

- Tipo de procesamiento general.
- Costos de operación y de capital.
- Rentabilidad económica.

Actualmente, el mineral proveniente de la operación minera cuprífera chilena contiene mayoritariamente cobre, hierro y calcio, en forma de óxidos, carbonatos, nitratos, sulfuros primarios, entre otros, en diferentes cantidades porcentuales. Presentan, además, cantidades menores de otros metales como impurezas, que por razones termodinámicas y cinéticas pueden no disolverse. Es por esto, por lo que existen diferentes métodos de lixiviación, cada uno con diferentes características, cualidades y propiedades, en relación con los factores señalados anteriormente, con el fin de realizar de forma eficiente y eficaz la lixiviación de el o los metales deseados (Ver Figura 1).

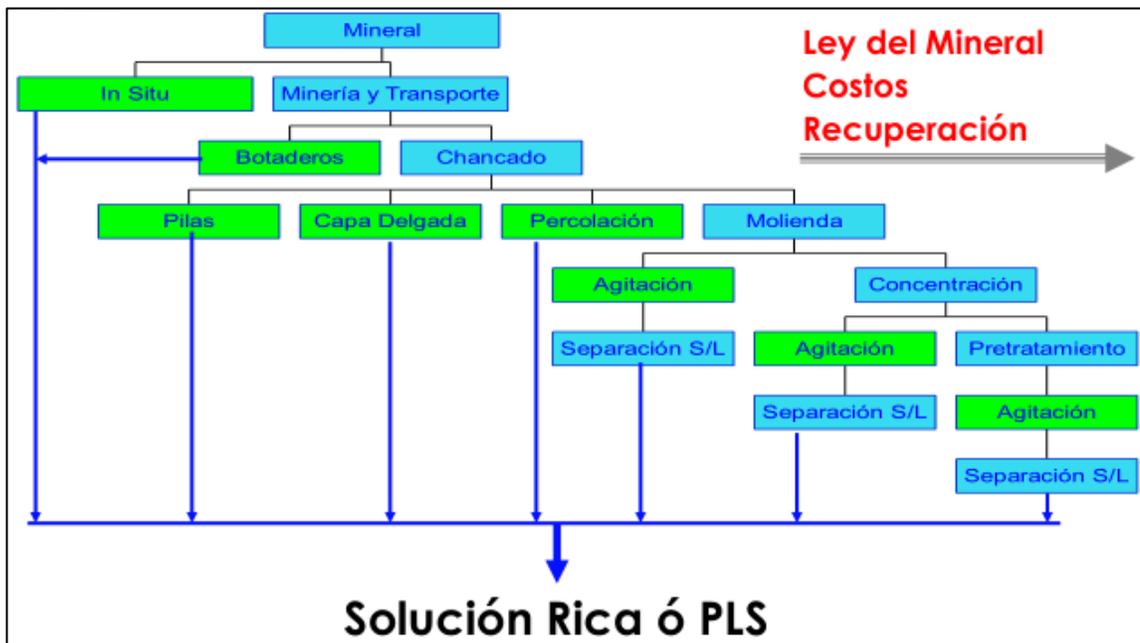


Figura 1: Métodos de lixiviación (Orrego Alfaro, 2016)

Este proceso es también considerado por su facilidad de ejecutar y su menor daño al medio ambiente, ya que no se produce contaminación gaseosa en grandes magnitudes, comparándolo con las operaciones, tales como las Pirometalúrgicas y Electrometalúrgicas. Sus principales inconvenientes son su

alta acidez de trabajo, efluentes tóxicos, baja eficiencia causada por las temperaturas de operación, mayoritariamente a 25°C (Cáceres Arenas, 2016).

2.2. Tecnología actual de lixiviación de sulfuros – Biolixiviación.

La lixiviación bacteriana o biolixiviación de minerales sulfurados envuelve el uso de microorganismos con un tamaño del orden de 1 (μm) que ayudan en la extracción del metal de valor. Un hito en la historia cuprífera se comenzó a gestar en 1947, con el descubrimiento de un microorganismo, el de género *Thiobacillus*, presente en las aguas de drenaje de una mina de carbón española donde se oxidaba fierro y azufre. La disolución de metales por la acción de bacterias desde minerales escasamente solubles puede ocurrir directamente por el metabolismo propio del microorganismo o indirectamente, realizado por un producto que influye en su metabolismo.

En general, la extracción de metales desde minerales refractarios a partir de una lixiviación convencional ha sido alcanzada principalmente a través del uso de la oxidación de sulfuros a partir de microorganismos. Destacando en primer lugar a los de tipo *Mesófilos* del género *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* y *Leptospirillum Ferrooxidans*, siendo estas las usadas comúnmente en los procesos industriales. Sin embargo, también se han usado otras cepas bacterianas, tales como los *Termófilos Moderados* y *Externos* del género *Sulfobacillus*, *Sulfobacillus Acidanus*, *Metalodpageray*, *Sulfurococcus*, entre otras. Estas son recogidas desde vertientes de aguas termales sulfuradas, teniendo una temperatura óptima entre los 333,15 a 353,15 grados kelvin.

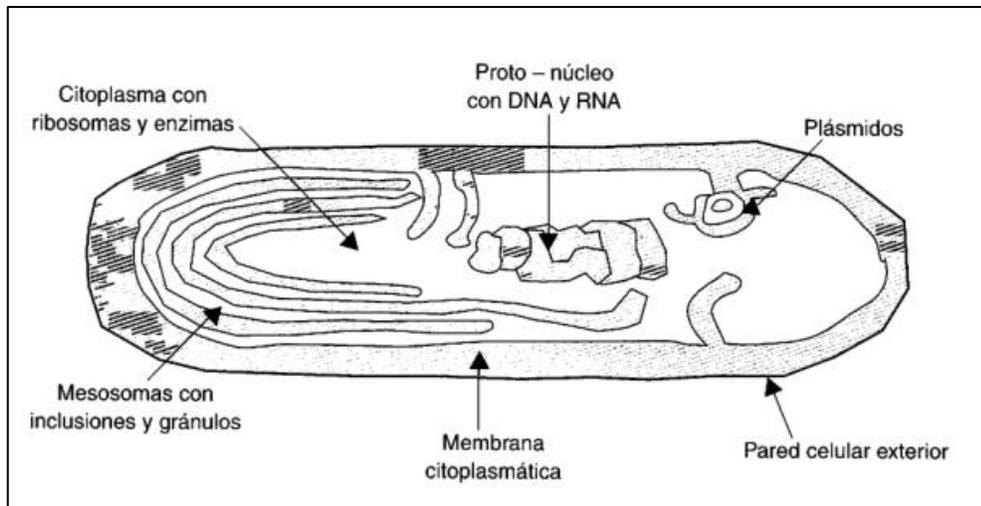


Figura 2: Esquema de la estructura celular de una bacteria de tipo *Thiobacillus* (Domic Mihovilovic, 2001)

Las bacterias, en general, pueden clasificarse según el modo de nutrirse, siendo estas:

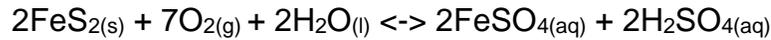
- *Autotrificas*: Son aquellas capaces de sintetizar todos sus nutrientes, como proteínas, lípidos y carbohidratos, a partir del dióxido de carbono CO_2 .
- *Heterotróficas*: Son aquellas que requieren de carbohidratos como la glucosa para formar sus propios nutrientes.
- *Mixotróficas*: Son aquellas que tienen la habilidad de formar sus propios nutrientes, a partir del dióxido de carbono y carbohidratos.

Por otra parte, también se pueden clasificar según su modo de respirar, encontrándose:

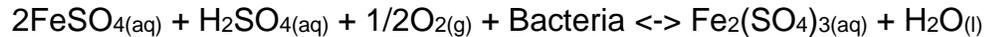
- *Anaeróbicas*: Son aquellas que requieren de oxígeno para su respiración.
- *Anaeróbicas*: Pertenecen a las que se desarrollan en medios exentos de oxígeno.
- *Facultativas*: Corresponden a los que tienen la habilidad de poder desarrollarse en cualquier medio señalado anteriormente.

La actividad catalizadora de las bacterias en la disolución de minerales sulfurados es prácticamente similar para todas sus variedades. En primer lugar, la pirita (FeS_2) es lentamente lixiviada químicamente por la presencia de oxígeno y agua,

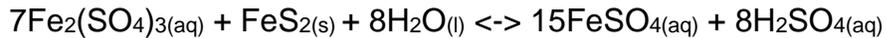
para formar así sulfato ferroso (FeSO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Ehrlich & Brierley, 1990).



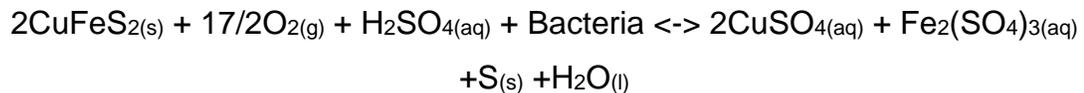
Luego, el sulfato ferroso es oxidado a sulfato férrico a causa de las bacterias mesófilas, oxígeno y ácido sulfúrico (Ehrlich & Brierley, 1990).



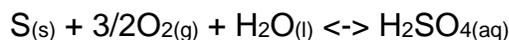
Este último compuesto tiene la función de lixiviar a la pirita (FeS_2) y calcosina (Cu_2S), formando sulfato cúprico (CuSO_4), sulfato ferroso (FeSO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y azufre elemental (Colmer, Temple, & Hinkle, 1950).



Desde otra perspectiva, la disolución de la calcopirita (CuFeS_2) en medios ácidos se caracteriza por formar una película superficial fuertemente pasiva, pero con un uso intermedio de bacterias termófilas y con un potencial elevado proveniente de la solución lixivante, esta capa se tiende a romper, conllevando así a mejores rendimientos en la lixiviación (Muñoz, y otros, 1995).



El sulfato ferroso producido por la lixiviación de la calcosina (Cu_2S) y pirita (FeS_2) es re-oxidado por las bacterias mesófilas junto con el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y oxígeno, para volver a formar sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Desde otro ángulo, el azufre elemental formado durante la lixiviación de la calcosina y calcopirita es oxidado por las bacterias en presencia de oxígeno y agua, formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), regulado así el pH de los electrolitos (Ehrlich & Brierley, 1990).



El periodo inicial del crecimiento de las bacterias es llamado “*etapa de acostumbramiento*” o “*lag time*”, donde se caracteriza la poca actividad

bacteriana, cuantificado por la poca solubilización de los elementos anteriormente señalados, debido a que la bacteria está en un proceso de desarrollo celular para el nivel requerido para su mantenimiento y posterior reproducción (Jergensen , 1999).

La segunda fase se conoce como “*etapa de crecimiento*”, en la que las bacterias se multiplican exponencialmente por división celular binaria. Esta etapa se caracteriza por una importante característica, que es particular de cada especie y que las hace diferentes entre sí, que es el “*periodo de duplicación*” y corresponde al tiempo que demora en duplicarse la población bacteriana bajo ciertas condiciones estandarizadas (Jergensen , 1999).

La tercera fase corresponde a la limitación de la velocidad de solubilización de los elementos deseados y del crecimiento de la población bacteriana, debido al repentino agotamiento de uno de los nutrientes esenciales y se le denomina como “*etapa estacionaria*”. Por último, la cuarta fase comienza a disminuir la población de bacterias viables para la biolixiviación y se entra de lleno a un decaimiento de la actividad medible, motivo por el cual esta etapa se cómo como “*fase de muerte*” (Jergensen , 1999).

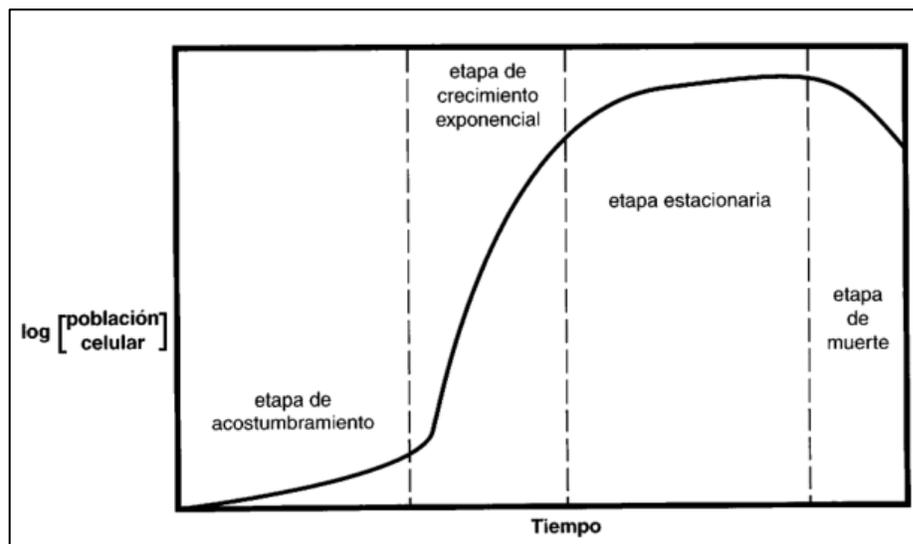


Figura 3: Representación esquemática de las cuatro fases de un ciclo de existencia de una colonia de bacterias (Domic Mihovilovic, 2001)

Finalmente, las principales aplicaciones industriales de la biolixiviación se dan en procesos de lixiviación en pilas dinámicas y estáticas, como también en botaderos.



Imagen 1: Preparación de una pila de lixiviación dinámica en la Minera La Cascada

La lixiviación en pilas, por su parte se realiza directamente sobre minerales chancados, representadas por las operaciones de tipo *Thin Layer Bacterial* (Ver Imagen 1).

La aplicación de este tipo de operación se originó en la Sociedad Minera Pudahuel Ltda (SMP) en la operación de Lo Aguirre (Ver Imagen 2) como consecuencia de estudios previos y continuos que se realizaron en los laboratorios y plantas pilotos por SMP a través de su Gerencia de Investigación Desarrollo (GID). Esta compañía minera principalmente estaba compuesta por minerales oxidados de cobre, llegando a tener en los primeros tres años de operación leyes de cobre oxidado cercanos al 2%, mientras que el rango de cobre sulfurado estaba entre el 0,3% a 0,55%, formado principalmente por calcosina (Cu_2S) y bornita (Cu_5FeS_4). Estos últimos, en un comienzo eran lixiviados químicamente por el contenido de ion férrico en las soluciones de PLS, formando como ripio covelina (CuS) e idaíta (Cu_3FeS_4), además, se tenían recuperaciones

metalúrgicas del cobre provenientes de estos minerales en un orden del 35% aproximadamente (Dominic Mihovilovic, 1986). El problema con estos minerales sulfurados era que se reducía el ion férrico presente en la solución a ion ferroso en el momento de la lixiviación química y este último no tenía capacidad de volver a oxidarse y formar nuevamente ion férrico, por lo cual, este fue el centro de atención de investigación durante aquel tiempo, ya que a medida que se avanzaba la explotación del mineral, las recuperaciones metalúrgicas de la lixiviación primaria comenzaban a disminuir y por consiguiente la lixiviación secundaria empezó a tener un rol más importante en la producción de cobre, por ende, se emprendió a la búsqueda de nuevas formas de lixiviación para maximizar las recuperaciones metalúrgicas del cobre, a costa de necesitar más tiempos de lixiviación sobre estos minerales sulfurados (Burgen, 1985).

La medida por parte de SMP para enfrentar esta problemática fue la biolixiviación de los ripios del proceso primario mediante bacterias que existen en el propio yacimiento, tales como el *Thiobacillus Thiooxidans*, *Thiobacillus Ferroxidans* y *Leptospirillum Ferrooxidans*, permitiendo aumentar las recuperaciones metalúrgicas al orden del 80%, respecto al cobre total contenido inicialmente, este aumento se debió principalmente por la disolución de la covelina y de los óxidos residuales. Por otra parte, se comprendió en los inicios de esta medida que el constante movimiento de los ripios al término del ciclo de lixiviación primaria afectaba a la permeabilidad tanto líquida como gaseosa del aglomerado, perjudicando en algunos casos a las recuperaciones, es por eso, por lo que se recomendó eliminar completamente el manejo intermedio del mineral (carguío y transporte de ripios de lixiviación) (Montealegre, y otros, 1995), por consiguiente, la biolixiviación de los ripios pasaron a ser de pilas estáticas, con tal de beneficiar a este proceso que duro hasta el año 2000, con el cierre de las operaciones en la Mina Lo Aguirre.



Imagen 2: Mina Lo Aguirre de la Sociedad Minera Pudahuel, Santiago, Región Metropolitana, Chile

Por lo anterior, es importante mencionar que el desarrollo tecnológico del *Thin Layer* usado por esta compañía y el accionar de la aglomeración y curado del mineral, logro una acción catalítica al proceso de biolixiviación, de ahí que para estos minerales sulfurados se hable del proceso *Thin Layer Bacterial (TLB)*.

Esta tecnología fue de tal éxito que desde que se aplicó por la SMP fue trascendiendo a otras compañías cupríferas en Chile, destacando así a la Minera Quebrada Blanca de Teck Chile, Cerro Colorado y Spence de BHP Billiton, Planta Biocobre de Pucobre, Iván-Zar de Mining Atlas, Mantos Blancos durante la administración de Anglo-American (Ver Imagen 3), Mantos Cooper (ex Mantos Blancos), Minera Michilla de Antofagasta Minerals y prácticamente todas las divisiones de CODELCO (Domic Mihovilovic, 2001).



Imagen 3: Ex Mina de Mantos Blancos de Angloamerican Chile, Antofagasta, Segunda Región, Chile

En la actualidad la biolixiviación ha dado la oportunidad de desarrollar empresas proveedoras de bacterias, con tal de seguir maximizando las recuperaciones metalúrgicas, se destaca así a la empresa BioSigma S.A (Ver Imagen 4), un *joint adventure* entre CODELCO y JX Nippon Mining & Metals. Su propósito es el servicio tecnológico que permite la producción de bacterias *Termófilas* para la inoculación de estas en pilas y botaderos a partir de las soluciones lixiviantes, con el fin de facilitar la biooxidación férrica a través de estos microorganismos especializados (Biosigma, s.f.).



Imagen 4: Operaciones de biolixiviación en pilas de BioSigna en la División Radomiro Tomic de CODELCO, Calama, Segunda Región, Chile (Biosigma, s.f.)

Por otra parte, la biolixiviación en botaderos o *Dump Bio-Leaching* se da por el bajo valor económico unitario intrínseco de los minerales tratados y su escaso control del proceso, debido a la espontaneidad de generar bacterias, tales como las *Thiobacillus Ferrooxidans*, *Thiobacillus Thiooxidans* y *Leptospirillum Ferrooxidans*, es por esto por lo que se trata sobre minerales de cobre marginales (Murr, 1980). En Chile esta práctica es llevada a cabo por diferentes compañías mineras, causado por imposiciones del Ministerio del Medio Ambiente a tratar aguas que drenan por estos botaderos y que por la lixiviación espontánea arrastran cobre solubilizado.



Imagen 5: Biolixiviación en botaderos de la Planta LIX II ubicada en la División Los Bronces de Angloamerican Sur, Santiago, Región Metropolitana, Chile

Se distingue las operaciones realizadas por la empresa Anglo-American Chile en su División Los Bronces (Ver Imagen 5), que desde los años 80, cuando la compañía era todavía propiedad de Exxon Mobil trataba las aguas provenientes de los distintos botaderos que componen la mina, en ese entonces conocida como Disputada de Las Condes en dos plantas de cátodos, llamadas LIX I y LIX II, actualmente solo operando esta última (AngloAmerican Chile, División Los Bronces, 2017). Además, desde comienzos del siglo XX, la Minera Quebrada Blanca de Teck Chile también se encuentra realizando esta práctica (Canello & Schnell, 1995).



Imagen 6: Biolixiviación en botaderos ubicado en la Mina de Bingham Canyon de Utah Copper, Utah, Estados Unidos

2.3. Otras tecnologías de lixiviación de sulfuros – Lixiviación por agitación.

La lixiviación por agitación es un método utilizado principalmente para minerales oxidados de cobre solubles cuyas leyes sean las más altas, puesto que los costos de inversión y operación son elevados (Arenas F, 1985), aunque, también se está introduciendo paulatinamente para minerales sulfurados de cobre que cumplan las mismas condiciones que la mena anteriormente señalada. Para que esta metodología funcione, el proceso de conminución de la mena debe generar una alta cantidad de finos, con el fin de maximizar la liberación del valor metálico contenido en la mena, con el fin de exponerlo de mejor manera a la solución lixivante.

El resultado de esta metodología es obtener una mayor recuperación metalúrgica, entre un 75 a un 90%, con un menor tiempo de tratamiento, a costa de un mayor costo operacional a diferencia de otras técnicas de lixiviación

(Cáceres Arenas, 2016). Esta técnica también se utiliza para lixiviar calcinas de tostación provenientes de concentrados de cobre, minerales de oro, relaves de flotación y minerales de cobalto (Domic Mihovilovic, 2001).

Una particularidad de este sistema de lixiviación reside en que es muy importante el uso adecuado de los diversos factores aceleradores de la cinética, ya que tiende a favorecer a una mayor producción en menor tiempo, siendo ellos los siguientes:

- Una agitación intensa producida por los diferentes tipos de turbinas y sistemas *air lift*, tanto para la forma mecánica como para la de aire, respectivamente, además favorece a mantener los sólidos en suspensión y que no decanten (Cáceres Arenas, 2016).
- La temperatura y presión de los gases, debido a que tiende a lograr una lixiviación más rápida y eficiente causada por la mayor transferencia de calor y reactividad del agente lixivante sobre la superficie del mineral, lo que implica menor tiempo en tener la energía de activación necesaria para la ocurrencia de las diferentes reacciones de la lixiviación. Pero estas variables intensivas no deben ser lo suficientemente alta, debido a que ocasionaría ebullición del agua contenida en el electrolito (Domic Mihovilovic, 2001).
- El uso de reactivos exóticos y oxidantes altamente agresivos (Domic Mihovilovic, 2001).
- El empleo de materiales de construcción de alta resistencia, como son los reactores de acero con titanio/niobio, revestidos en cerámicas especiales o ladrillos antiácidos. Aunque para la lixiviación de óxidos de cobre de alta ley el material mayormente utilizado y preferido es la madera (Domic Mihovilovic, 2001).
- El tamaño granulométrico debe no contener un exceso de gruesos, preferentemente menores a 2 milímetros, ya que además de la cinética de lixiviación produce problemas en la agitación, tales como embancamiento y proveas de la potencia del agitador (Cáceres Arenas, 2016).

Por lo demás, este tipo de lixiviación puede realizarse mediante un sistema *batch*, *continua a contracorriente* o *continua en cocorriente* (Ver Figura 4) (Cáceres Arenas, 2016). Por lo general, la forma más utilizada es la última, debido a que, si se aplicase el segundo sistema, se vería en la obligación de separar el ripio con el electrolito al finalizar cada etapa de lixiviación, lo que conllevaría a una pérdida de tiempo operacional en solo efectuar esa maniobra.

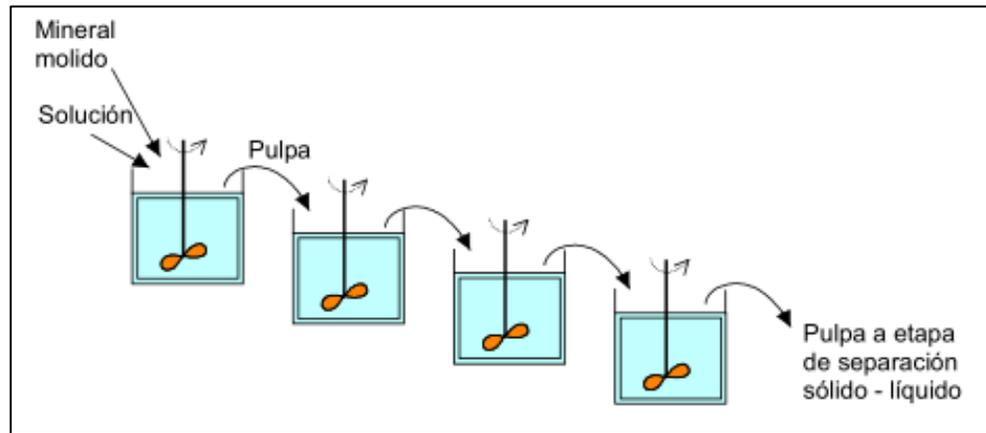


Figura 4: Sistema de lixiviación por agitación continuo en cocorriente (Cáceres Arenas, 2016)

Esta lixiviación se realiza generalmente en un sistema de batería de agitadores, pudiendo ser accionados por medios mecánicos, a través de un motor eléctrico que hace girar un vástago, compuesto en su extremo inferior de un alabe, o bien por el accionamiento de aire, estos últimos usando un sistema de *air lift* en equipos llamados reactores *Pachucas* (Ver Figura 5).

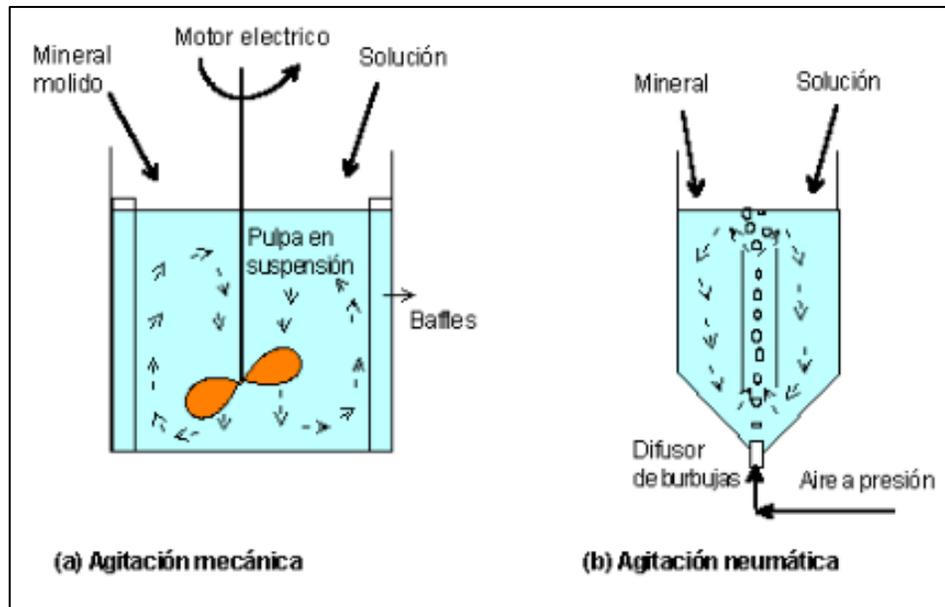


Figura 5: Equipos de lixiviación por agitación mecánica y neumática (Cáceres Arenas, 2016)

Industrialmente la lixiviación por agitación por accionamiento mecánico comenzó a ser utilizada a fines de los años 60' e inicios de los 70' del siglo pasado para la producción de cemento de cobre a partir de chatarra de hierro, destacándose así las plantas de Carolina en Michilla, Ojancos en Copiapó, ENAMI-Taltal, ENAMI-Vallenar y Mantos Blancos. Esta última sobre especies mineralógicas oxidadas de cobre contenidas en los relaves producidos en los circuitos de flotación como un complemento al conjunto de circuitos principales de lixiviación en bateas (González, 2000). Igualmente, en *Olympic Dam*, localizado en Australia, se procesan por este tipo de lixiviación concentrados y relaves de cobre y uranio a 333,15 kelvin en 12 horas, utilizando clorato de sodio como oxidante. (Domic Mihovilovic, 2001)

Por otra parte, la lixiviación por agitación mediante reactores *Pachucas* a nivel industrial se efectúa mayoritariamente sobre relaves de flotación, destacando así a la mina de Nchanga en Zambia y en la ya no operativa mina El Indio de Barrick Gold en Chile.

La lixiviación a presión es un desarrollo tecnológico compuesto por el accionamiento mecánico y neumático en equipos conocidos como *autoclaves*

(Ver Figura 6). Estos son diseñados para soportar altas presiones y temperaturas internas. El funcionamiento de este equipo está conformado por varios comportamientos, cada reactor está provisto de un agitador, siendo la pulpa inyectada a presión por medio de toberas, junto con el vapor para proporcionar temperaturas hasta que las propias reacciones exotérmicas de la lixiviación generen la suficiente energía para mantener el calor del sistema, siendo lo más frecuente tener que enfriarlo a través de serpientes *ad-hoc* (Ruiz, 2013).

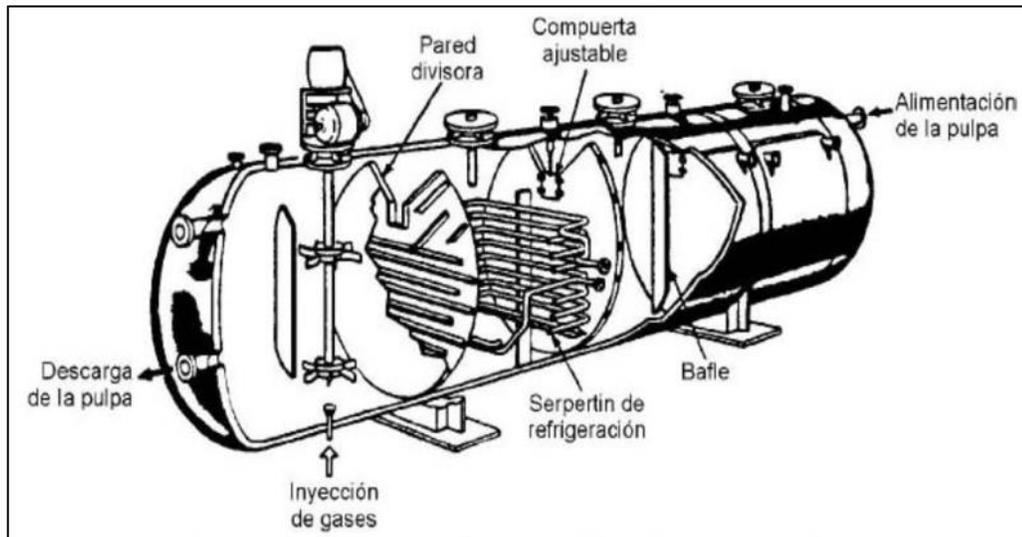


Figura 6: Autoclave para la lixiviación por agitación a presión y temperatura (Orrego Alfaro, 2016)

Los autoclaves pueden ser verticales de una etapa u horizontales de comportamiento múltiple, siendo estos últimos los usados para la lixiviación de minerales sulfurados y refractarios de cobre. Estos equipos generalmente son fabricados exteriormente de acero, por otra parte, los revestimientos internos son de gomas, ladrillos antiácidos, cerámicas, acero inoxidable o en ciertas oportunidades de titanio. La selección del material de construcción depende principalmente de la presión y temperatura de operación, como también de la agresividad del medio de lixiviación (Araya, Ramirez, Tapia, & Pizarro).

En la industria el uso de los autoclaves es frecuentemente para tratamientos de concentrados refractarios, tales como los de piritas auríferas y las de calcopiritas, que requieren temperaturas y presiones de oxígeno superiores a las del ambiente

para lograr la lixiviación. Remarcando al proyecto PLCC desarrollado por *Ecometales Limited* (Ver Imagen 7), donde considera el uso de esta tecnología, cuya inversión se estima de 324 millones de dólares y tendrá la capacidad de producir 60 mil toneladas de cobre fino al año en forma de cátodos, con una recuperación metalúrgica por sobre el 99,3%, estando desde Octubre del 2016 en proceso de autorización ambiental, de lo cual se espera su entrada en operación para el proyecto Mina Subterránea de la División Codelco Chuquicamata para el año 2019 (Ecometales Limited, 2015).

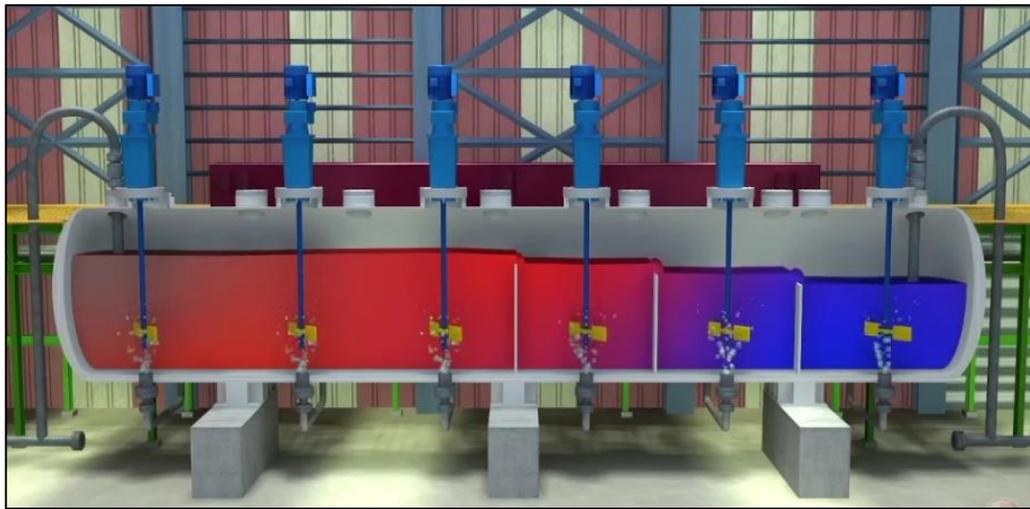


Imagen 7: Proyecto de lixiviación de concentrados de cobre por agitación PLCC de Ecometales Limited en formato digital (EcoMetales Limited, 2015)

En otro orden de cosas, los primeros bio-reactores agitados usados comercialmente han sido destinados para la oxidación de concentrados de piritas auríferas, en las que el oro se encuentra ocluido al interior de este mineral y es necesario la biolixiviación de la pirita mediante bacterias mesófilas como termófilas con tal de liberar el oro. De igual forma, por ejemplo, ha sido posible plantear la disolución de otras especies minerales, totalmente refractarias, mediante las bacterias mesófilas convencionales. Es el caso de los concentrados de calcopirita (CuFeS_2), lo mismo ocurre para concentrados de enargita (Cu_3AsS_4) y de arsenopirita (FeAsS) que han constituido siempre un problema para los procesos convencionales de fusión por los altos contenidos de arsénico

que se alcanza en algunos de ellos, lo que produce serios problemas de control ambiental (Rawlings, 1997).

En la actualidad existen al menos dos tecnologías competitivas y comercialmente exitosa en la operación de numerosas plantas de bio-reactores agitados para lixiviación de concentrados de minerales sulfurados. Una de ellas, que usa bacterias moderadamente termófilas, ha sido desarrollada en Australia y es conocida con el nombre de *Proceso BacTech*. La segunda tecnología, en cambio, que usa una combinación de bacterias mesófilas, se desarrolló en Sudáfrica, recibiendo el nombre de *Proceso BIOX*, aunque es también conocida por el nombre de la compañía que la puso en práctica, *Grencor* (Holmes & Smith, 1995). Actualmente, esta última tecnología es también comercializada, pero su aplicación es enfocada mayormente para recuperar cobre, con el nombre de *Proceso BioCOP* por BHP Billiton.



Imagen 8: Planta de biolixiviación por agitación mediante el Proceso BIOX de la empresa Bacox, Tasmania, Australia

En base a este conocimiento de partida, BHP Billiton logro establecer un acuerdo comercial de desarrollo tecnológico conjunto con CODELCO en el año 2000, nombrado *Alliance Copper Limited*, para el pilotaje y eventual operación de una planta de biolixiviación por agitación utilizando soluciones lixiviantes compuesto

por sales de amonio, fosfato y potasio para la generación de bacterias mesófilas sobre concentrados de enargita provenientes del proyecto de Mansa Mina, cercana a la Mina de Chuquicamata, con el objetivo inicial de producir 20.000 toneladas de cobre catódico al año, finalmente este *joint adventure* se concretó a nivel industrial en mayo de 2002, cuando se inició la construcción de la primera planta prototipo comercial, a partir de noviembre del 2003, la planta inicio el envío de soluciones enriquecidas a través de una cañería de 11 kilómetros a los pozos de la planta de óxidos de Chuquicamata (Portal Minero, 2006).

Este método, al producir una pulpa compuestas de pequeñas partículas solidad en suspensión genera la necesidad de realizar una separación solido-líquido, con el objetivo de recuperar todos los sólidos de la solución y enviarlos al tranque de relaves o a una próxima etapa de tratamiento, ya que puede afectar de manera significativa a las siguientes etapas de los procesos extractivos del metal deseado. Por lo anterior, existen dos métodos de separación solido-líquido, el espesamiento y la filtración.

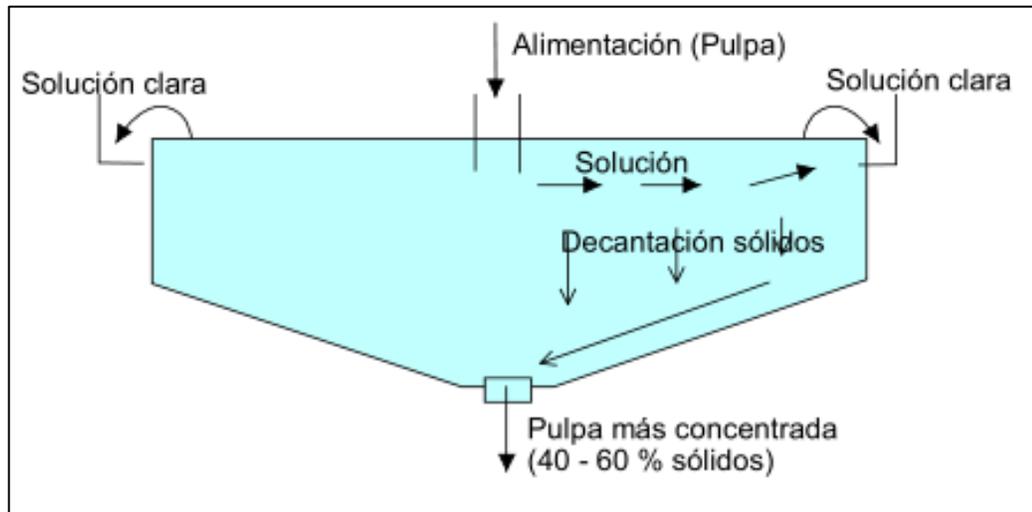


Figura 7: Esquema de un espesador (Cáceres Arenas, 2016)

El primero es un conjunto de espesadores (Ver Figura 7) que efectúan la separación de fases por decantación en un estanque cónico de gran tamaño, alcanzando una efectividad entre un 40 a un 50 por ciento (Cáceres Arenas, 2016). En contraste, los filtros (Ver Imagen 9) permiten recuperar una cantidad

adicional de líquido, al orden de un 60% aproximadamente, además, pueden ser de vacío en forma de tambor, disco u horizontal, como también a presión, en forma de prensa, stellar o de arena.



Imagen 9: Filtro de prensa automático, marca Tecitec

El producto sólido de la etapa anterior por lo general viene impregnado con una cierta cantidad de electrolito, por lo cual es imperativo recuperarlo, es por eso por lo que se necesita de otra etapa de tratamiento, conocida como lavado, siendo esta realizada en una batería de espesadores, de los cuales el agua de lavado y la pulpa fluyen en contracorriente. A estas operaciones de lavados de sólidos se les denomina por lo común “*Etapas DCC*”, que significa *Decantación en Contracorriente* (Ver Figura 8).

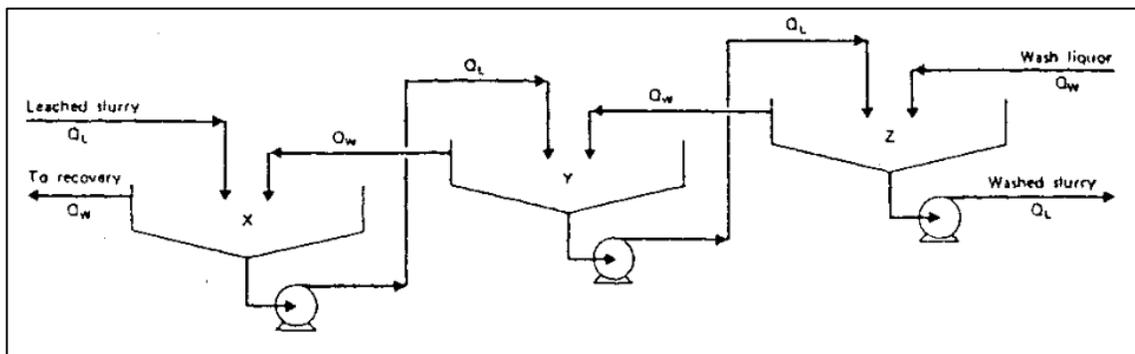


Figura 8: Circuito de decantación en contracorriente (Cáceres Arenas, 2016)

CAPÍTULO 3: FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

3.1. Balances de materia y energía aplicados a reactores químicos.

3.1.1. Modelos de reactores de mezcla perfecta.

Para llevar a cabo reacciones químicas, existen dos modelos de contacto ideales: mezcla perfecta y flujo en pistón. Los reactores reales siempre deben modelizarse en base a ambos modelos ideales. Existen dos formas genéricas diferentes de operación con reactores perfectamente agitados: en discontinuo, donde las condiciones son estacionarias, y en continuo, donde las condiciones suelen ser estacionarias (Callejas, Garcia, De Lucas, Prats, & Rodríguez, 1999): En este tipo de modelo de contacto de mezcla perfecta debe tenerse en cuenta algo muy importante: en todo instante, las características físicas y químicas del contenido del reactor son idénticas u homogéneas en todos sus puntos y en el caso de un reactor continuo, la corriente de salida del reactor perfectamente agitado tiene exactamente, en cada instante las mismas características físicas y químicas que las del interior del reactor en ese mismo instante (Felder & Rousseau, 2003).

3.1.1.1. Modelo del reactor perfectamente agitado discontinuo isotérmico.

En este caso de un recipiente perfectamente agitado de volumen V donde se lleva a cabo una reacción química que, como ejemplo, se va a suponer de carácter irreversible: $A \rightarrow P$, y de ecuación cinética de primer orden $r=K \cdot C_A$. Se trata de la siguiente Figura “”:

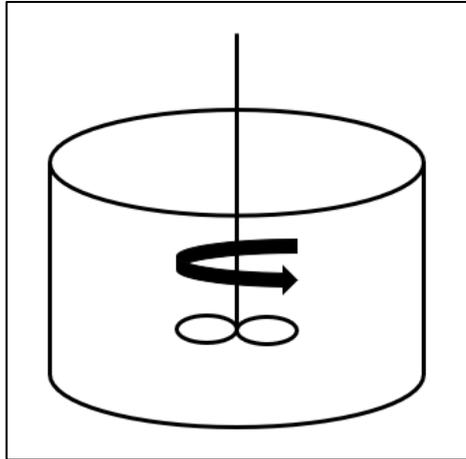


Figura 9: Reactor por agitación.

Donde,

V = Volumen del reactor (m^3).

C_{AO} = Concentración inicial del reactante (M).

C_A = Concentración del reactante en el instante t (M).

T = Temperatura constante del reactor (K).

ΔH_r = Entalpia de reacción (J).

ρ_{cte} = Densidad constante (Kg/m^3).

$C_{p(cte)}$ = Capacidad calorífica constante (J/K).

t = Tiempo de reacción (s).

En relación con el balance de materia global (Kg/s) en el reactor, queda definido en la Ecuación “”.

Ecuación 1: Ecuación de conservación de materia aplicada a este reactor por agitación (Reklaitis & Schneider, 1986)

$$\frac{dn}{dt} = 0 \rightarrow n = V * \rho = cte$$

Este balance indica que la masa del sistema permanece constante, por lo tanto, si la densidad se supone constante, también lo será el volumen del reactor. Por otra parte, para un balance de materia A (mol/s), teniendo en cuenta que no hay entradas ni salidas y que el coeficiente estequiométrico es $\nu_A = -1$, se cumple que:

$$\frac{dn}{dt} = 0 - 0 + Ra$$

Dado que:

$$Ra = \sum_{i=1}^R \nu_{ij} R_i \rightarrow \frac{dn_a}{dt} = -R$$

Pero $n_a = C_A * V$ y como se trata de un sistema perfectamente agitado: $R = r * V = k * C_A * V$, por lo tanto, sustituyendo en la ecuación anterior y teniendo en cuenta que el volumen es constante, se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{dn_a}{dt} = -R \rightarrow \frac{d(CA * V)}{dt} &= -k * CA * V \rightarrow V * \frac{dCA}{dt} = -k * CA * V \rightarrow \frac{dCA}{dt} \\ &= -k * CA \end{aligned}$$

La integración de esta ecuación diferencial de variables separables permitirá determinar cómo varía la concentración del reactante con el tiempo:

$$\frac{dCA}{dt} = -k * CA \rightarrow \frac{dCA}{CA} = -k * dt \rightarrow \int_{CA0}^{CA} \frac{dCA}{CA} = - \int_0^t k * dt$$

Dado que el coeficiente de velocidad o coeficiente cinético no varía con el tiempo porque el sistema es isotérmico, entonces se cumple que la variación de concentración del reactante con el tiempo sigue una trayectoria exponencial decreciente cuya ecuación es:

$$\begin{aligned} \int_{CA0}^{CA} \frac{dCA}{CA} &= - \int_0^t k * dt \\ \rightarrow \int_{CA0}^{CA} \frac{dCA}{CA} &= -k * \int_0^t dt \rightarrow \ln \frac{CA}{CA0} = -k * t \rightarrow CA = CA0 * e^{-k*t} \end{aligned}$$

Operando de manera análoga, puede deducirse que cuando la ecuación cinética es de orden "n" de carácter irreversible: $r = k * C_A^n$, a modo de ejemplo, si es de segundo orden sería $r = k * C_A^2$, entonces la variación de concentración del reactante con el tiempo tiene una expresión matemática del tipo:

$$\frac{1}{CA} - \frac{1}{CA0} = k * t \rightarrow CA = \frac{CA0}{1 + CA0 * k * t}$$

En otro orden de ideas, en relación con el balance de energía (J/s) en el reactor isotérmico empleado, dado que no hay entradas ni salidas en el reactor y que la temperatura no cambia con el tiempo, porque el reactor intercambia calor con el exterior, se cumple que:

Ecuación 2: Ecuación de conservación de energía aplicada a este reactor por agitación (Reklaitis & Schneider, 1986)

$$0 = - \sum_{i=1}^R Ri * \Delta Hri + Qr \rightarrow 0 = -R * \Delta Hri + Qr$$

Pero teniendo en cuenta que se trata de un sistema perfectamente agitado y que se trata de una ecuación cinética de primer orden: $R = r * V = k * C_A * V$. Entonces la expresión anterior servirá para calcular el caudal de calor a intercambiar en todo momento con el exterior para mantener el reactor a la misma temperatura durante todo el experimento:

$$Qr = R * \Delta Hr = k * CA * V * \Delta Hr \rightarrow Qr = K * CA0 * e^{-kt} * V * \Delta Hr$$

En el caso de una ecuación cinética de carácter irreversible de orden "n" en un reactor perfectamente agitado, se cumple que: $R = r * V = k * C_A^n * V$. Por ende, el caudal de calor a intercambiar en todo momento para mantener el reactor a temperatura constante será:

$$Qr = R * \Delta Hr \rightarrow Qr = k * (CA)^n * V * \Delta Hr = k * V * \Delta Hr * \left(\frac{CA0}{1 + CA0 * k * t} \right)^n$$

3.2. Termodinámica de las disoluciones.

Al analizar termodinámicamente el problema de disolución de un sólido, en general, se tiene que:

- Romper su estructura cristalina, para lo cual se requiere aportar cierta cantidad de energía – que se denominará como **U**.
- Separar los iones, estos se hidratan y pasan a formar parte de la solución, o electrolito

El fenómeno de disolución de un sólido es en la mayoría de los casos de tipo endotérmico, es decir, el sólido absorbe calor al disolverse. Por otra parte, esta disolución puede representarse esquemáticamente de la siguiente forma, tal como se puede ver en la Ecuación “”.

Ecuación 3: Reacción general de disolución de una molécula sólida



Los respectivos niveles de energía, propios de cada uno de esos estados, se muestran gráficamente en la Figura “”. Por otra parte, la sumatoria energética de los calores de hidratación es:

Ecuación 4: Sumatoria de entalpías de hidratación

$$\sum \Delta H^{\circ}_r = (a * \Delta H^{\circ}_r[A](+) + a * \Delta H^{\circ}_r[B](-)) - \Delta H^{\circ}_r[AB]$$

Por ende, el calor de disolución neto es representado por:

Ecuación 5: Sumatoria de entalpía de disolución

$$\Delta H^{\circ}_s = \sum \Delta H^{\circ}_r - U$$

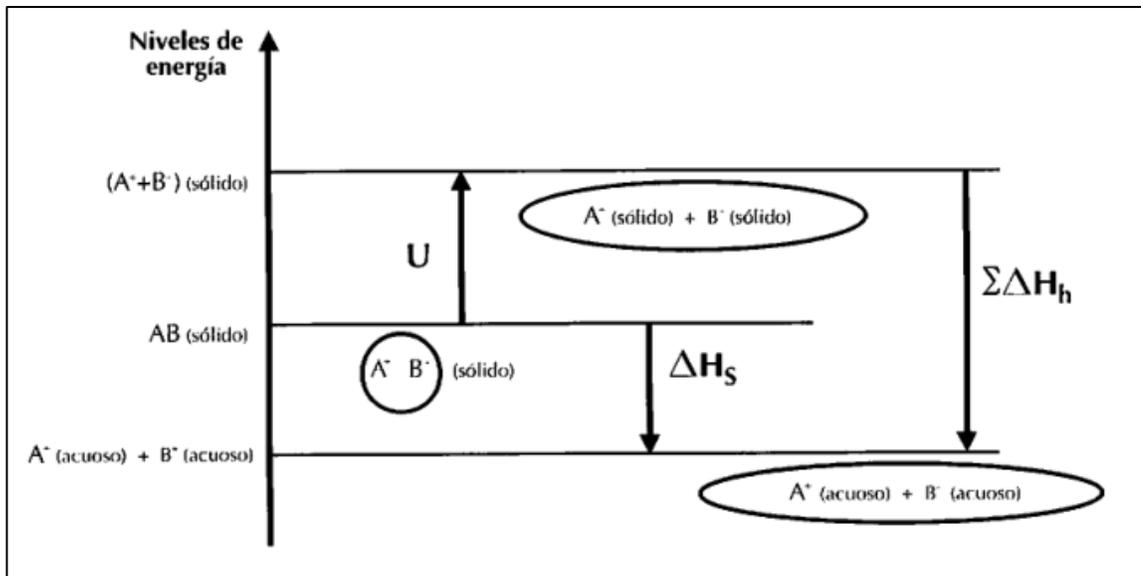


Figura 10: Distintos niveles de energía que hay que aportar para disolver un sólido AB y pasarlo a solución: $A^+(ac) + B^-(ac)$ (Domic Mihovilovic, 2001)

Por otra parte, si se considera la reacción global de disolución, su variación de energía libre será:

Ecuación 6: Energía libre de disolución (Gaskell, 2008)

$$\Delta G_s = -R * T * \ln(K_p)$$

O también como,

$$\Delta G_s = \Delta^\circ G_s + R * T * \ln(K_p)$$

Donde K_p es la constante de equilibrio, a presión y temperatura constantes- se establece en base al producto de las concentraciones molares de los productos de la reacción, dividido por el producto de las concentraciones molares de los reactantes. Es decir, K_p será igual a:

Ecuación 7: Constante de equilibrio de una reacción (K_p)

$$K_p = \frac{[A(+)]^a * [B(-)]^a}{[AB]^a}$$

A su vez, tratándose de AB de un sólido puro, por definición, su concentración molar es igual a la unidad, vale decir $[AB]^a = 1$ (Levine, 2009). De esta manera,

la constante de equilibrio – que en el caso de las disoluciones pasa a llamarse de “solubilidad” o, a menudo, “producto de solubilidad” – se establece así:

Ecuación 8: Solubilidad de una reacción

$$K = [A(+)]^a * [B(-)]^a$$

Cabe destacar que la disolución de un constituyente sólido, en este caso un mineral, puede ser mediante reacciones químicas, tal como se explicó anteriormente, o electroquímicas. Por ende, la Ecuación “” correspondiente a la energía libre de gibbs se puede relacionar con la Ecuación de Nertst, tal como se muestra en la Ecuación “”.

Ecuación 9: Ecuación de Nertst (Levine, 2009).

$$\Delta G_s = n * F * \epsilon_h \text{ ó } \Delta G^{\circ}_s = n * F * \epsilon^{\circ}$$

Entonces, el potencial de para la reacción descrita en la Ecuación “” es:

Ecuación 10: Potencial de la reacción electroquímica (Levine, 2009).

$$\epsilon_h = \epsilon^{\circ} + \frac{R * T}{n * F} * \ln \frac{\text{agentes oxidados}}{\text{agentes reducidos}}$$

Donde,

ϵ = Potencial de la reacción (volt).

ϵ° = Potencial de la reacción estándar (volt).

T = Temperatura (K).

R = Constante de los gases (J/K*mol).

F = Constante de Faraday (coulomb).

3.3. Diagrama de estabilidad Eh/pH para el sistema Cu-Fe-S-H₂O.

El diagrama de estabilidad Eh/Ph o diagrama de pourbaix que relaciona al sistema de cobre, hierro, azufre y agua esta homologado a 298,15 K, a presión atmosférica y que las concentraciones molares para las especies disueltas con contenido de azufre son de 10^{-1} (M) hecho por software *HSC Chemistry 8.0* de la empresa finlandesa *Outotec* ©., tal como se puede ver en la Figura “”.

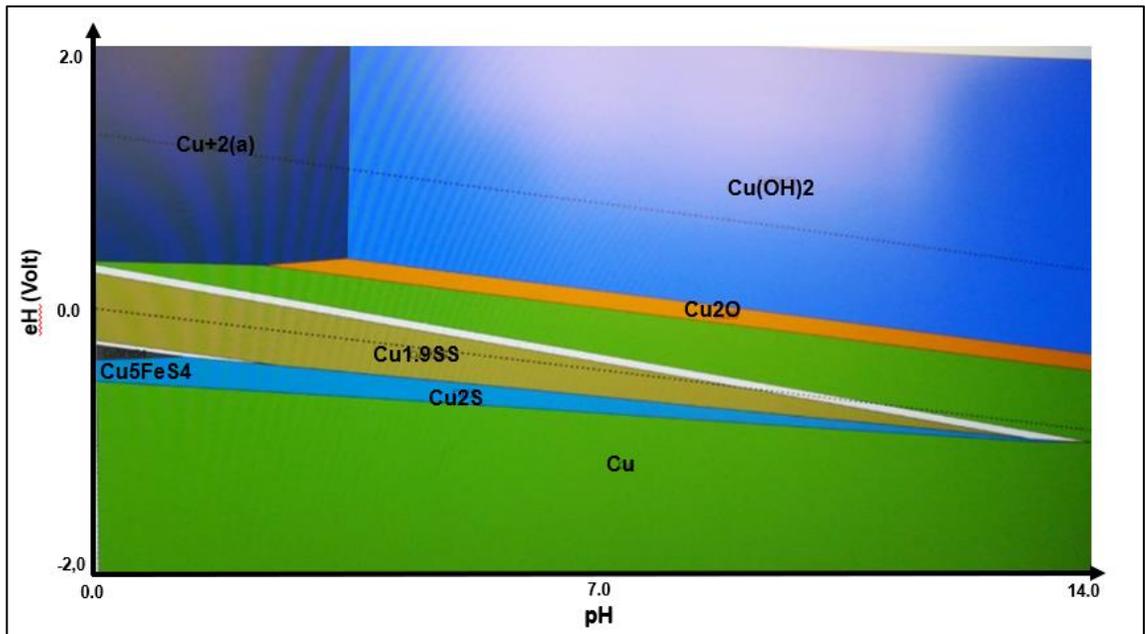


Figura 11: Diagrama Eh/pH para el sistema Cu-Fe-S-H₂O a 298,15 K en la que se muestra las fases estables de los sulfuros de cobre

CAPÍTULO 4: PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.

concentrados de cobre a partir de minerales sulfurados en diferentes medios lixiviantes de tipo ácido.

El estudio contempla un desarrollo experimental mediante pruebas a escala laboratorio del proceso de lixiviación de concentrados de cobre en un reactor de lixiviación por agitación abierto con el objeto de conocer parámetros del comportamiento de dicho proceso y determinar parámetros químicos, termodinámicos, cinéticos y másicos escalables a una futura planta piloto de dicha tecnología.

En relación con los objetivos propuestos, el trabajo experimental contempla llevar a cabo un número adecuado de pruebas que permitan obtener resultados válidos para el estudio de las variables del sistema y de la fenomenología del proceso.

A las operaciones de lavado de sólidos a contracorriente, se les denomina etapas DCC, que significa decantación en contracorriente.

4.1. Variables del sistema.

Las variables controladas durante el desarrollo experimental se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Variables fijas en las pruebas de lixiviación

Variable	Caso Base
Volumen del Reactor (m ³)	0,002
Volumen del Sólido (m ³)	7,58*10 ⁻⁶
Volumen del Líquido (m ³)	9,24*10 ⁻⁴
Masa del Sólido (kg)	0,3
Velocidad de Agitación (rad/s)	125,66

Temperatura (K)	298,15
pH Pulpa	1

Las variables medidas son:

- pH de solución lixiviante.
- pH de la pulpa generada.
- Consumo de reactivo lixiviante.
- Concentraciones de cobre, hierro y ácido libre. *
- Composición mineralógica del concentrado, calcina y ripio de lixiviación generado. **

*Mediante análisis químico.

**Mediante análisis mineralógico.

4.2. Equipos operacionales, materiales y equipos de protección personal.

4.2.1. Equipos operacionales.

- Agitador mecánico marca Stuart Scientific, modelo STIRRER SS20 con controlador de velocidad, hecho en Reino Unido.
- Termómetro de infrarrojo marca INFRARED, modelo DT-500, rango de temperatura entre los -50°C a 700°C.
- pH-metro portátil marca JENWAY, modelo 370 pH, con medidor de pH y temperatura.
- Divisor de muestras rotatorio automático, marca METALURGIA SEP LTDA, hecho en Chile.
- Tamizadora Ro-Tap®, marca W.S Tyler™, modelo RX-29 para tamices de 8"/200 mm.

- Balanza analítica, marca BOECO, modelo BAS 31 PLUS, hecho en Alemania.
- Estufa, marca BINDER, modelo SERIE FD, hecho en Chile.

4.2.2. Materiales.

- Concentrado de cobre proveniente de la Compañía Minera San Gerónimo, División Talcuna.
- Vaso precipitado de 0,002 (m³) marca SCHOTT DURAN.
- Vaso precipitado de 0,002 (m³) marca ISO LAB.
- Vaso precipitado de 2,25*10⁻⁴ (m³) marca BOECO.
- Vaso precipitado de 1*10⁻⁴ (m³) marca BOECO.
- Matraz Erlenmeyer de 0,001 (m³) marca GlobalGlass®.
- Probeta de 1*10⁻⁴ (m³) marca BOECO.
- Frasco de vidrio de 5*10⁻⁴ (m³), marca SCHOTT DURAN.
- Matraz volumétrico de 5*10⁻⁴ (m³), marca SCHOTT DURAN.
- Picnómetro de 2,5*10⁻⁵ (m³), marca SUPERIOR MARIENFIELD.
- Pipeta automática, marca BOECO.
- Ácido Sulfúrico ACS (H₂SO₄) al 97,4% marca Fermont.
- Ácido Nítrico 64-66% RA (HNO₃) al 65% marca Fermont.
- Ácido Clorhídrico ACS (HCl) al 36,9% marca Fermont.
- Oxido de calcio técnico, marca Heyn y Cia.
- Mallas Tyler N°70, N°100, N°140, N°200, N°270, N°400, marca W.S Tyler™.
- Malla Tyler N°170, marca Global Gibson Company INC.
- Caja organizadora, marca Wenco de 0,34x0,2x0,12 (m).
- Bolsas de muestra, marca Europlas.
- Agua Destilada.
- Parrilla.
- Carbón.

- Agua de Mar.
- Vástago con alabe de vidrio.
- Embudo analítico.
- Papel filtro.
- Pizeta.
- Vidrio reloj.
- Soporte universal.
- Pinzas con nuez.
- Espátula.
- Varilla de vidrio.
- Frasco plástico para muestras líquidas.
- Gradilla.
- Brocha.
- Pala metálica de laboratorio.
- Jeringa de plástico.
- Bandeja de acero inoxidable.

4.2.3. Equipos de protección personal.

- Respirador de medio rostro con filtros NIOSHP100.
- Lentes tipo antiparras.
- Guantes de nitrilo.
- Guantes de alta temperatura.
- Delantal de laboratorio blanco.
- Zapatos de seguridad.
- Jeans.

4.3. Arreglo experimental.

El arreglo experimental se divide en cuatro unidades, la primera destinada a la generación de muestras de concentrado de cobre sulfurado y su respectiva clasificación granulométrica, la segunda referente a determinar la densidad real de los sólidos a lixiviar, la tercera a cuantificar el consumo de ácido, la cuarta sobre la cinética de lixiviación, la quinta acerca de la tostación del concentrado de cobre sulfurado y la sexta alusiva a la irradiación solar acerca del concentrado de cobre sulfurado.

La primera experiencia por su parte consta de un divisor de muestras rotatorio y concentrado de cobre sulfurado. El primero es cargado por la tolva que lo compone del material solido recién nombrado y mediante vibraciones de la misma tolva es transportado al divisor rotatorio que se encuentra constantemente girando en sentido horario, en donde se generan las muestras (Ver imagen 10). Por otra parte, todas estas muestras generadas son cargadas a un Ro-Tap, con la finalidad de obtener información de la distribución granulométrica de estas.



Imagen 10: Experiencia de generación de muestras

La segunda prueba consta de un picnómetro, una balanza analítica, concentrado de cobre sulfurado o calcina de tostación, pizeta con agua destilada y una espátula de laboratorio. El picnómetro es masado en una balanza analítica tanto vacío como con agua destilada y material solido anteriormente nombrado, para luego obtener mediante una formula empírica la respectiva densidad real del solido analizado (Ver imagen 11).



Imagen 11: Picnómetro en prueba de densidad real.

La tercera prueba, ISO-pH, se compone de un vaso precipitado de vidrio y un agitador mecánico. El vaso precipitado contiene en su interior una pulpa de 0,001 (m³) compuesta por la solución lixivante y concentrado de cobre proveniente de menas sulfuradas o calcina de tostación. El agitador mecánico mezcla heterogéneamente estos constituyentes líquidos y sólidos a una velocidad determinada y mediante el uso de un pH-metro se cuantifica periódicamente el pH de la pulpa. Además, mediante una pipeta automática se agrega ácido con el fin de estandarizar su pH (Ver imagen 12).



Imagen 12: Prueba de ISO-pH

La cuarta prueba, por su parte consta prácticamente de lo mismo que la anterior. La diferencia radica en que no se busca estandarizar el pH de la pulpa, sino más bien se examina la cinética de lixiviación en tiempos establecidos previamente, por lo cual mediante una jeringa plástica se retira cuidadosamente una muestra de $4 \cdot 10^{-5}$ (m³) de pulpa aproximadamente para una próxima separación de fases por medio de un embudo analítico. Finalmente, mediante frascos de plásticos se recoleta la fase líquida para un futuro análisis químico, por otra parte, el residuo de lixiviación generado al final de la prueba es retirado, lavado en contracorriente y secado para un próximo análisis mineralógico (Ver imagen 13).



Imagen 13: Prueba de cinética de lixiviación

La quinta prueba se compone de una parrilla con carbón encendido en su interior a una temperatura entre los 773,15 a 873,15 grados kelvin y una bandeja de acero inoxidable que contiene en su interior una muestra de concentrado de cobre sulfurado más oxido de calcio, este último calculado respecto al teórico. En el trascurso de 3.000 (s), la calcina, producto de este proceso es retirada para someterla a pruebas de cálculo de densidad, consumo de ácido y cinética de lixiviación, como también a un respectivo análisis mineralógico (Ver imagen 14).



Imagen 14: Prueba de tostación

Finalmente, la última prueba se constituye de una caja organizadora plástica y concentrado de cobre. Este último se carga sobre la caja, luego se esparce por toda la base del recipiente plástico, con el objeto de que irradie todo el concentrado de cobre, siendo la intención la degradación del reactivo de flotación de arrastre que compone el sólido.

4.4. Pruebas experimentales.

La Tabla 2 detalla las pruebas experimentales de lixiviación desarrolladas en el transcurso de este estudio.

Tabla 2: Pruebas experimentales de lixiviación realizadas

Prueba N°	Tipo de prueba
1	ISO-pH con H ₂ SO ₄ más agua destilada
2	Cinética de lixiviación con H ₂ SO ₄ más agua destilada
3	ISO-pH con HCl más agua destilada
4	Cinética de lixiviación con HCl más agua destilada
5	ISO-pH con HNO ₃ más agua destilada
6	Cinética de lixiviación con HNO ₃ más agua destilada
7	ISO-pH con H ₂ SO ₄ más agua de mar
8	Cinética de lixiviación con H ₂ SO ₄ más agua de mar
9	ISO-pH con HNO ₃ más agua de mar
10	Cinética de lixiviación con HNO ₃ más agua de mar
11	ISO-pH con agua regia más agua destilada
12	Cinética de lixiviación con agua regia más agua destilada
13	ISO-pH sobre ajuste de potencial con H ₂ SO ₄ más agua destilada
14	Cinética de lixiviación sobre ajuste de potencial con H ₂ SO ₄ más agua destilada
15	ISO-pH sobre ajuste de potencial con H ₂ SO ₄ más agua de mar
16	Cinética de lixiviación sobre ajuste de potencial con H ₂ SO ₄ más agua de mar
17	ISO-pH sobre concentrado irradiado por 1 día con H ₂ SO ₄ más agua destilada
18	Cinética de lixiviación sobre concentrado irradiado por 1 día con H ₂ SO ₄ más agua destilada

19	ISO-pH sobre concentrado irradiado por 1 semana con H ₂ SO ₄ más agua destilada
20	Cinética de lixiviación sobre concentrado irradiado por 1 semana con H ₂ SO ₄ más agua destilada
21	ISO-pH sobre concentrado irradiado por 3 semana con H ₂ SO ₄ más agua destilada
22	Cinética de lixiviación sobre concentrado irradiado por 3 semana con H ₂ SO ₄ más agua destilada
23	ISO-pH sobre calcina de tostación con H ₂ SO ₄ más agua destilada
24	Cinética de lixiviación sobre calcina de tostación con H ₂ SO ₄ más agua destilada

Por otra parte, la Tabla 3 detalla las otras pruebas de apoyo al centro del estudio.

Tabla 3: Pruebas experimentales de apoyo

Prueba N°	Tipo de prueba
25	Densidad real del concentrado de cobre sulfurado
26	Densidad real de la calcina de tostación
27	Irradiación de concentrado de cobre sulfurado por 1 día
28	Irradiación de concentrado de cobre sulfurado por 1 semana
29	Irradiación de concentrado de cobre sulfurado por 3 semana
30	Tostación de concentrado de cobre sulfurado

La alimentación inicial a las diferentes pruebas mencionadas anteriormente corresponde a un concentrado de cobre sulfurado proveniente de la Compañía Minera San Gerónimo, División Talcuna, ubicado en la cuarta región de Coquimbo. La composición química y mineralógica detectada se presenta en la Tabla 4 y Tabla 5, siendo este realizado en el Laboratorio de Análisis de Sólidos (L.A.S) de la Universidad Andrés Bello.

Tabla 4: Composición química del concentrado de cobre sulfurado inicial

Composición química	Porcentaje de abundancia
O	23%
Cu	17,52%
Ca	11,9%
S	13,76%
Fe	9,75%
Si	9,21%
Al	4,68%
Na	1,24%
Mg	1,43%
K	3,08%
Ti	2,13%
H	0,03%
As	0,32%
C	1,93%

Tabla 5: Composición mineralógica del concentrado de cobre sulfurado inicial

Composición mineralógica	Formula	Porcentaje de abundancia
Cuarzo	SiO ₂	3,10%
Albita	AlNaO ₈ Si ₃	5,32%
Sanidina	AlK _{0,93} Na _{0,07} O ₈ Si ₃	1,57%
Moscovita	K _{0,9} FeAl _{0,5} Si _{1,5} O ₅ (OH)	3,96%
Illita	KAl ₂ Si ₃ (AlO ₁₀ (OH) ₂)	0,93%
Clorita	H ₈ Al _{1,75} Fe _{0,25} Mg ₅ O ₁₈ Si ₃	3,02%
Biotita	AlFeH ₂ KMg ₂ O ₁₂ Si ₃	2,57%
Alunita	Al ₃ H ₆ KO ₁₄ S ₂	0,44%
Magnetita	Fe ₃ O ₄	3,16%
Pirita	FeS ₂	2,82%
Calcopirita	CuFeS ₂	10,74%
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	9,46%
Covelina	CuS	9,47%
Perovskita	CaTiO ₃	6,06%
Piroxeno	MgO ₃ Si	2,43%
Jadeita	Al _{0,68} Ca _{0,45} Fe _{0,03} Mg _{0,37} Na _{0,55} O ₆ Si _{1,92}	6,47%
Hematita	Fe ₂ O ₃	0,81%
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	1,68%
Calcosina	Cu ₂ S	0,89%
Yeso	CaSO ₄	8,98%
Calcita	CaCO ₃	16,12%

4.5. Procedimiento experimental.

4.5.1. Generación de muestras.

- Disponer la totalidad de concentrado de cobre sulfurado sobre una balanza para pesarlo, luego anotar el valor obtenido.
- Verificar que el divisor rotatorio de muestras automático con su respectiva alimentador tolva se encuentre funcionando de forma correcta.
- Ejecutar una limpieza completa del equipo anteriormente señalado tanto de forma seca como húmeda. Finalmente dejar que se seque a temperatura ambiente.
- Encender inicialmente el alimentador tolva para luego proceder igualmente con el divisor rotatorio de muestras automático.
- Alimentar cuidadosamente por la parte superior de la tolva todo el concentrado de cobre sulfurado masado anteriormente.
- Dejar que se alimente constantemente todo el concentrado de cobre sulfurado en el divisor rotatorio de muestras automático. Tener cuidado que la alimentación no fuese fluido. En caso de que ocurriese esto último, proceder nuevamente con el proceso de generación de muestras.
- Al completar la generación de muestras ejecutar mediante el uso de una brocha la limpieza de los tubos de PVC que une los recipientes que componen el divisor rotatorio de muestras automático.
- Generar muestras para una futura prueba experimental juntando el contenido de dos recipientes de forma cruzada.
- Limpiar de forma seca y humedad el divisor de muestras rotatorio automático y la tolva de alimentación al finalizar toda la metodología de preparación de muestras.

4.5.2. Prueba de densidad real.

- Ajustar de la muestra de concentrado de cobre sulfurado o calcina de tostación para esta prueba. Pesaje y disposición de ella en una bandeja metálica.
- Verificación de que balanza analítica se encuentre funcionando de forma calibrada, de lo contrario proceder a su respectiva calibración. Además, proceder de la misma manera con todos los instrumentos y materiales a utilizar.
- Masar el picnómetro vacío en la balanza analítica, luego anotar su valor. Finalmente retirar este instrumento de la balanza.
- Introducir mediante el uso de una espátula de laboratorio una pequeña cantidad de concentrado de cobre sulfurado o calcina de tostación al interior del picnómetro, teniendo cuidado que ningún grano del sólido que se esté utilizando se quede adjunto en la pared interna del picnómetro.
- Efectuar una limpieza los equipos y materiales usados en la prueba de densidad real. De igual forma efectuar lo mismo sobre el área usada.

4.5.3. Prueba ISO-pH.

- Ajustar la muestra de concentrado de cobre sulfurado o calcina de tostación para esta prueba. Posteriormente pesar y disponer de este en un vaso precipitado de 0,001 (m³).
- Verificación del funcionamiento del agitador mecánico, como también de pH-metro, en cambio, si su funcionamiento no es el correcto, ejecutar una respectiva calibración. Por otra parte, también realizaron lo mismo con todos los instrumentos y materiales a usar.
- Preparación de la solución lixivante con respecto al cálculo teórico del consumo de agente lixivante.

- Disposición cuidadosa de la solución anteriormente preparada al interior del vaso precipitado de 0,001 (m³) que ya contiene el sólido a lixiviar.
- Encender el agitador mecánico y ajustar cuidadosamente la velocidad de agitación de 125,66 (rad/s).
- Alcanzado el equilibrio del pH que conforma la pulpa inicial, inyectar progresivamente mediante el uso de una pipeta automática más agente lixivante hasta alcanzar un pH 1.
- Obtenido el parámetro anteriormente señalado, proceder a cuantificar y anotar el consumo final del agente lixivante utilizado.
- Disposición de la pulpa anteriormente generada en un recipiente de residuos químicos previamente establecido.
- Realizar una limpieza de los equipos y materiales utilizados para la ejecución de la experiencia, como también del área en del lugar en donde se efectuó.

4.5.4. Prueba de cinética de lixiviación.

- Adecuar la muestra de concentrado de cobre sulfurado y calcina de tostación para esta prueba. Masar y disponer de esta en un vaso precipitado de 0,001 (m³).
- Constatar el correcto funcionamiento del agitador mecánico, de lo contrario accionar plan de contingencia respecto a la calibración de este equipo. De igual forma, realizar lo mismo con todos los instrumentos y materiales a usar.
- Preparación de la solución lixivante con respecto al cálculo teórico del consumo de agente lixivante más el exceso obtenido en la experiencia realizada con anterioridad.
- Introducir cuidadosamente la solución lixivante anteriormente preparada en el vaso precipitado que ya contiene el sólido a lixiviar.

- Encender el agitador mecánico y ajustar cuidadosamente la velocidad de agitación de 125,66 (rad/s). Finalmente, arrancar el temporizador.
- Tomar muestras de pulpa por medio de una jeringa en diferentes tiempos, tales como: 300 (s), 600 (s), 900 (s), 1.200 (s), 1.800 (s), 3.600 (s), 5.400 (s), 7.200 (s), 9.000 (s), 10.800 (s) y 14.400 (s).
- Mediante el uso de embudos analíticos y papel filtro separar la fase líquida correspondiente al electrolito y la fase sólida equivalente al ripio de lixiviación. Luego, mediante el uso de un vaso precipitado de $1 \cdot 10^{-4}$ (m³) medir el volumen correspondiente al líquido y finalmente guardarlo en un envase plástico con su respectivo nombre indicativo.
- Lavar en contracorriente, filtrar y secar el ripio de lixiviación generado al finalizar la experiencia. Finalmente guardarlo en una bolsa de muestra para posteriormente ejecutarle un análisis mineralógico.
- Disposición del electrolito anteriormente filtrado en un recipiente de residuos químicos previamente establecido.
- Efectuar una limpieza de los equipos y materiales utilizados para la ejecución de la experiencia. Finalmente, realizar lo mismo para el área utilizada.

4.5.5. Prueba de tostación.

- Ajustar la muestra de concentrado de cobre sulfurado para esta prueba. Pesaje y disposición de este en una bandeja de acero inoxidable.
- Agregar óxido de calcio con respecto al teórico sobre el recipiente que contiene el concentrado de cobre sulfurado.
- Verificación que todos los instrumentos y materiales a utilizar se encuentren en buen estado, de caso contrario proceder a cambiarlo.
- Disposición de una cierta cantidad de carbón en la parrilla, para luego encender esta mediante una mecha. Finalmente colocar en la parte superior de la parrilla una rejilla metálica.

- Ubicación del recipiente de acero inoxidable con la mezcla de sólido sobre la rejilla metálica. Finalmente controlar la temperatura con la ayuda de un termómetro de infrarrojo sobre la calcina que se está produciendo, por medio del ajuste de la altura de la rejilla y/o adicionando carbón.
- A través de guantes de alta temperatura, retirar de la parrilla el recipiente con la calcina generada. Finalmente esperar que esta se enfríe y guardarla en una bolsa de muestra para una seguida lixiviación y/o análisis mineralógico.
- Realizar una limpieza de los equipos e instrumentos usados en esta experiencia, como también del área utilizada.

4.5.6. Prueba de irradiación de concentrados de cobre sulfurado.

- Ajustar las muestras de concentrado de cobre sulfurado para esta prueba. Pesaje y disposición de este en una caja organizadora plástica transparente.
- Dispersar uniformemente sobre toda la superficie basal de las cajas organizadoras por medio de una pala metálica de laboratorio todas las muestras concentrado de cobre anteriormente cargado.
- Ubicar las cajas organizadoras ya preparadas en un lugar estratégico, por el cual, en todo momento reciba irradiación de luz solar.
- Después del transcurso de 86.400 (s), 604.800 (s), 1.814.400 (s) retirar el concentrado de cobre ya irradiado con la ayuda de una pala metálica de laboratorio y una brocha. Luego guardar estas en bolsas de muestra para posterior lixiviación.
- Ejecutar limpieza de los instrumentos usados para esta experiencia, como también del área utilizada.

4.6. Preparación y análisis de muestras.

Una vez obtenidas las muestras, estas fueron clasificadas según su correspondiente número de prueba. Asimismo, se separaron las muestras de electrolito, ripio de lixiviación y calcina de tostación.

Los análisis químicos de los electrolitos fueron de cobre, hierro y ácido libre y se realizaron en los Laboratorios Químicos de la Universidad de Santiago de Chile, como también de la Universidad Andrés Bello. En contraste, los análisis mineralógicos fueron realizados en los Laboratorios de Análisis de Sólidos (L.A.S) de la Universidad Andrés Bello. El detalle de los análisis efectuados se presenta en la Tabla 6 y Tabla 7.

Tabla 6: Análisis químicos de electrolitos

N° de Prueba	Muestra	Cu (g/l)	Fe (g/l)	H⁺ (g/l)
2	JM02	8,4	2,1	
	JM03	8,9	3,3	0,53
	JM04	10,9	3,3	0,45
	JM05	10,9	3,3	0,42
	JM06	11,9	3,3	0,42
	JM07	13,9	7,3	0,14
	JM08	13,4	7,2	0,13
4	JM11	8,65	0,92	0,65
	JM12	8,34	1,01	0,65
	JM13	8,26	1,06	0,67
	JM15	8,47	1,03	0,68
	JM16	8,62	1,03	0,68
	JM17	8,71	1,05	0,67
	JM18	9,3	1,1	0,68
	JM19	9,13	1,13	0,65
	JM20	9,83	1,26	0,61

	JM21	10,19	1,25	0,52
	JM22	11,45	1,25	0,42
6	JM26	6,66	1,84	0,08
	JM27	6,36	1,76	0,07
	JM28	6,76	1,75	0,07
	JM29	6,78	1,69	0,06
	JM30	6,83	1,76	0,04
	JM31	7,03	1,65	0,03
	JM32	6,87	1,52	0,04
	JM33	6,94	1,5	0,02
	JM34	7,23	1,39	0,03
	JM35	7,75	1,33	0,02
	JM36	7,52	1,26	0,03
8	JM39	5,99	1,07	0,25
	JM40	5,48	1,04	0,38
	JM41	5,69	1,04	0,38
	JM42	6,15	1,15	0,43
	JM43	6,41	1,14	0,48
	JM44	6,67	1,25	0,46
	JM45	7,62	1,34	0,47
	JM46	8,9	1,45	0,46
	JM47	9,85	1,41	0,47
	JM48	9,97	1,47	0,44
JM49	12,14	1,58	0,42	
10	JM54	8,3	2,29	0,22
	JM55	8,12	1,99	0,21
	JM56	8,52	2,29	0,2
	JM57	9,2	2,55	0,21
	JM58	9,98	2,26	0,21
	JM59	9,86	7,69	0,17

	JM60	11,35	3,84	0,17
	JM61	11,28	2,74	0,19
	JM62	11,86	3,29	0,15
12	JM65	9,39	2,35	0,24
	JM68	10,35	2,38	0,23
	JM69	10,84	2,73	0,23
	JM70	11,51	3,29	0,22
	JM71	11,83	3,05	0,21
	JM72	12,72	2,73	0,21
	JM73	14,8	2,76	0,19
	JM74	14,15	3,34	0,18
	JM75	15,45	2,93	0,14
14	JM77	9,09	1,41	0,46
	JM78	13,72	3,31	1,34
	JM79	14,81	4,46	1,53
	JM80	11,57	5,78	1,88
16	JM81	8,43	3,2	0,93
	JM82	9,24	3,55	0,81
	JM83	12,24	4,58	1,17
	JM84	15,43	6,07	1,41
18	JM85	9,38	3,58	0,23
	JM86	11,02	4,28	0,23
	JM87	10,41	3,9	0,19
	JM88	10,82	3,81	0,17
20	JM89	9,98	3,46	0,19
	JM90	9,84	3,7	0,14
	JM91	10,05	3,49	0,13
	JM92	10,06	3,65	0,12
22	JM98	9,25	3,46	0,22
	JM100	9,41	5,9	0,18

	JM101	9,62	3,67	0,12
	JM103	10,24	3,67	0,12
24	JM93	85,31	9,65	0,1
	JM94	90,28	9,42	0,07
	JM95	93,14	9,86	0,08
	JM96	91,74	9,39	0,09

Tabla 7: Análisis mineralógicos de rípios de lixiviación

		% de abundancia								
Nombre	Formula	JM02	JM03	JM04	JM05	JM06	JM07	JM08	JM09	JM10
Cuarzo	SiO ₂	2,84	2,24	5,18	2,04	1,87	1,76	2,13	-	-
Albita	AlNaO ₈ Si ₃	8,24	7,54	16,59	7,57	10,86	21,67	7,7	5,12	1,65
Sanidina	AlK _{0,93} Na _{0,07} O ₈ Si ₃	3,18	1,89	4,23	16,51	5,63	4,91	9,08	-	-
Moscovita	K _{0,9} FeAl _{0,5} Si _{1,5} O ₅ (OH)	2,94	3,8	2,43	5,25	8,23	1,34	4,58	-	-
Illita	KAl ₂ Si ₃ (AlO ₁₀ (OH) ₂)	-	2,85	2,27	2,69	2,43	2,25	2,74	-	-
Moissanita	SiC	-	-	-	-	-	-	-	0,38	1,95
Clorita	H ₈ Al _{1,75} Fe _{0,25} Mg ₅ O ₁₈ Si ₃	5,86	2,65	0,52	4,98	2,74	6,78	2,09	-	-
Biotita	AlFeH ₂ KMg ₂ O ₁₂ Si ₃	-	2,16	1,89	8,26	0,36	1,23	2	-	-
Alunita	Al ₃ H ₆ KO ₁₄ S ₂	2,69	0,33	2,11	0,31	0,41	1,11	0,87	-	-
Magnetita	Fe ₃ O ₄	0,14	0,11	0,04	0,37	-	0,21	0,2	2,35	3,34
Pirita	FeS ₂	3,74	1,79	3,11	-	2,58	2,78	2,41	0,24	0,49
Calcopirita	CuFeS ₂	14,16	5,78	13	8,25	11,5	12,39	8,3	0,54	1,4
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	5,97	0,81	7,69	3,38	2,16	15,81	6,35	0,37	0,53
Blenda	ZnS	0,18	0,3	0,12	1,02	-	1,25	0,08	-	-
Covelina	CuS	2,15	7,15	0,93	0,04	0,4	0,56	0,39	0,06	0,12
Perovskita	CaTiO ₃	3,51	1,32	3,59	9,94	0,29	1,3	5,02	-	-

Piroxeno	MgO_3Si	3,61	7,15	1,99	2,54	3,61	3,66	4,5	-	-
Jadeita	$Al_{0,68}Ca_{0,45}Fe_{0,03}Mg_{0,37}Na_{0,55}O_6Si_{1,92}$	1,16	0,7	1,38	4,17	5,65	0,91	1,37	-	-
Diópsido	$CaMgO_6Si_2$	-	-	-	-	-	-	-	1,79	10,34
Hematita	Fe_2O_3	-	0,92	0,01	-	-	0,06	0,04	2,07	0,59
Enargita	Cu_3AsS_4	0,99	1,39	2,11	1,98	1,58	0,48	0,36	0,04	0,04
Enstatita	$Al_{0,03}Fe_{0,15}Mg_{1,82}O_6Si_{1,97}$	-	-	-	-	-	-	-	11,98	5,08
Tenorita	CuO	-	-	-	-	-	-	-	9,94	-
Óxido de Hierro y Magnesio	$Fe_{1,886}Mg_{0,171}O_3$	-	-	-	-	-	-	-	3,27	4,26
Nowackiite	$As_4Cu_6S_{12}Zn_3$	-	-	-	-	-	-	-	0,32	0,4
Calcosina	Cu_2S	3,06	4	7,61	1,55	7,75	2,14	7,44	-	-
Anhidrita	CaO_4S	-	-	-	-	-	-	-	31,84	3,94
Yeso	$CaSO_4$	3,01	33,33	5,93	3,39	3,82	3,29	1,36	11,78	-
Calcita	$CaCO_3$	10,27	-	6,32	2,85	3,03	2,97	1,12	16,67	2,86
Rouaita	$Cu_2H_3NO_6$	9,45	-	2,17	-	3,84	0,62	-	-	-
Atacamita	$ClCu_2H_3O_3$	-	2,7	-	4,52	5,01	0,35	-	-	-
Bassanita	$Ca_2H_2O_9S_2$	-	-	-	-	-	-	23,98	1,22	63,01
Romdohrita	$Ag_{1,5}Pb_3S_{12}Sb_{5,5}$	-	-	0,74	-	-	-	-	-	-
Smithita	$AgAsS_2$	1,17	-	-	-	-	-	-	-	-

Amorfo		10,73	9,08	8,04	8,4	16,25	10,17	6,13	-	-
--------	--	-------	------	------	-----	-------	-------	------	---	---

CAPÍTULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES.

La ejecución de las pruebas experimentales, propuestas en el capítulo anterior, permitió la obtención de los resultados conducentes a la determinación de parámetros termodinámicos y másicos sobre la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre.

Previo a la exposición de los resultados mencionados en el párrafo anterior, se muestra la confirmación visual de la factibilidad técnica/termodinámica del tema en estudio. La Imagen 15 corresponde a fotografías de los electrolitos obtenidos en las diferentes pruebas de lixiviación realizadas. En ella se observa claramente la presencia de distintas moléculas asociadas al ion cúprico en fase acuosa.



Imagen 15: Electrolitos generados en distintas pruebas de lixiviación. Prueba 4 (Superior Izquierda), Pruebas 6 y 10 (Inferior Izquierda), Prueba 34 (Derecha)

Visualmente, se observan diferentes de colores en los electrolitos obtenidos, esto es como consecuencia de los distintos medios ácidos por el cual fue lixiviado el concentrado, como también, de la concentración de ion cúprico presente en la solución.

5.1. Distribución granulométrica del concentrado de cobre.

Conocida la metodología de lixiviación que sería aplicada sobre el concentrado de cobre sulfurado, se determinó su distribución granulométrica - por consiguiente - su grado de liberación. Todo esto gracias al uso de un *Ro-Tap*, mallas Tyler y el software *Moly-Cop Tools™ (Versión 3.0)*.

La Figura 12, muestra la distribución granulométrica del concentrado de cobre, observándose un D80 y D50 de 95 (μm) y 67 (μm) respectivamente. A raíz de esto, resulta concluyente que los diferentes minerales sulfurados de cobre que forman el concentrado van a ser altamente expuestos sobre las diversas soluciones lixiviantes de tipo ácido utilizadas.

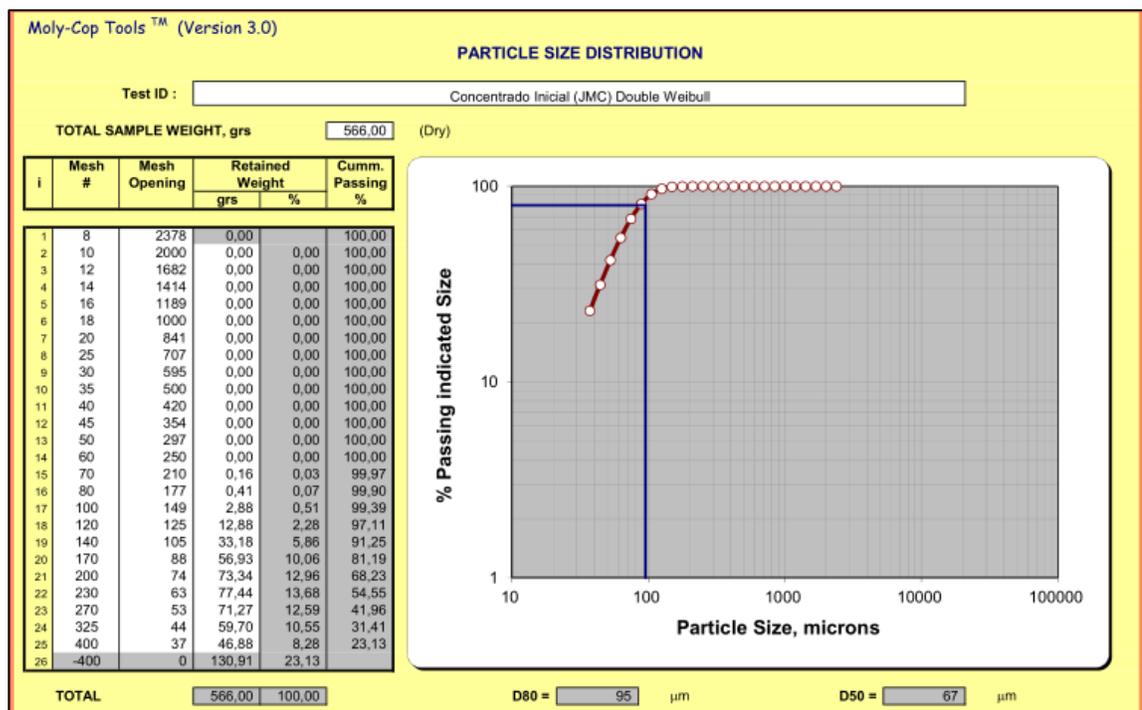


Figura 12: Distribución granulométrica del concentrado de cobre sulfurado inicial

5.2. Consumo de agentes lixiviantes en el concentrado de cobre.

El Gráfico 1 muestra el consumo de protones H⁺ provenientes de los distintos agentes lixiviantes de tipo ácido usados en las seis pruebas de ISO-pH realizadas sobre el concentrado de cobre sulfurado.

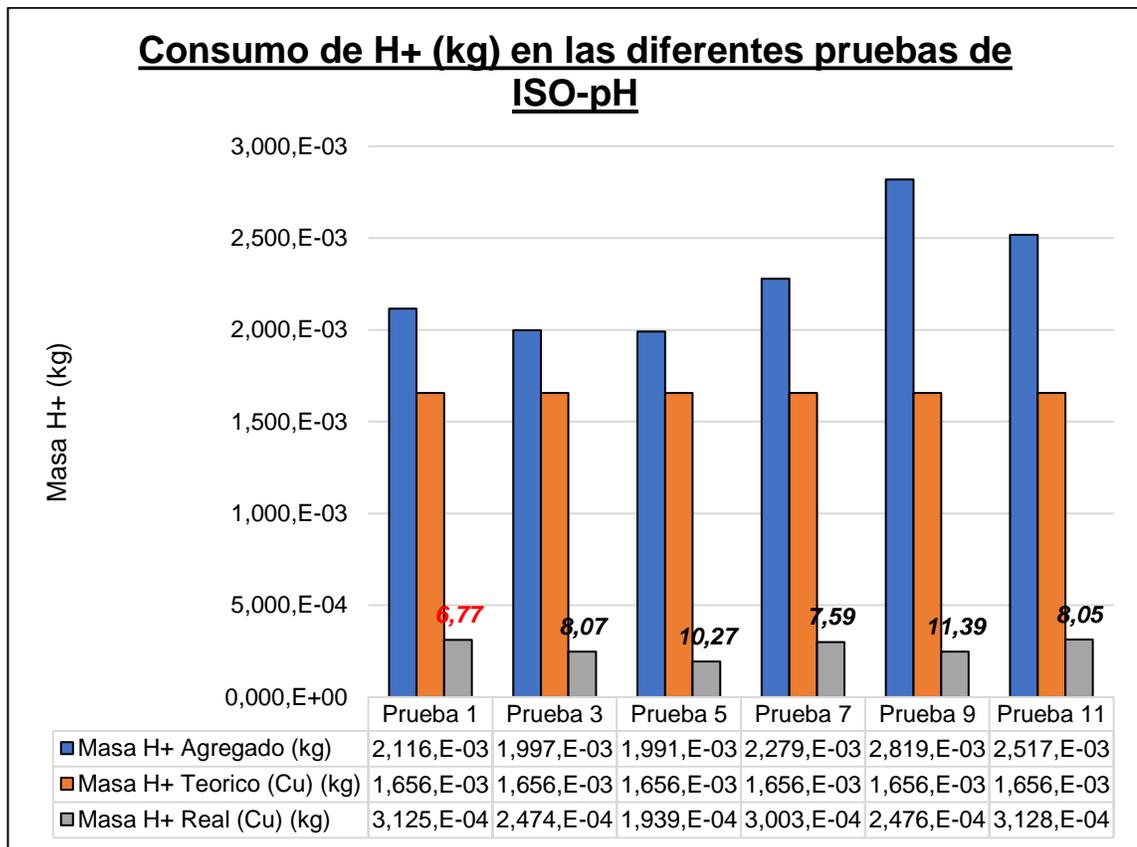


Gráfico 1: Consumo de H⁺ (kg) para las Pruebas 1, 3, 5, 7, 9 y 11 de ISO-pH

En base al Gráfico 1, se desprende que el consumo de ácido por parte del concentrado en las diferentes pruebas realizadas es semejante. Por su parte, la columna de color azul refleja la cantidad másica total de protones agregados durante las diferentes pruebas realizadas, con el fin de generar una pulpa estable de pH 1. En contraste, la columna de color naranja refleja el consumo teórico de protones, con respecto a la cantidad total de cobre contenida en el concentrado, siendo el mismo valor para todas las pruebas efectuadas. Finalmente, la columna

de color gris refleja la cantidad másica de protones consumida por parte del concentrado, en relación con la cantidad total de cobre recuperado en la realidad.

Adicionalmente, se manifiesta en la parte superior de las barras grises, números que reflejan la razón entre la cantidad total de protones agregados para la formación de la pulpa, en función con los protones que fueron destinados únicamente para disolver el cobre durante la lixiviación del concentrado.

Igualmente, se puede desprender del gráfico, que la diferencia de magnitud entre la columna azul y gris resulta con el valor correspondiente al ácido libre más el ácido consumido por la ganga. Atendiendo, que la cantidad total de protones añadidos a la pulpa es igual a la cantidad de protones consumidos por los minerales de cobre más el valor de las dos variables inicialmente mencionadas.

A fin de cuentas, se indica que la *Prueba 5* consumió una menor cantidad de protones para generar una pulpa de pH 1, correspondiéndole un valor de $1,991 \times 10^{-3}$ (kg). En contraste, la *Prueba 2* consumió una menor cantidad de protones con respecto al total de cobre recuperado, equivalente a un valor de 6,77.

5.3. Grado porcentual de recuperación de elementos y minerales en la lixiviación de concentrado de cobre en función del tiempo.

En los Gráficos 2, 3, 4, 5, 6 y 7 se muestran las curvas de recuperaciones porcentuales del cobre total (color rojo), hierro total (color naranja), calcopirita (color gris claro), calcosina (color amarillo), enargita (color celeste), bornita (color verde), covelina (color azul), pirita (color café) y sílice (color gris oscuro) por parte de las seis pruebas de lixiviación de concentrados de cobre en diferentes medios ácidos.

5.3.1. Recuperación metalúrgica para la Prueba 2.

El Grafico 2, refleja el comportamiento de la recuperación metalúrgica para la Prueba 2, correspondiente a la prueba de cinética de lixiviación con ácido sulfúrico más agua destilada.

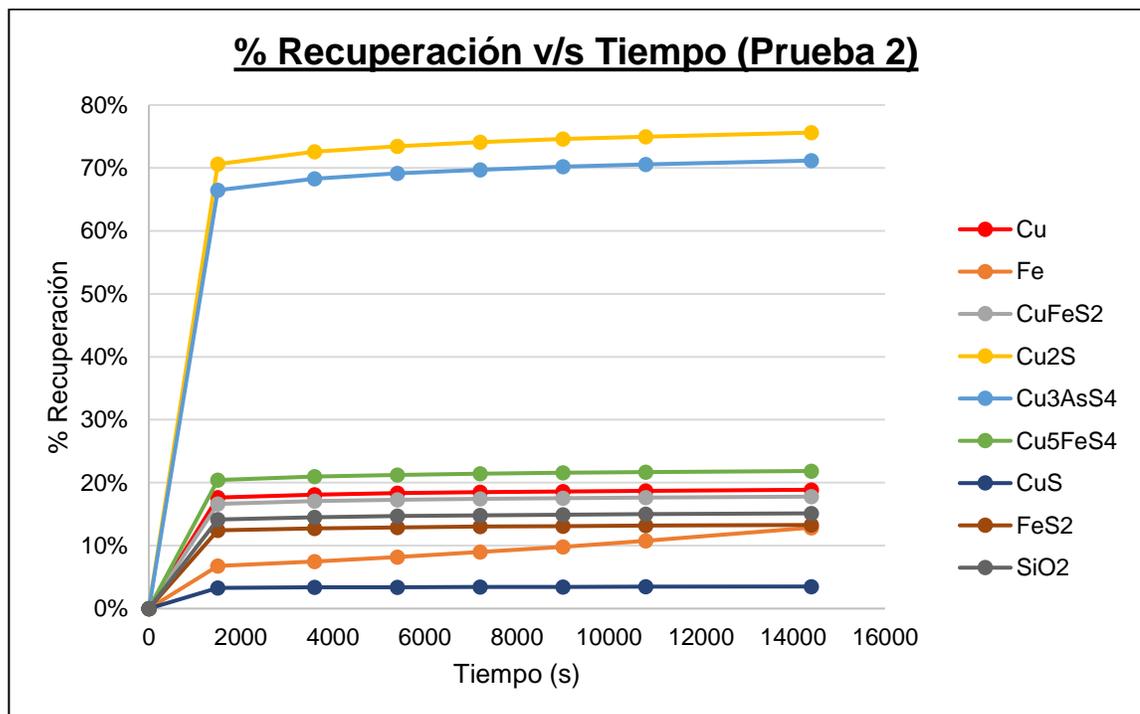


Gráfico 2: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 2

En relación con el Grafico 2 cabe señalar que la mayoría de las curvas de recuperación guardan un comportamiento exponencial, exceptuando a la del hierro que describe a partir del primer punto medido una disposición prácticamente lineal.

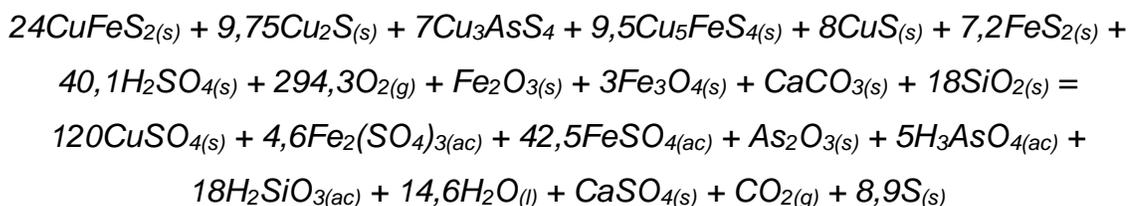
Se encuentra que, por parte de los elementos químicos analizados, existe una mayor recuperación metalúrgica por parte del cobre que del hierro, alcanzando para el primero, al cabo de transcurrir 14.400 (s) de lixiviación, un valor de 18,88%, a diferencia del segundo que logro valores entre los 6,75% y 12,86%. Además, esta prueba es la que tiene el menor rendimiento en la disolución del cobre.

Desde otra perspectiva, el comportamiento de los minerales de cobre detectados inicialmente, revelan una mayor recuperación metalúrgica para la calcosina y enargita, alcanzando a los 14.400 (s) de lixiviación valores de 75,72% y de 71,76% respectivamente. En contraste, los otros minerales de cobre sulfurados, tales como la bornita, calcopirita y calcosina representan un comportamiento marginal en relación con los dos primeros mencionados, logrando valores de recuperación al mismo tiempo de 21,86%, 17,79% y 3,5%. Por lo demás, en esta prueba se encuentra la mejor recuperación metalúrgica para la calcopirita y la calcosina.

Finalmente, se detectó valores significativos de recuperación para la pirita y la sílice, con valores recuperaciones metalúrgicas de 13,28% y 15,13%, respectivamente.

A continuación, se puede observar la reacción general de lixiviación correspondiente a la *Prueba 2*, concordante con la Ecuación 12.

Ecuación 11: Reacción general de lixiviación para la Prueba 2



5.3.2. Recuperación metalúrgica para la Prueba 4.

El Grafico 3 muestra la recuperación metalúrgica de la *Prueba 4*, correspondiente a la experiencia de cinética de lixiviación por medio de una solución de ácido clorhídrico más agua destilada.

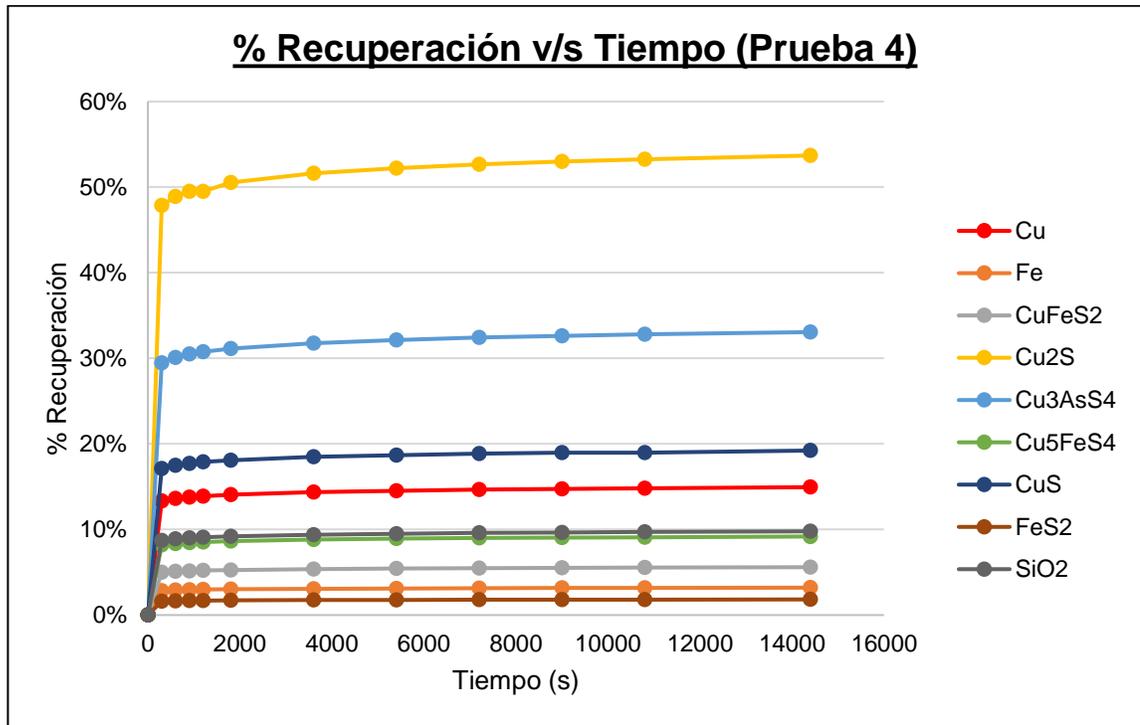


Gráfico 3: % recuperación v/s tiempo para la Prueba 4

Se observa, en el Grafico 3 un similar comportamiento en la totalidad de las curvas, siendo estas de tipo logarítmico. Por su parte, para los elementos químicos analizados, existe una considerable diferencia de recuperación metalúrgica sobre el cobre y hierro total, mostrando resultados de 14,94% y 3,2%, respectivamente, al alcanzar los 14.400 (s) de lixiviación. Asimismo, esta prueba es la más pobre en recuperación de hierro.

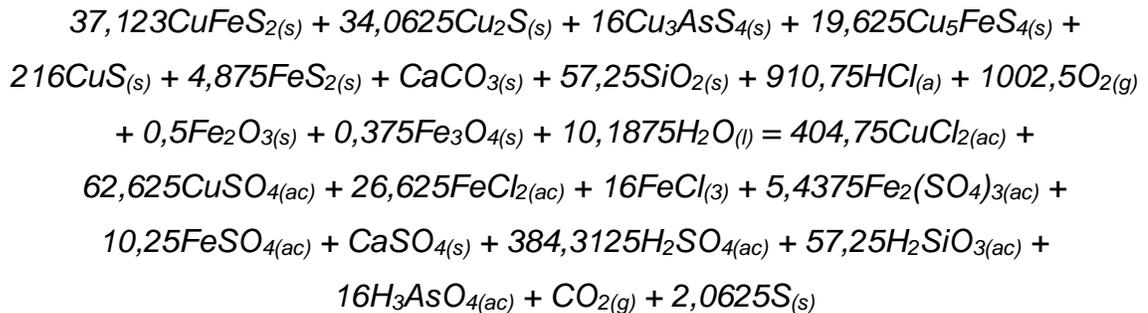
Desde otro ángulo, en relación con los minerales de cobre sulfurado, a los 14.400 (s) se aprecia una significativa recuperación por parte de la calcosina, obteniendo un valor de 53,69%. Por otra parte, el segundo mineral mayormente lixiviado es la enargita, correspondiéndole un valor de 33,06%. Luego, la covelina representa

el tercer mayor mineral lixiviado en este medio, adjudicándose un valor de 19,22%. Finalmente, los otros minerales de cobre sulfurado, tales como la bornita y la calcopirita tiene un comportamiento marginal en esta lixiviación, consiguiendo recuperaciones metalúrgicas de 9,18% y 5,59% respectivamente. Además, la covelina es la que tiene mayor disolución en esta prueba de lixiviación

Desde otro ángulo, también se detectó significativas recuperaciones metalúrgicas tanto para la sílice como para la pirita, logrando valores correspondientes a 9,78% y 1,83%.

La Ecuación 13 muestra la reacción general de lixiviación para la *Prueba 4*.

Ecuación 12: Reacción general de lixiviación para la Prueba 4



5.3.3. Recuperación metalúrgica para la Prueba 6.

El Grafico 4, equivale al resultado de la *Prueba 6*, siendo esta la cinética de lixiviación mediante un electrolito de ácido nítrico más agua destilada como solución lixivante.

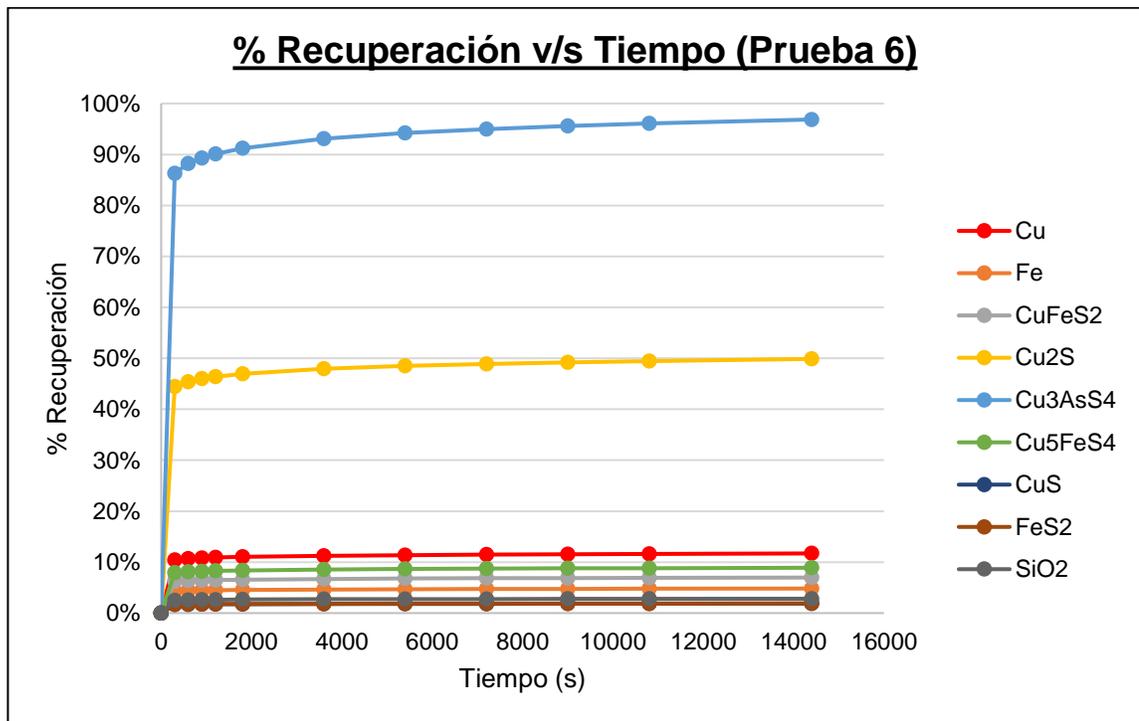


Gráfico 4: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 6

Con respecto al Grafico 4, se aprecia curvas con gran similitud en su forma, siendo estas de tipo logaritmico. Con respecto a los elementos químicos estudiados, es visible nuevamente una mayor recuperación para el cobre que del hierro, logrando al cabo de 14.400 (s) valores correspondientes a 11,71% y 4,81%.

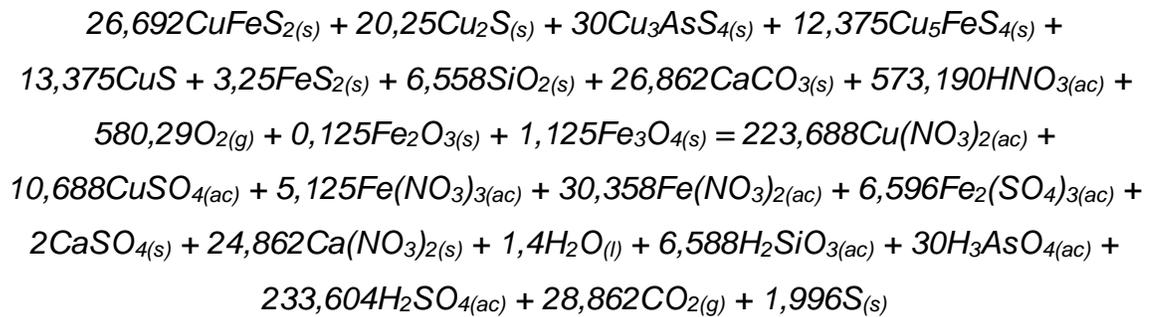
Por su parte, en relación con los minerales sulfurados de cobre estudiados, existe un cambio con el mineral que obtuvo la mayor recuperación metalúrgica, siendo para esta prueba la enargita, cuyo valor al final de la experiencia fue de un 96,87%. En segundo lugar, está la calcosina, logrando un valor 49,88%. Adicionalmente, estos dos minerales son los principales aportadores de cobre al

electrolito. Marginalmente, la bornita, la calcopirita y la calcosina lograron recuperaciones metalúrgicas menores a su décima parte inicial, obteniendo valores de 8,9%, 6,97% y 1,86% respectivamente. Por lo demás, la enargita tiene aquí, su mejor recuperación metalúrgica.

A diferencia de las dos primeras pruebas de lixiviación ya mencionadas con anterioridad, la sílice y la pirita no resultaron con valores significativos en esta prueba, logrando solamente recuperaciones metalúrgicas de 2,82% para el primero y 1,9% para el segundo.

Finalmente, en la Ecuación 14 se muestra la reacción general de lixiviación, correspondiente a la *Prueba 6*.

Ecuación 13: Reacción general de lixiviación para la Prueba 6



5.3.4. Recuperación metalúrgica para la Prueba 8.

El Grafico 5 representa el resultado porcentual de recuperación para de la *Prueba 8*, correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados a partir de una solución lixivante compuesta de ácido sulfúrico más agua de mar.

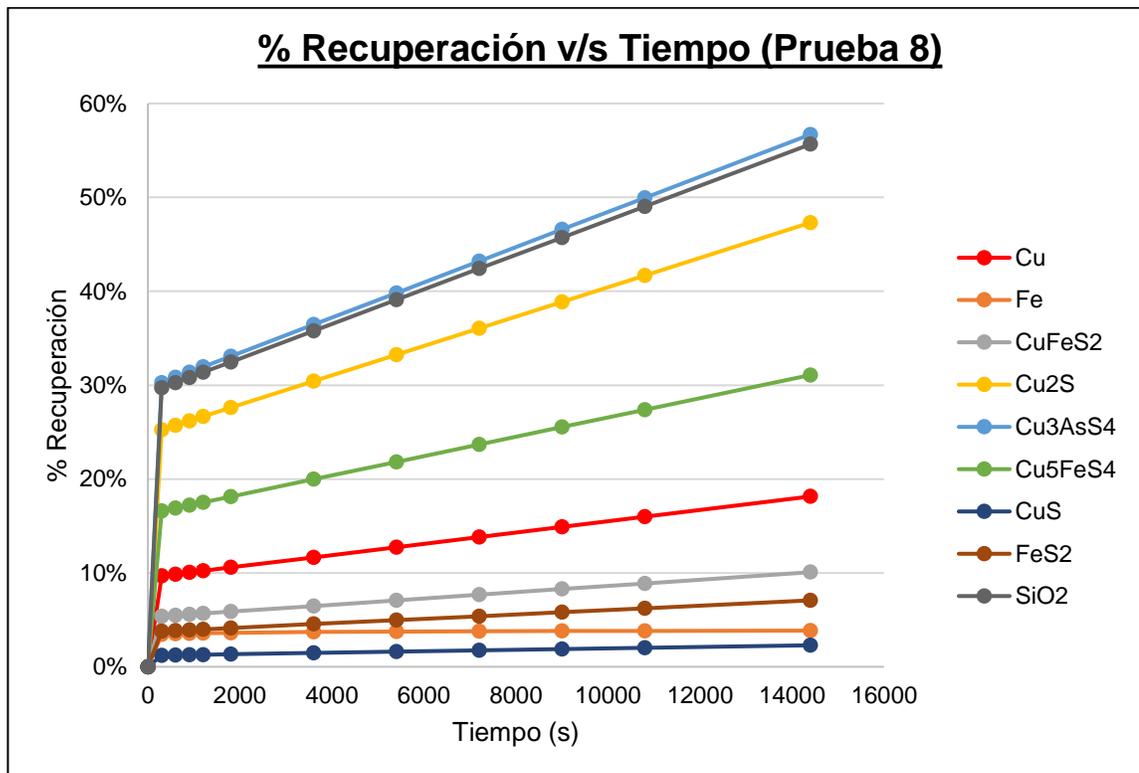


Gráfico 5: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 8

Con respecto al Grafico 5, cabe mencionar, que en esta prueba se distingue un comportamiento diferente en la mayoría de las curvas - en relación con las otras pruebas efectuadas. La generalidad de las curvas señala una tendencia lineal con pendiente positiva a partir del primer punto medido, salvo para las curvas representante del hierro total y la calcosina, que presentan un comportamiento logarítmico.

En relación con los elementos químicos analizados, nuevamente el cobre es el que presenta la mayor recuperación metalúrgica, que va desde el 9,68% a los primeros 300 (s) de la prueba y termina con un valor de 18,14% a los 14.400 (s).

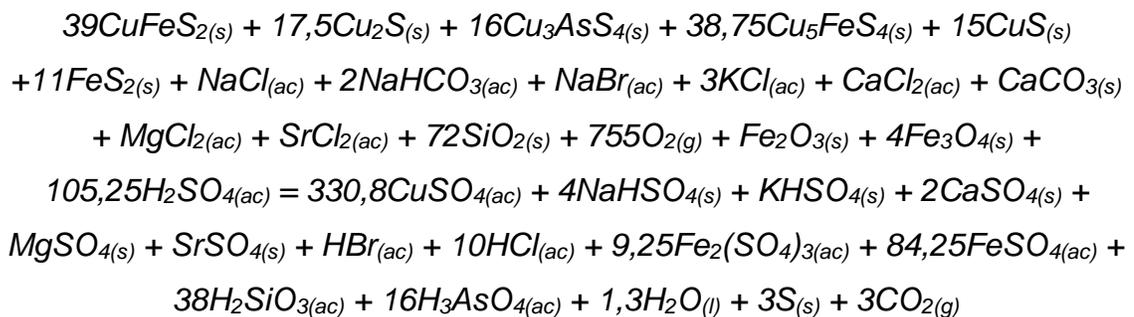
Por otro lado, el hierro, al finalizar la prueba de lixiviación solo alcanzo una recuperación de 3,85%.

Desde otra perspectiva, en cuanto a los minerales de cobre sulfurados, la amplia diferencia en los valores porcentuales de recuperación que se habían percibido en las otras pruebas entre ciertos minerales ya no es tan rotunda. No obstante, con respecto a su prueba símil – la *Prueba 2*, el ordenamiento de recuperación es prácticamente similar, siendo únicamente la diferencia para el mineral mayormente lixiviado, que para esta prueba es la enargita, con una recuperación que va desde los 30,26% a 56,71%, para luego estar la calcosina, cuyo intervalo medido es entre los 25,25% a 47,31%. Por su parte, la bornita, contempla el tercer lugar, con valores que rondan entre los 16,58% a 31,08%. Cierra la lista nuevamente la calcopirita y la calcosina, logrando disoluciones que van a partir de 5,38% a 10,08% y 1,22% a 2,29% respectivamente (todos estos intervalos van desde los 300 (s) a 14.400 (s)). Desde otro punto de vista, la bornita tiene aquí su mejor valor de recuperación metalúrgica a diferencia de las otras pruebas realizadas.

Acerca de la sílice, en esta prueba, se alcanzaron las mejores recuperaciones metalúrgicas, cuyos valores van desde los 29,7% a los 300 (s) de prueba y termina con 55,69% al finalizar la lixiviación. Por otra parte, la pirita logro recuperaciones que rondan entre los 3,78% a 7,08%.

Por último, la Ecuación 15 apunta a la reacción general de lixiviación para la *Prueba 8*.

Ecuación 14: Reacción general de lixiviación para la Prueba 8



5.3.5. Recuperación metalúrgica para la Prueba 10

El Grafico 6, refleja las curvas de distribución porcentual de recuperación metalúrgica para la *Prueba 10*, correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre sulfurado, a través de una solución lixivante compuesta de ácido nítrico más agua de mar.

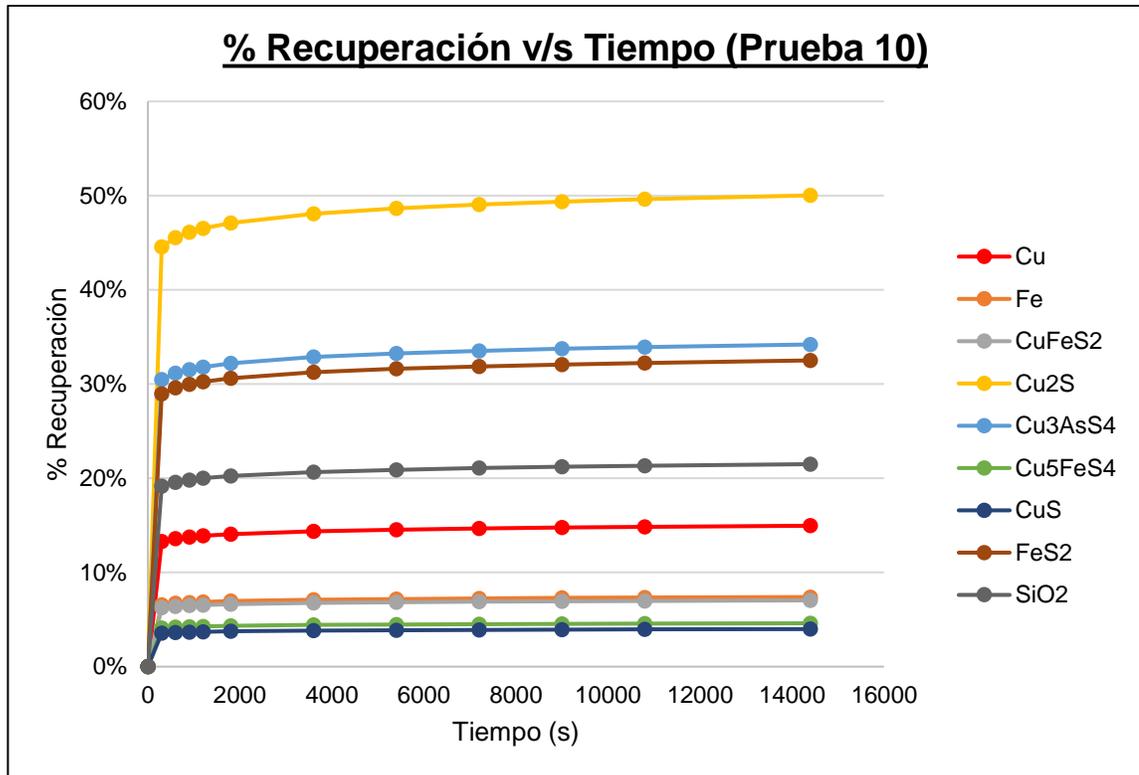


Gráfico 6: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 10

A cerca del Grafico 6, se desprende un comportamiento logarítmico en todas sus curvas. En cuanto a los elementos químicos analizados, se visualiza que el cobre predomina por sobre el hierro, logrando el primero recuperaciones metalúrgicas al finalizar la lixiviación un valor correspondiente a 14,96%. Asimismo, el hierro alcanzo un valor de 7,39%.

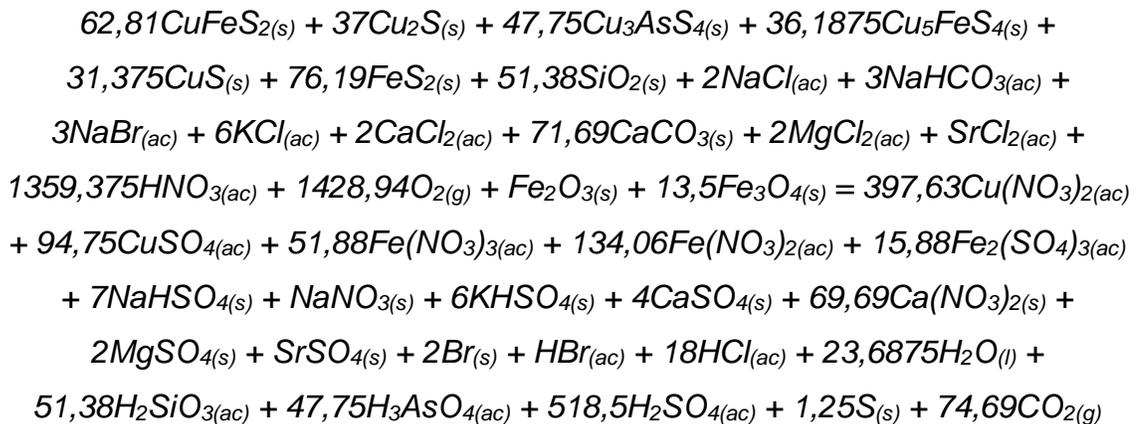
Adicionalmente, respecto con los minerales de cobre sulfurados analizados, otra vez se percibe una gran diferencia entre los mayormente recuperados con los que actúan de forma secundaria - en relación con la prueba similar realizada, la

Prueba 6. La calcosina representa el mineral mayormente recuperado, logrando así un valor de 50,03%. Luego, la enargita, resultado un 34,2% con respecto a su masa inicial. Por último, la calcopirita, la bornita y la covelina encargan los resultados más pobres, cuyos valores son 7,39%, 4,6% y 3,99% respectivamente.

En contraposición a la *Prueba 6* (de prácticamente similares características), la pirita y la sílice mejoran sustancialmente su recuperación metalúrgica. Alcanzando resultados de 32,51% y 21,49%, respectivamente, al finalizar la lixiviación.

En la Ecuación 16, se presenta la reacción general de lixiviación referente a la *Prueba 10*.

Ecuación 15: Reacción general de lixiviación para la Prueba 10



5.3.6. Recuperación metalúrgica para la Prueba 12.

El Grafico 7, muestra la evolución del comportamiento másico a nivel porcentual para la *Prueba 12*, siendo esta la lixiviación del concentrado de cobre sulfurado a partir de un electrolito compuesto de agua regia más agua destilada.

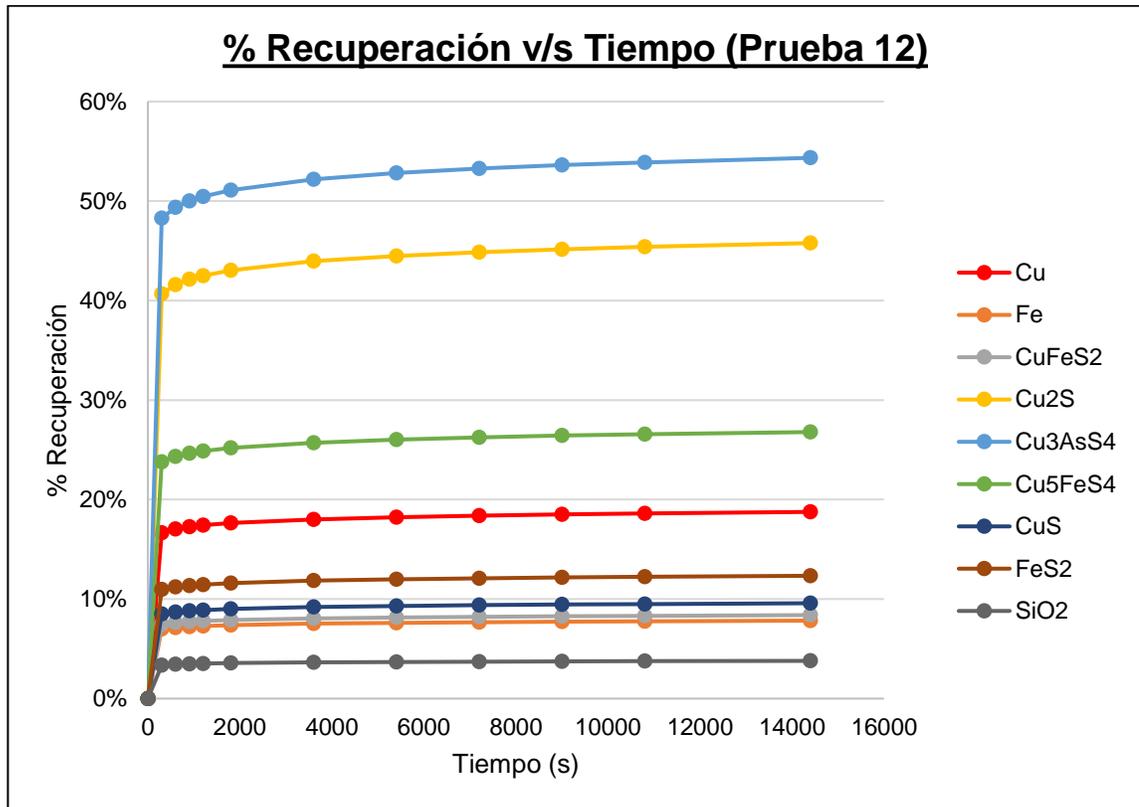


Gráfico 7: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 12

En base al Grafico 7, primeramente, se nota una igualdad en la forma de sus curvas, correspondiendo está a una de tipo logartímico. Por su parte, en relación con el cobre y hierro totalmente disueltos, resultaron rendimientos de 18,76% y 7,84% a los 14.400 (s) de lixiviación.

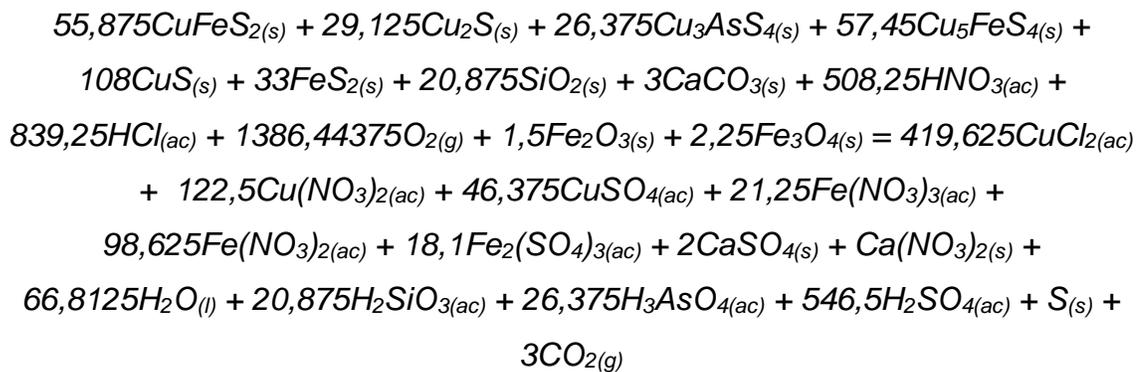
Asimismo, para los minerales de cobre sulfurados, nuevamente la enargita representa el mineral mayormente recuperado, logrando un valor de 54,34%. Seguido por la calcosina y la bornita, que alcanzaron a disolverse en un 45,78% y 26,79% respectivamente. Finalmente, la calcosina y la calcopirita son los

minerales con más bajo rendimiento en la lixiviación, con valores de 9,58% y 8,39% con respecto a su valor inicial.

Por otra parte, el cuarzo y la pirita tienen marginales rendimientos de lixiviación, consiguiendo solamente recuperaciones metalúrgicas de 12,34% y 3,79%.

En la Ecuación “” denota la reacción general de lixiviación para la *Prueba 12*.

Ecuación 16: Reacción general de lixiviación para la Prueba 12



5.4. Clasificación de espontaneidad de los diferentes minerales en la lixiviación de concentrados de cobre.

Conocidos ya los valores de la distribución másica en las diferentes pruebas de lixiviación de concentrados de cobre a partir de diferentes medios ácidos, se calcula los diferentes comportamientos termodinámicos de los minerales de cobre sulfurados constituyentes del concentrado de cobre analizado. Esto al finalizar las pruebas de lixiviación, según la variable que define la espontaneidad de ocurrencia, definida como *Energía Libre de Gibbs* (ΔG). Para ello, se empleó la base de datos del software *HSC Chemistry 6.1* y *HSC Chemistry 8.0*, ambos de la empresa finlandesa *Outotec* ©. En los Gráficos 8, 9, 10, 11 y 12 se muestran esos resultados.

Las columnas de color naranja reflejan el valor de energía libre obtenida, correspondiente a las reacciones generales de lixiviación. Igualmente, las columnas color azul son referentes al mismo valor mencionado, pero para la reacción general de un mineral, siendo distintas para cada prueba de señalada. Por último, las columnas de color gris, (nombradas como reacción principal), representan la reacción de un mineral que tiene mayor implicancia dentro de la totalidad de reacciones unitarias que ocurren en el sistema de lixiviación.

Con respecto a las columnas de color naranja, siendo iguales en todos los gráficos mostrados, cabe señalar que la prueba que presenta mayor espontaneidad es la *Prueba 2*, con un valor de -125,7 (J), correspondiente a la lixiviación por medio de ácido sulfúrico más agua destilada. Seguida por la *Prueba 12*, logrando un resultado de -106,96 (J), correspondiente a lixiviación mediante agua regia más agua destilada. En tercer lugar, estaría la *Prueba 8* donde se lixivio con ácido sulfúrico más agua de mar, alcanzando los -94,48 (J). Finalmente, las *Prueba 10* (ácido nítrico más agua de mar), *Prueba 6* (ácido nítrico más agua destilada) y *Prueba 4* (ácido clorhídrico más agua destilada) cierran la lista, cuyos valores alcanzados son de -89,69 (J), -79,35 (J) y -74,93 (J), respectivamente.

5.4.1. Comportamiento termodinámico de la calcopirita.

El Grafico 8, refleja los diferentes valores termodinámicos de la calcopirita en las diferentes pruebas de lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.

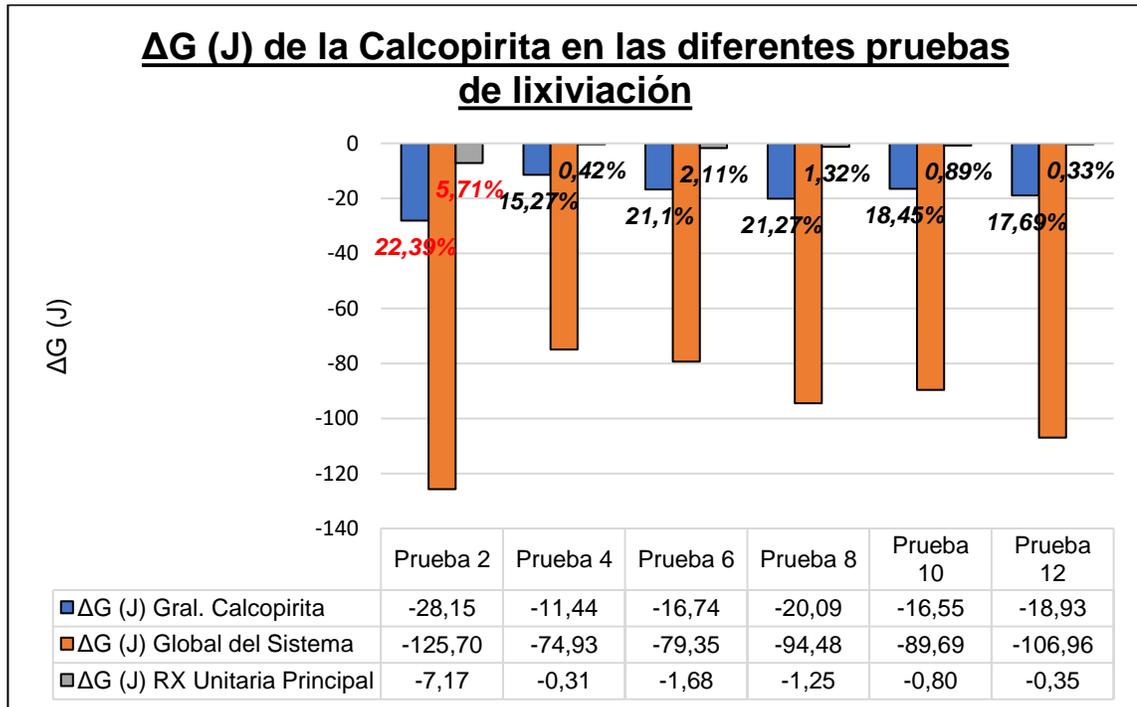
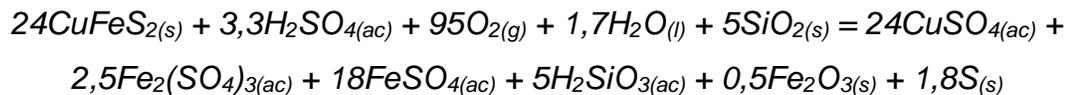


Gráfico 8: ΔG de la calcopirita en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

Con respecto al Grafico 8, se observa que para todas las pruebas analizadas existe una relativa similitud en el comportamiento las espontaneidades de ocurrencia, destacando por encima de todas a la *Prueba 2*, cuya reacción es:

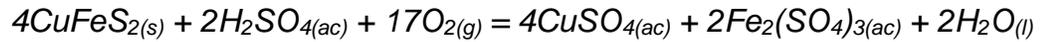
Ecuación 17: Reacción general de la calcopirita



Por otra parte, existe además otra similitud, en que la calcopirita representa aproximadamente a la quinta parte de la totalidad energética generada por las pruebas. Por consiguiente, cabe destacar que este mineral cumple una significativa importancia en la lixiviación de concentrados de cobre, mediante el empleo de medios ácidos.

En cuanto a las reacciones unitarias, principalmente se destaca que, por lo general, en las pruebas realizadas, estas no tienen una elocuente importancia - salvo para la *Prueba 2*. Cuya reacción representa aproximadamente a la cuarta parte del total energético generado por este mineral en dicha prueba, siendo esta la siguiente:

Ecuación 18: Reacción unitaria principal de la calcopirita



Finalmente, en base a lo señalado en el *ANEXO 1*, a modo de conclusión se destaca que la calcopirita tiene un mismo patrón de exigencia de disolución, que sería principalmente el oxígeno, con cerca de 4 moles por cada 1 de cobre, para luego, de forma menos destacada estaría el ácido, el agua y la sílice.

5.4.2. Comportamiento termodinámico de la calcosina.

El Grafico 9, muestra la diversidad de magnitudes termodinámicas para la calcosina en las diferentes pruebas de lixiviación de concentrados de cobre sulfurados realizados

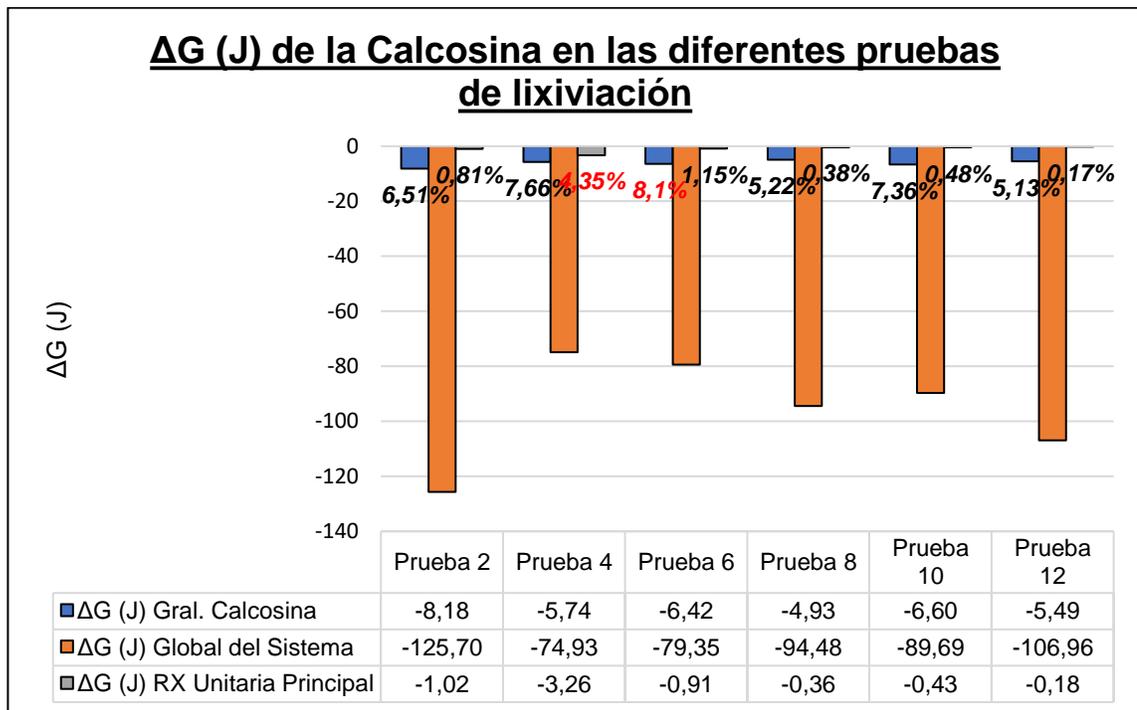
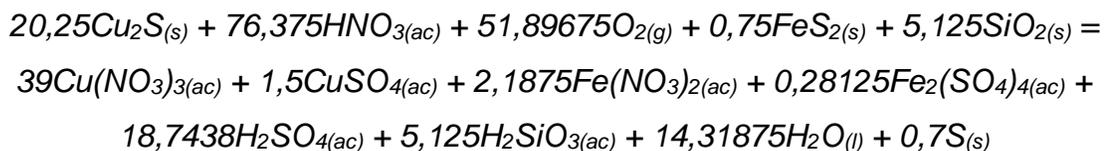


Gráfico 9: ΔG de la calcosina en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

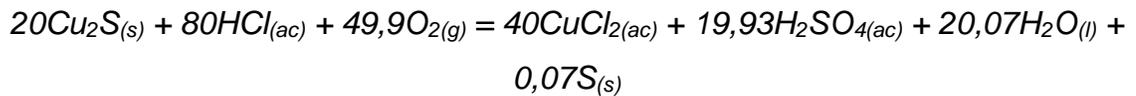
En relación con el Grafico 9, a priori, es preciso mencionar, la baja significancia a nivel termodinámico de este mineral en la lixiviación, acaparando solo menos de la décima parte de la totalidad energética generada para todas las pruebas mostradas. Por su parte, consiguió una mayor espontaneidad, en relación con el total desarrollado, la *Prueba 6*, cuya reacción es:

Ecuación 19: Reacción general de la calcosina



Respecto a las reacciones unitaria, nuevamente, la mayoría no tiene gran importancia en el total energético alcanzado por la calcosina, exceptuando eso si a la *Prueba 4*, cuya reacción unitaria logra el 43,21% respecto al total logrado. Siendo esta reacción la siguiente:

Ecuación 20: Reacción unitaria principal de la calcosina



Por último, en el *ANEXO 2* se puede ver que la calcosina al igual que el mineral anteriormente señalado también contiene de ciertos patrones comunes para la disolución de este mineral, destacando así nuevamente al oxígeno, cuya necesidad es de 1 mol por cada 1 mol de cobre aproximadamente, adicionalmente el ácido exige entre 1 a 2 moles por cada 1 mol de cobre. Finalmente, el ion férrico y la sílice cumplen también un rol importante en la lixiviación.

5.4.3. Comportamiento termodinámico de la enargita.

El Grafico 10, equivale a los resultados termodinámicos alcanzados por la enargita, en las distintas experiencias de lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.

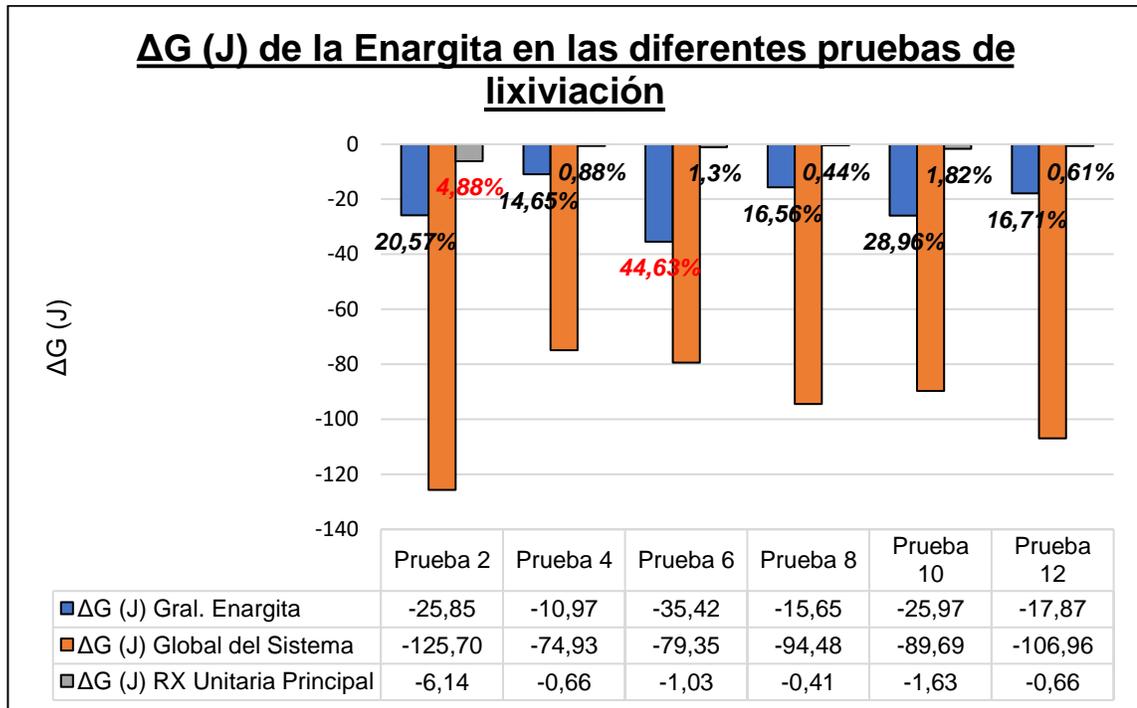
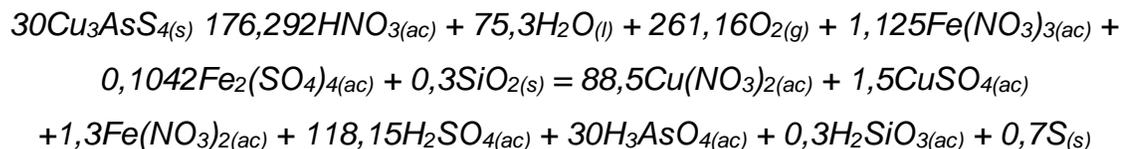


Gráfico 10: ΔG de la enargita en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

Respecto al Grafico 10, primero, se nota una gran variación en el efecto de la enargita con respecto la espontaneidad de lixiviación, que va desde los 44,63% para la *Prueba 6* a 14,65% para la *Prueba 4*, todo esto en relación con el total energético alcanzado por su correspondiente prueba.

La reacción de la Ecuación 22 muestra el mejor valor obtenido:

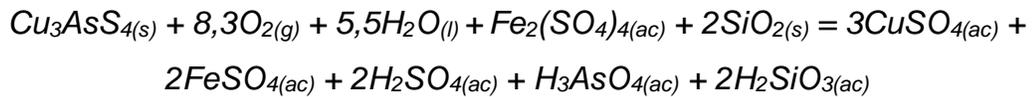
Ecuación 21: Reacción general de la enargita



No solo se obtienen buenos resultados en la *Prueba 6*, sino que también en las *Pruebas 10 y 2* que logran sobrepasar en más de una quinta parte su implicancia en el total energético alcanzado en las ya nombradas pruebas de lixiviación.

Por su parte, las reacciones miradas desde un punto de vista unitario no tienen mayor importancia dentro del total energético alcanzado por la enargita. Eso sí, en la *Prueba 2*, la Reacción 23 se llevó aproximadamente la cuarta parte de los -25,5 (J), alcanzados por la enargita en esa prueba. La Ecuación 23 muestra la reacción unitaria principal de la enargita:

Ecuación 22: Reacción unitaria principal de la enargita



Por último, en el *ANEXO 3* se puede observar que se repite otra vez, como ya se viene dando con los otros minerales nombrados, que la enargita sigue ciertos estereotipos en las exigencias moleculares para que este logre su disolución, tales como el oxígeno, el agua y la sílice en todas las pruebas, el ion férrico (*Pruebas 2, 4, 8, 10 y 12*) y menormente el ácido, utilizado solo en las *Pruebas 4, 6, 10 y 12*.

5.4.4. Comportamiento termodinámico de la bornita.

El Grafico 11, representa los resultados termodinámicos logrados por la bornita, en las diversas pruebas de lixiviación realizadas, con distintos medios ácidos sobre el concentrado de cobre sulfurado.

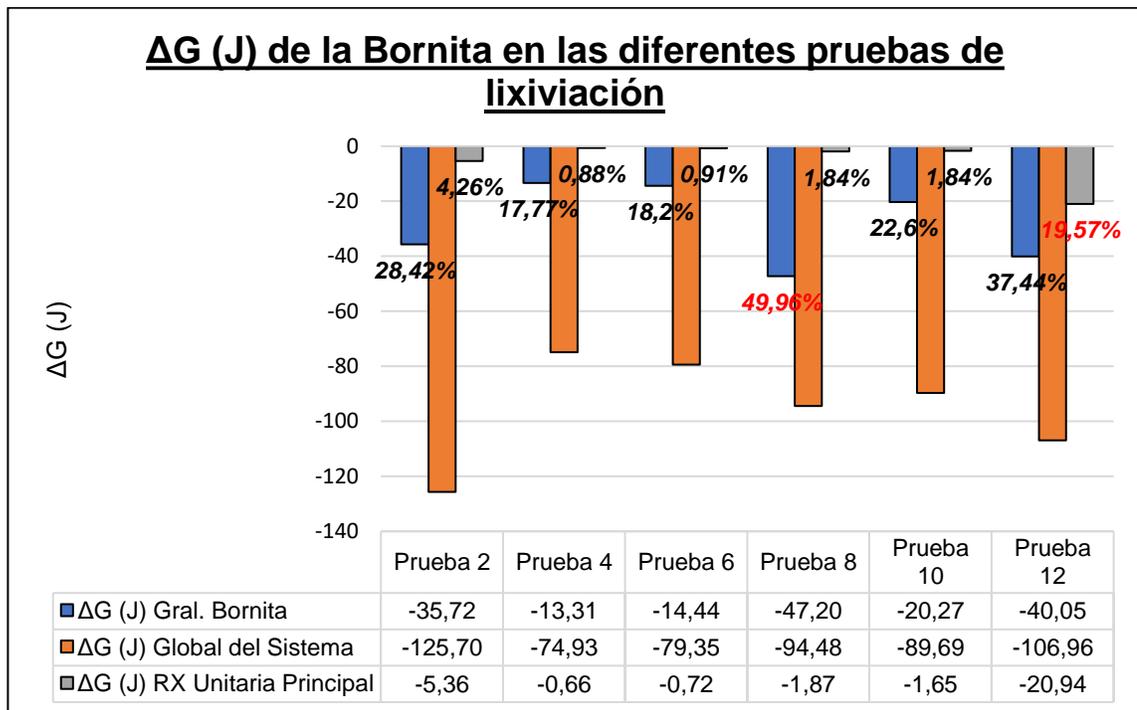
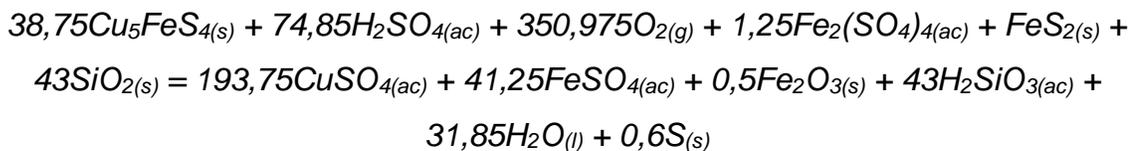


Gráfico 11: ΔG de la bornita en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

Observando el Grafico 11, se desprende que la bornita presenta un comportamiento heterogéneo a nivel termodinámico. Destacando así a la *Prueba 8*, el cual se obtuvo un 49,6% del total energético alcanzado en dicha prueba, siendo su reacción la siguiente:

Ecuación 23: Reacción general de la bornita

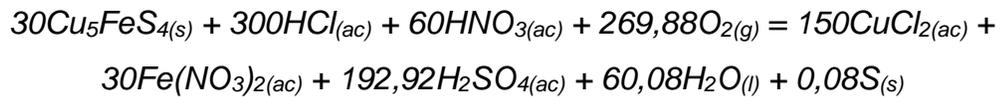


Aunque, la bornita no solo obtiene buenos resultados termodinámicos en la anterior prueba, sino también con su similar, la *Prueba 2*, el cual logra un valor de

-35,72 (J) o más bien el 28,42% respecto a los -125,7 (J) alcanzados en esa prueba. Además, en la *Prueba 12*, este mineral alcanza el 37,44% de los -106,96 (J) obtenidos en esa prueba.

Por otro lado, se observa que, para reacción principal unitaria para la bornita, en general no tienen mayor relevancia en el total logrado por el sistema. En contraste, en la *Prueba 12* esta reacción marco una real significancia, consiguiendo aproximadamente la mitad de la energía total aportada por la bornita, cuya reacción es:

Ecuación 24: Reacción unitaria principal de la bornita



Se desprende según lo muestra el al *ANEXO 4*, que, para la bornita, en la generalidad de los casos estudiados, es necesario disponer para que se produzca su lixiviación principalmente de la presencia de oxígeno, como también de ácido, ion férrico y cuarzo.

5.4.5. Comportamiento termodinámico de la covelina.

El Gráfico 12, muestra los efectos termodinámicos de la covelina en las diferentes pruebas de lixiviación, realizadas sobre el concentrado de cobre sulfurado.

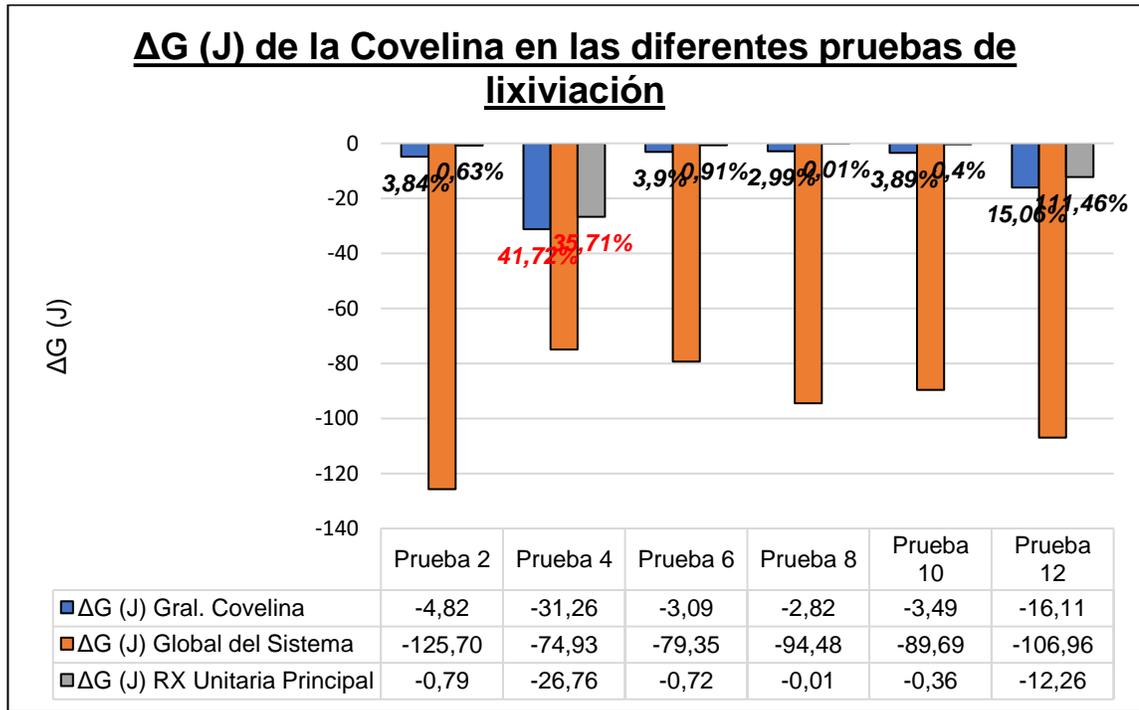
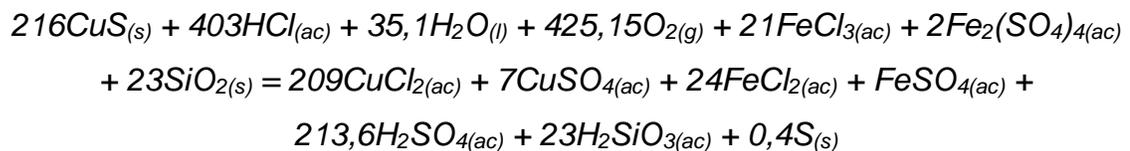


Gráfico 12: ΔG de la covelina en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

A partir del Gráfico 12, se desprende que este mineral no representa un gran aporte en la energía libre de gibbs de la lixiviación, exceptuando eso si a la *Prueba 4*, en donde se lleva el 41,72% de los -74,93 (J) alcanzados en su totalidad. Siendo su reacción:

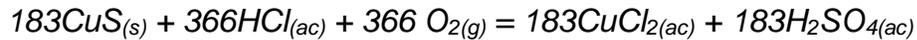
Ecuación 25: Reacción general de la covelina



Por otra parte, con respecto a la reacción unitaria principal, nuevamente la reacción de la *Prueba 4* es de significativa importancia en la espontaneidad de la

lixiviación del mineral mencionado, alcanzado el 85,59% de los -31,26 (J) logrados por la covelina, cuya reacción es:

Ecuación 26: Reacción unitaria principal de la covelina



Finalmente, tal como se muestra en el ANEXO 5 la covelina necesita para que ocurra su disolución en todas sus pruebas la presencia de oxígeno mayoritariamente, agua, ion férrico y sílice. Por otra parte, Para las pruebas realizadas con ácido sulfúrico, siendo esta las *Pruebas 2 y 8* no es necesaria la presencia de este agente lixivante.

5.5. Distribución del Arsénico y el Silicio como impurezas en la lixiviación de concentrados de cobre.

Los Gráficos 13 y 14, presentan los resultados correspondientes a la distribución másica en kilogramos del arsénico y el silicio al transcurrir los 14.400 (s) de lixiviación, para las seis pruebas efectuadas sobre el concentrado de cobre sulfurado mediante diferentes medios ácidos.

Por su parte, las columnas de color azul representan la masa total de arsénico y silicio en el concentrado de cobre sulfurado de forma inicial. Por lo contrario, las columnas de color naranja muestran el contenido de arsénico y silicio disuelto en el electrolito generado. Finalmente, la columna de color gris refleja la cantidad másica de arsénico que precipito al final de la lixiviación.

En relación con lo anterior, cabe destacar que la diferencia entre el valor de la columna azul con su respectiva columna naranja indica la cantidad de arsénico o silicio que salieron en los ripsos de lixiviación respectivamente. Además, valor porcentual mostrado en la parte superior de las columnas naranjas y gris representan la recuperación metalúrgica del constituyente.

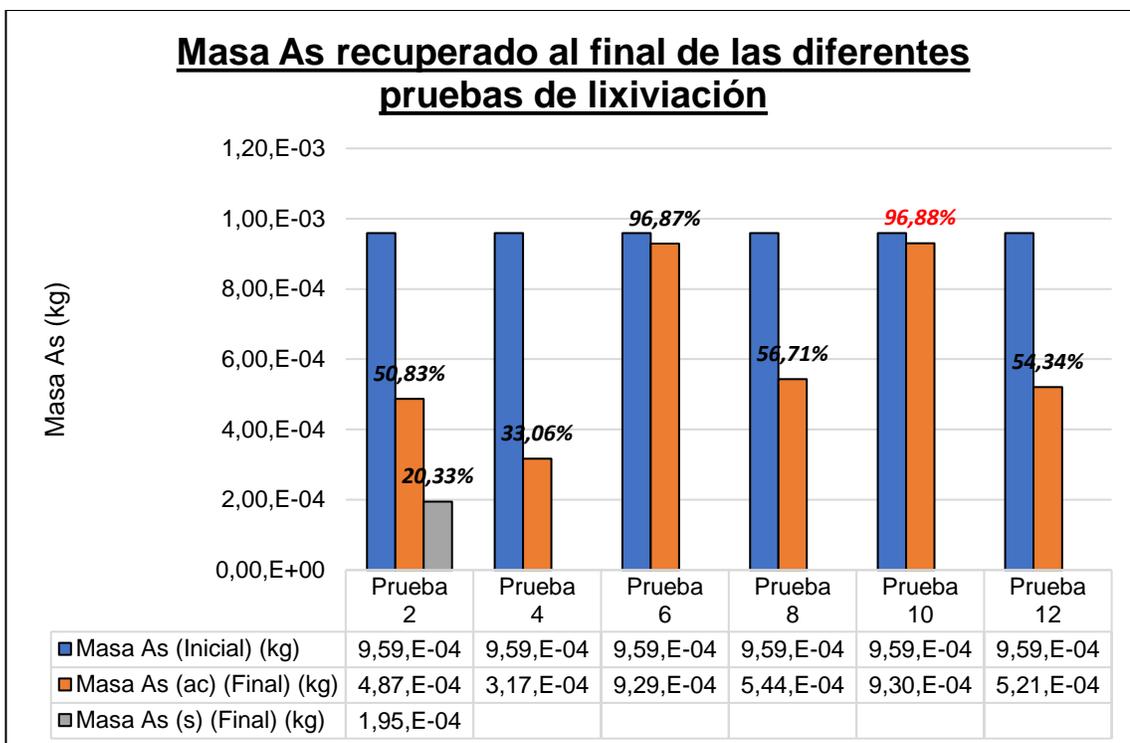


Gráfico 13: Distribución másica del arsénico en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

Al observar el Gráfico 13, cabe mencionar que se percibe una gran variedad en la cantidad de arsénico disuelto, predominantemente formando moléculas de ácido tetraoxoarsénico (V) (H_3AsO_4). Este, logra un valor máximo en las *Pruebas 6 y 10*, ambas realizadas con ácido nítrico, logrando para la primera, que fue hecha con agua destilada, una recuperación del 96,87%, por otra parte, la segunda, hecha con agua de mar, alcanzó una recuperación de 96,88%.

En contraste las *Pruebas 2, 8 y 12*, realizadas con ácido sulfúrico más agua destilada, ácido sulfúrico más agua de mar y agua regia más agua destilada, respectivamente, consiguieron recuperaciones metalúrgicas del arsénico en forma acuosa al orden de 50%.

Por otra parte, se presentó otra formación molecular del arsénico únicamente en la *Prueba 2*, a diferencia del anterior ésta en estado sólido en forma de precipitado, cuya nomenclatura stock es óxido de arsénico (III). Este constituyente logró recuperaciones metalúrgicas a los 14.400 (s) de 20,33%.

Finalmente, es importante señalar que la procedencia del arsénico para esta prueba viene única y exclusivamente desde la enargita (Cu_3AsS_4), ya que es el único mineral detectado que poseía este elemento químico en la muestra inicial de concentrado de cobre sulfurado.

Por lo contrario, el Grafico 14, muestra el comportamiento de la distribución del silicio al finalizar el periodo de lixiviación a los 14.400 (s).

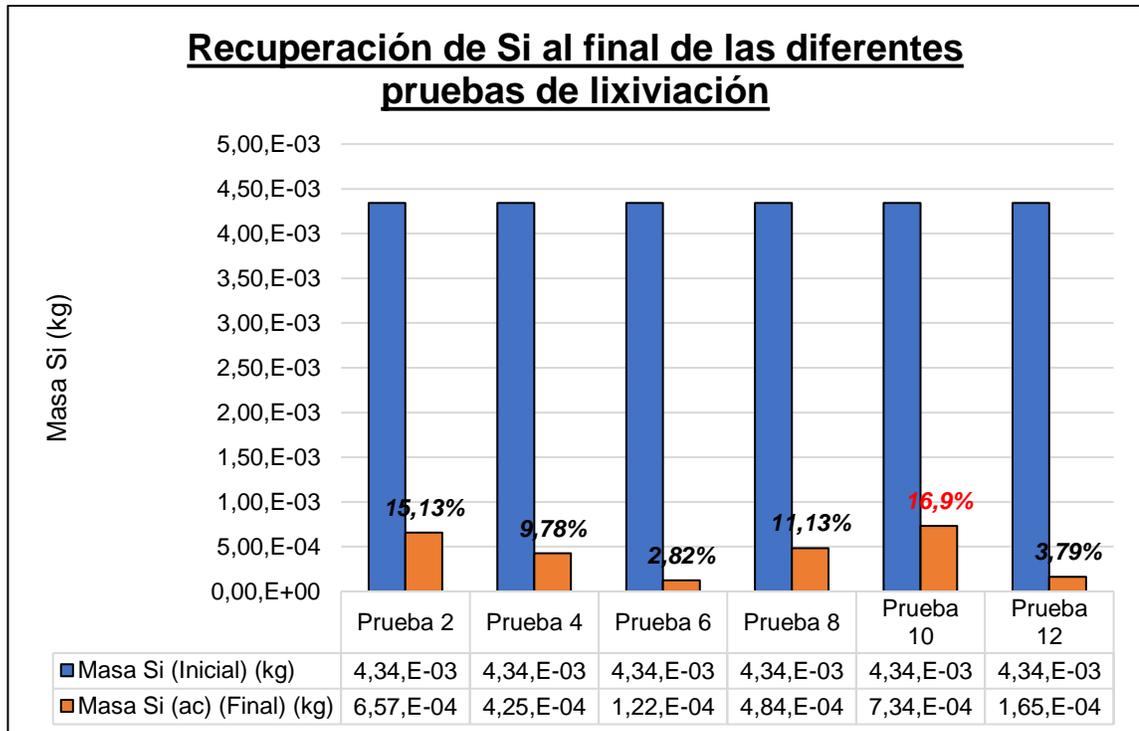


Gráfico 14: Distribución másica del silicio en las pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

Se observa en el Grafico 14, un rango más acotado de disolución del silicio, a diferencia del arsénico, además la molécula formada predominantemente es ácido trioxosilícico (IV) (H_2SiO_3). El silicio mayormente se lixivio en la *Prueba 10*, por medio de ácido nítrico más agua de mar, con un 16,9% de recuperación.

Lo sigue la *Prueba 2*, *Prueba 8* y *Prueba 4* con valores de 15,13%, 11,13% y 9,78%, respectivamente. Finalmente, de forma marginal, en las *Pruebas 12* y *6* solo se alcanzaron recuperaciones de 3,79% y 2,82% (Todos estos valores con respecto a los 14.400 (s) de lixiviación).

Por último, esta disolución del silicio proviene única y exclusivamente de la sílice (SiO_2), ya que solamente existía información termodinámica en el software empleado para este mineral, cabe también destacar que también existen otros minerales de tipo ígneo que también constituyen sílice en su estructura molecular.

5.6. Efecto del potencial del electrolito en la recuperación de cobre.

Los Gráficos 15 y 16, representan la consecuencia producida en el potencial de lixiviación (ϵ), como respuesta a disminuir el pH de la pulpa de lixiviación sistema (μ) siendo el objetivo de mejorar las espontaneidades de lixiviación (ΔG) y por ende también, las recuperaciones metalúrgicas, dado por la Ecuación "" referente al potencial químico.

Por su parte, el Grafico 15, refleja el comportamiento de las variables anteriormente señaladas, para la *Prueba 14*, siendo esta correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados por medio de una solución lixivante compuesta de ácido sulfúrico más agua destilada. Recordar, que la diferencia que existe con la *Prueba 2* radica esencialmente en el pH de la pulpa generada, cuyo valor para el recién nombrado se estandarizo en 1 y el efectuado en la *Prueba 14* se buscó llegar hasta un punto en que no se pudiera más disminuir más el pH, logrando finalmente un valor de 0,06.

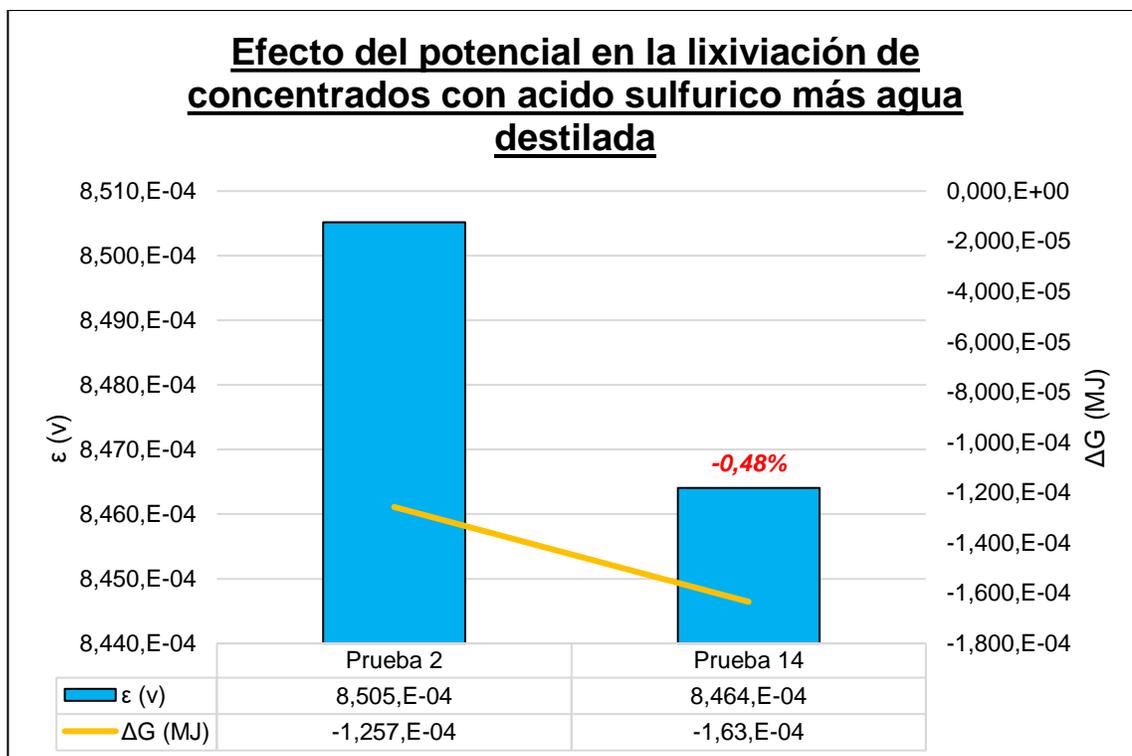


Gráfico 15: Efecto del potencial en la lixiviación de concentrados con ácido sulfúrico más agua destilada

En base al Gráfico 15 se aprecia inicialmente una ligera disminución en el potencial de lixiviación, siendo esto de 0,48% con respecto a los $8,505 \cdot 10^{-4}$ (V) alcanzados por la *Prueba 2* inicialmente. Por otra parte, referente a la espontaneidad del sistema de lixiviación, se obtuvo en esta ocasión un impacto más significativo, logrando hacerlo menos espontáneo en un 24,86%.

Finalmente, como consecuencia de ambas alteraciones en el sistema de lixiviación, se consiguió mejorar - en relación con la *Prueba 2* - la concentración de cobre y hierro en un 5,57% y 28,95%, respectivamente. Se hace presente, que inicialmente en la *Prueba 2* se obtuvieron electrolitos de 12,26 (g/l) para el cobre y 4,65 (g/l) para el hierro.

Desde otra perspectiva, el Gráfico 16 muestra el comportamiento de las variables nombradas al comienzo del subcapítulo, sobre la *Prueba 16*, respecto a la lixiviación de concentrados de cobre sulfurado mediante un electrolito lixivante de ácido sulfúrico más agua de mar. En su símil, la *Prueba 8* se distingue

únicamente por el pH que contiene la pulpa generada, resultado para esta con un valor de 1, en el caso de la *Prueba 16* a la cual se le agrego ácido sulfúrico hasta que no se pudiera bajar más su pH, como desenlace se alcanzó un valor de 0,06.

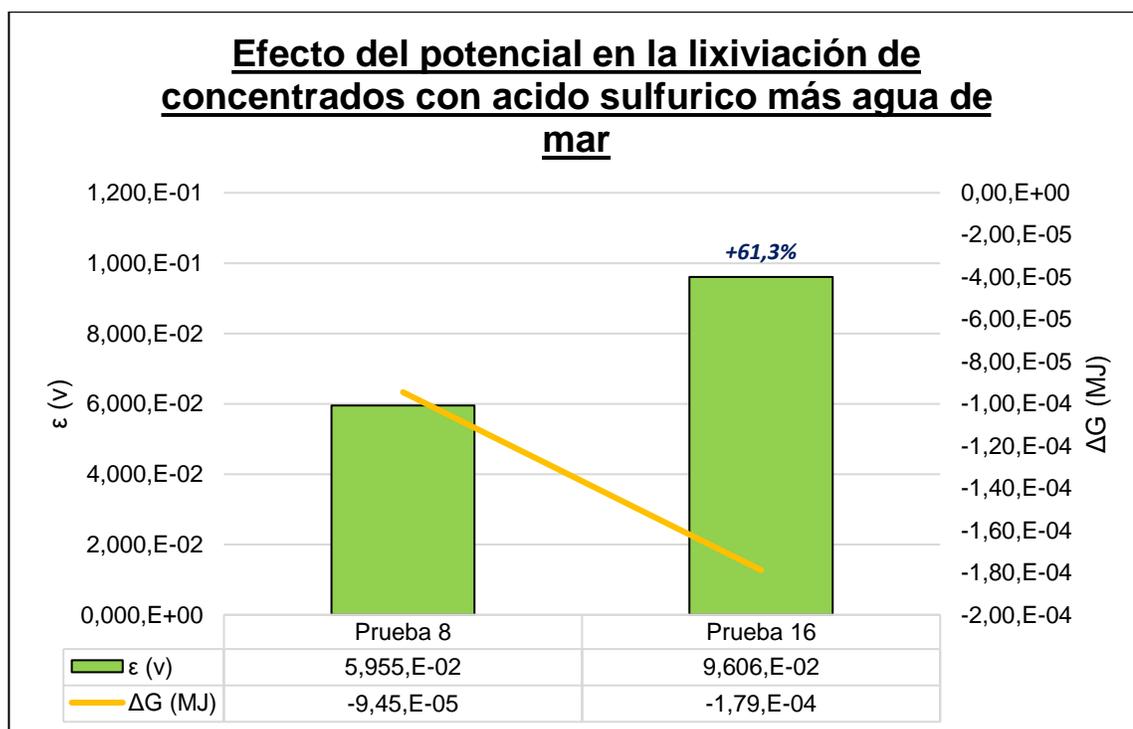


Gráfico 16: Efecto del potencial en la lixiviación de concentrados con ácido sulfúrico más agua de mar

Sobre el Gráfico 16 se observa que la *Prueba 16* causó un impacto significativo en el potencial de lixiviación, aumentándolo en un 61,3% en función a los $5,955 \cdot 10^{-2}$ (V) logrado en la *Prueba 8*. Además, también se mejoró considerablemente la espontaneidad de la lixiviación, creciendo en un 89,41%.

Por último, por efecto de mejorar el rendimiento de estas dos variables, se mejoró la recuperación metalúrgica del cobre y del hierro en un 9,77% y 265,42%, con respecto a los valores obtenidos en la *Prueba 8*, que contenían concentraciones de estos mismos elementos de 12,14 (g/l) y 1,43 (g/l).

5.7. Efecto de la irradiación solar como solución a problemas operacionales en la lixiviación de concentrados de cobre.

La lixiviación de concentrados de cobre enfrenta un problema operacional de real importancia, siendo uno de estos los arrastres de reactivos de flotación por parte del concentrado de cobre. Los sulfuros al entrar en contacto con un agente lixivante de tipo ácido producen una amplia gama de gases, tales como SO_2 , NO_2 , NO , N_2O_2 , N_2O_3 , O_2 , etc. Estos gases desde un punto de vista termodinámico son inestables en ambientes acuosos, tal como ocurre en la lixiviación, por ende, al entrar en contacto con oxígeno y agua producen nuevamente su respectivo ácido. Pero, al parecer no todos esos gases siguen ese camino, provocando un aumento significativo en la tensión superficial de los reactivos arrastrados y por consiguiente la generación de una alta cantidad de burbujas difícilmente coalescentes (Ver Imagen 16).



Imagen 16: Efecto del arrastre de reactivos de flotación en la lixiviación de concentrados de cobre

Al no tener información precisa sobre la forma de la cadena orgánica que constituyen los reactivos se flotación, se procedió a ver desde un punto de vista empírico el efecto de los rayos UV, irradiados por el sol, como respuesta a la degradación o rompimiento de la cadena que forman estos reactivos. Así pues, se generaron 3 muestras de concentrados y se irradiaron en el transcurso de 86.400 (s), 604.800 (s) y $1,814 \cdot 10^6$ (s). Como consecuencia, los resultados fueron distintos a los esperados, ya que los reactivos de flotación continuaron actuando de la misma manera y la recuperación metalúrgica se fue disminuyendo paulatinamente.

El Grafico 17, muestra la evolución en la recuperación metalúrgica de los minerales sulfurados de cobre al cabo de 14.400 (s) de lixiviación, para las distintas pruebas de irradiación solar efectuadas. Cabe destacar también, que la solución lixivante utilizada es de ácido sulfúrico más agua destilada, de igual modo, la pulpa generada se estandarizo con un pH de 1.

Por otra parte, las *Pruebas 18, 20 y 22* corresponden a la lixiviación de los concentrados irradiados a los 86.400 (s), 604.800 (s) y $1,814 \cdot 10^6$ (s), respectivamente.

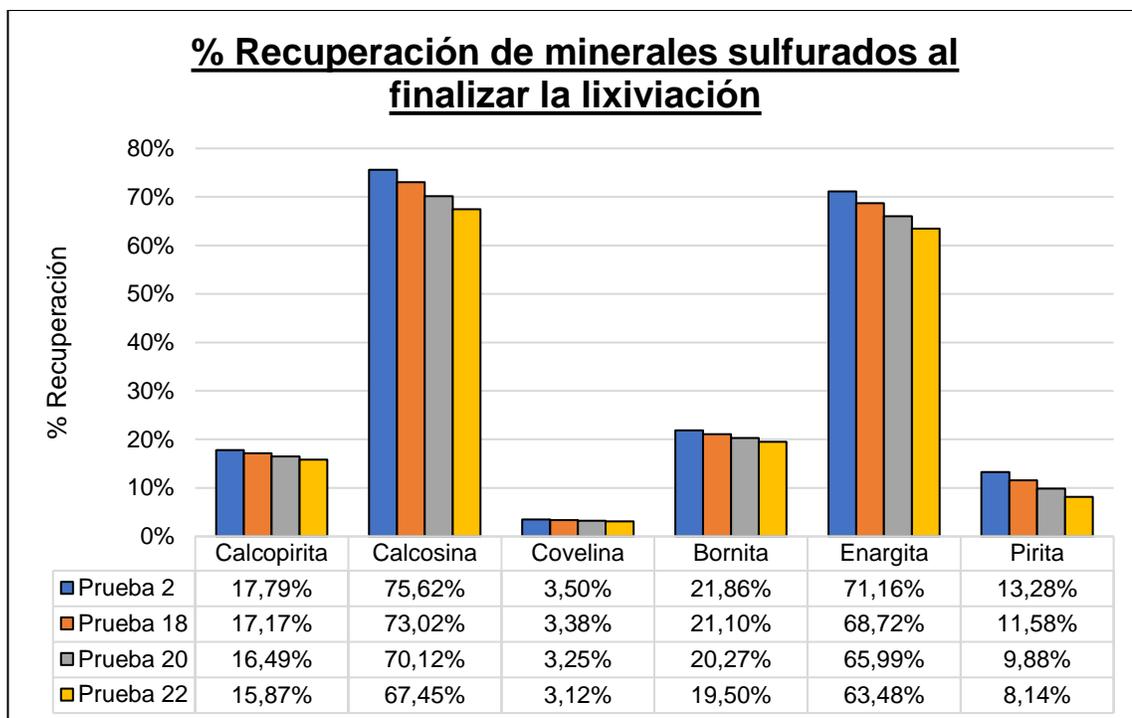


Gráfico 17: Recuperación metalúrgica en las pruebas de lixiviación de concentrados de cobre sulfurado irradiado

En base al Gráfico 17, inicialmente se visualiza que en la totalidad de minerales se aprecia una disminución en las recuperaciones metalúrgicas, así como fue señalado en párrafos anteriores. Cabe subrayar que esta disminución afecta de manera distinta a los minerales sulfurados, encabezados en esta oportunidad por la calcosina, que, en promedio por prueba, disminuyó su disolución en un 2,72%, seguida por la enargita con un de 2,56%. De forma intermedia, la pirita se vio afectada por prueba en un 1,71%. Finalmente, la bornita, la calcopirita y la covelina cierran este listado, disminuyendo en un 0,79%, 0,64% y 0,13% por prueba respectivamente.

Además, y, a fin de cuentas, como consecuencia de lo anterior, los electrolitos generados por estas pruebas de lixiviación experimentaron una disminución en su concentración tanto para el cobre como del hierro en un promedio de 0,68% y 0,54% por prueba, respectivamente.

Es preciso mencionar, que todas estas disminuciones porcentuales nombradas fueron hechas con respecto a los resultados obtenidos en la *Prueba 2*.

5.8. Efecto de la tostación calcio-ferrítica como solución a problemas operacionales en la lixiviación de concentrados de cobre.

5.8.1. Tostación calcio-ferrítica.

En la búsqueda de mejorar rendimientos en la lixiviación de concentrados de cobre, como también de solucionar los problemas operacionales que ocurren a consecuencia de esta metodología, se aplicó una operación unitaria previa como pretratamiento para la lixiviación, conocida como la tostación calcio-ferrítica (*Prueba 30*). Esta fue empleada durante el transcurso de 3.600 (s), con una temperatura que va entre los 773,15 a 873,15 grados kelvin.

La Imagen 17, muestra como el concentrado de cobre (color gris claro) al aplicar convección y radiación de calor, provoca un cambio en su composición mineralógica, pasando de ser del grupo de los sulfuros al de los óxidos (color café claro).



Imagen 17: Evolución de la tostación calcio-ferrítica

Cuantitativamente, el Grafico 18, revela la variación en la composición mineralógica del concentrado de cobre sulfurado al aplicarle este tipo de tostación, en donde se generó previamente una razón másica de 13:21 entre el concentrado de cobre sulfurado y oxido de calcio (CaO) de pureza técnica.

Las columnas de color azul representan la composición porcentual de los minerales de cobre sulfurados en el concentrado inicial, por lo contrario, las columnas de color naranja reflejan la composición porcentual de los minerales de cobre al finalizar la tostación. Es necesario precisar, que la composición porcentual de la calcina de tostación se ajustó a la cantidad másica correspondiente al concentrado de cobre agregado inicialmente, los resultados arrojados por los análisis de sólidos, mediante difracción de rayos X (DRX), entregaron valores representativos a la cantidad total de calcina.

Además, los valores de color rojo ubicados en la parte superior de las columnas naranjas representan variación porcentual que experimento el mineral a causa de la tostación, en función al resultado proporcionado en el concentrado inicial.

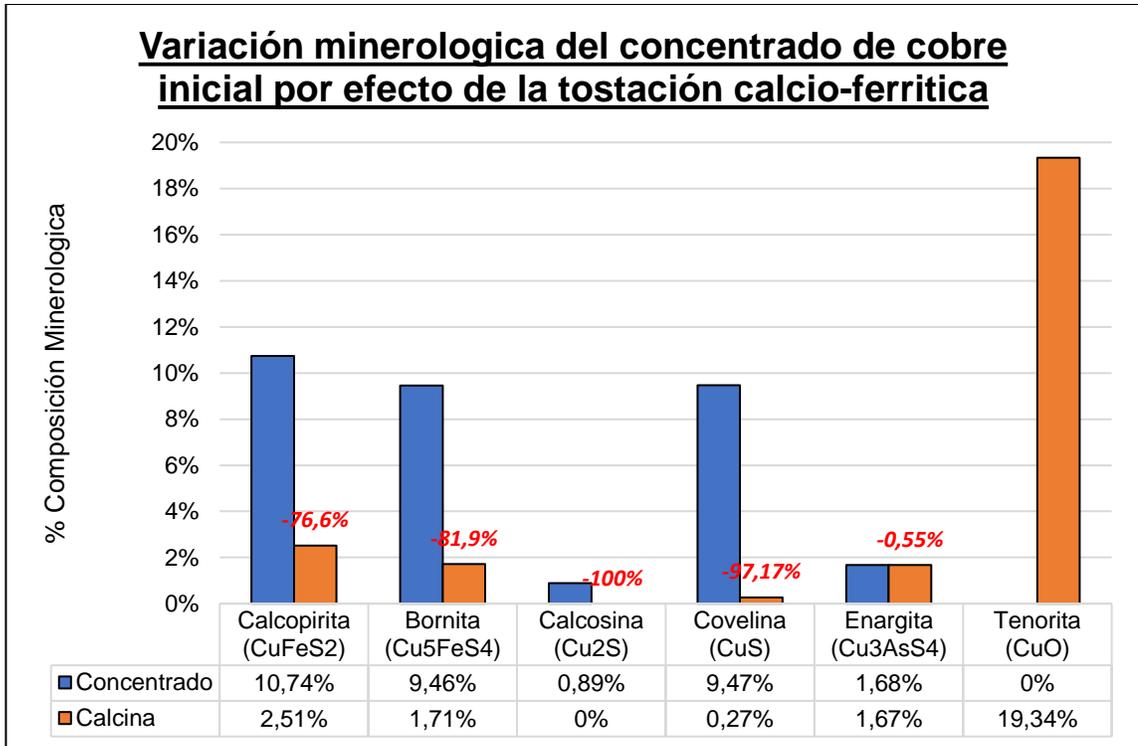


Gráfico 18: Variación mineralógica del concentrado inicial por efecto de la tostación calcio-ferrítica

Se observa del Gráfico 18, se observa que la totalidad los minerales sulfurados tienden a disminuir su participación porcentual para transformarse en tenorita (CuO). La calcosina, por su parte, desaparece completamente, la covelina solamente queda con un 2,83% de lo que tenía inicialmente. Luego, en el grupo intermedio esta la bornita y la calcopirita, rebajando su ley en un 81,9% y 76,9% respectivamente. Por detrás, la enargita no experimento grandes cambios, solamente su ley paso desde un 1,68% a 1,67%.

5.8.2. Consumo de ácido, recuperación metalúrgica y potencial del electrolito para la Prueba 24

Con respecto a la lixiviación, la Imagen 18, muestra que ya los reactivos de flotación no representan problema alguno, como el que fue descrito al comienzo del punto 5.7. La causa de lo descrito anteriormente es que, al ser los reactivos de flotación derivados de los hidrocarburos, a las temperaturas en las que se efectuó la tostación estos experimentaron combustión, terminando en su degradación química.



Imagen 18: Lixiviación de la calcina de tostación

Inicialmente, el Grafico 19, muestra el consumo de protones (H^+), provenientes del ácido sulfúrico que constituye el agente lixiviantes entre las *Pruebas 1 y 23*. Correspondientes a las experiencias de ISO-pH por sobre el concentrado de cobre y la calcina de tostación, respectivamente.

Adicionalmente, las dos columnas de color azul reflejan la cantidad másica de protones que fue añadida con el fin de generar una pulpa de pH 1, asimismo, la columna de color naranja representa la cantidad másica teórica de protones necesaria para recuperar la totalidad de cobre contenida en el sólido que se estaría lixiviando. Cabe destacar que, para la *Prueba 1* se usó 0,3 (kg) de concentrado y para la *Prueba 23* se utilizó 0,42 (kg), por lo cual, esa es la explicación de la diferencia entre ambas columnas naranjas y azules. Por último, las dos columnas de color gris muestran la cantidad real de protones consumida por parte del concentrado y la calcina, en relación con la cantidad total de cobre recuperado en la realidad.

Por otra parte, también, los números que se encuentran en la parte superior de ambas columnas grises señalan la razón entre la cantidad total añadida de protones a la solución lixivante en función a la cantidad de protones que fueron directamente participes en la disolución de los minerales de cobre.

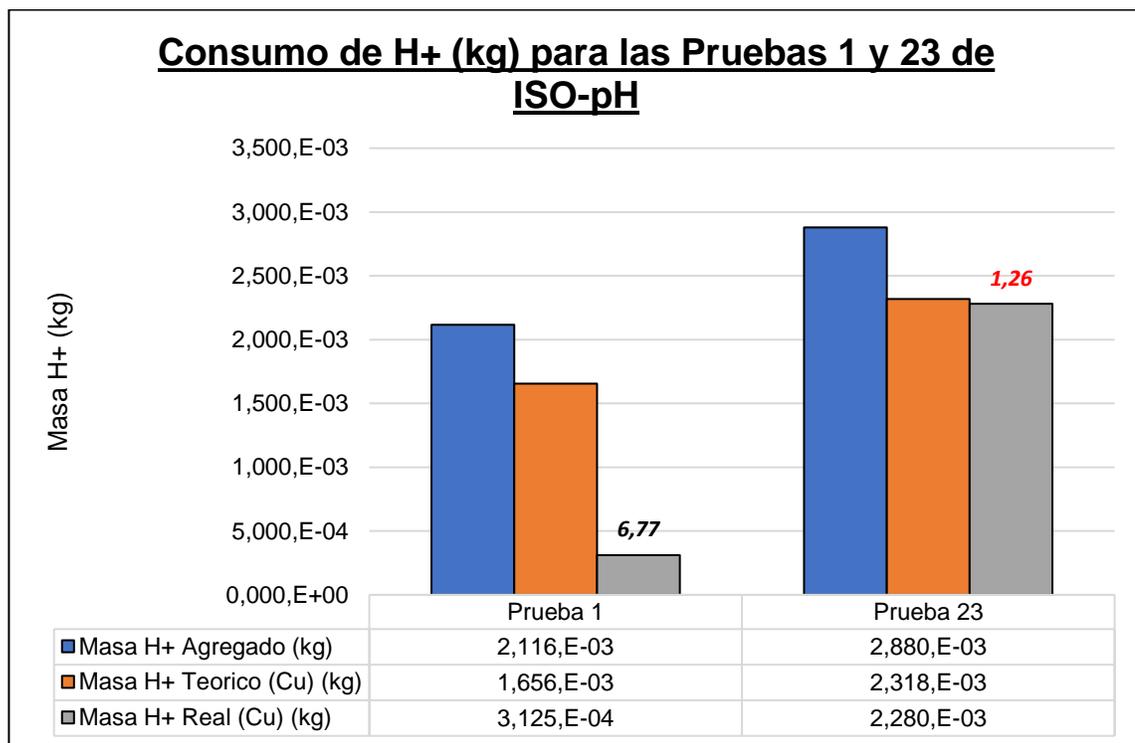


Gráfico 19: Consumo de H+ (kg) en las pruebas 1 y 23 de ISO-pH

En relación con el Grafico 19, es preciso mencionar, que entre ambas pruebas existe una gran diferencia entre la cantidad de protones utilizados para la disolución de los minerale. Esto queda evidenciado en la razón anteriormente explicada, tanto, para la *Prueba 1*, de cada 6,77 (kg) de protones agregados a la lixiviación solo 1 (kg) fue destinado para disolver 1 (kg) de cobre, en contraste, para la *Prueba 23* por cada 1,26 (kg) de protones agregados a la lixiviación, 1 (kg) fue destinado exclusivamente a disolvente 1 (kg) de cobre.

En otro orden de ideas, el Grafico 20, refleja la recuperación metalúrgica para la *Prueba 24*, correspondiente a la prueba de cinética de lixiviación por agitación de la calcina, por medio de ácido sulfúrico más agua destilada. La cantidad de cobre, hierro, calcopirita, enargita, bornita, covelina y tenorita recuperada se muestran en las curvas de color azul oscuro, roja, celeste, amarilla, verde, gris y naranja, respectivamente.

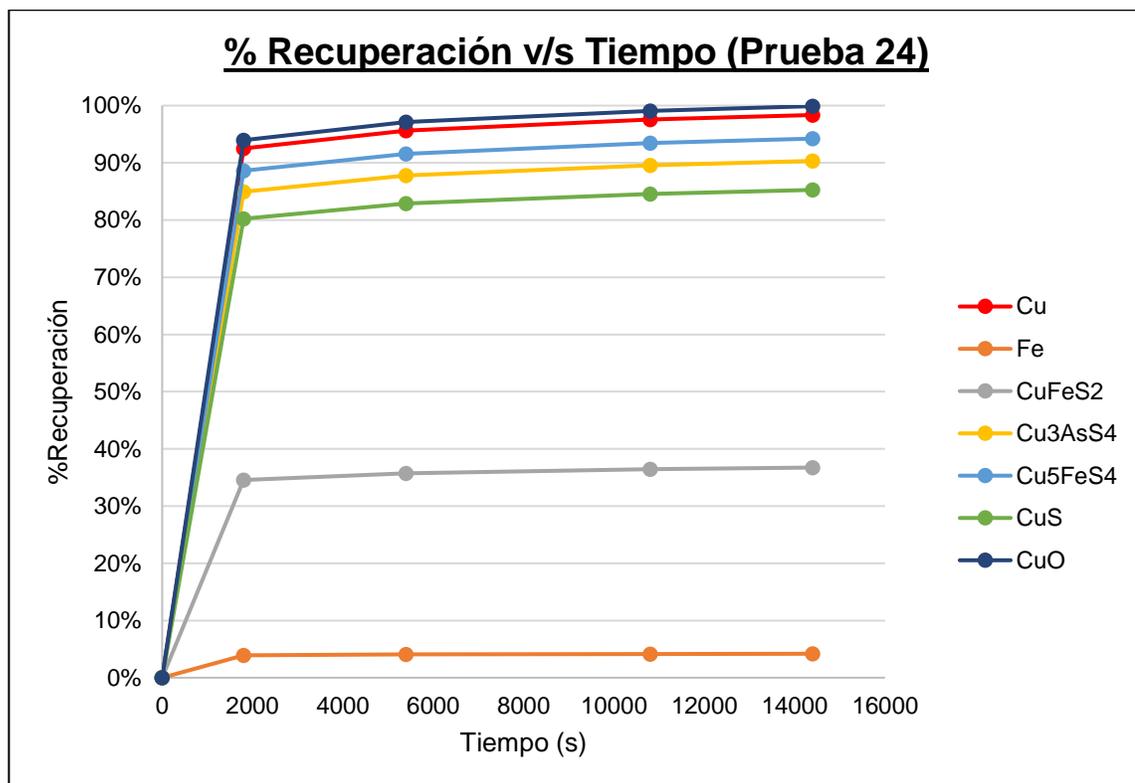


Gráfico 20: % de recuperación v/s tiempo para la Prueba 24

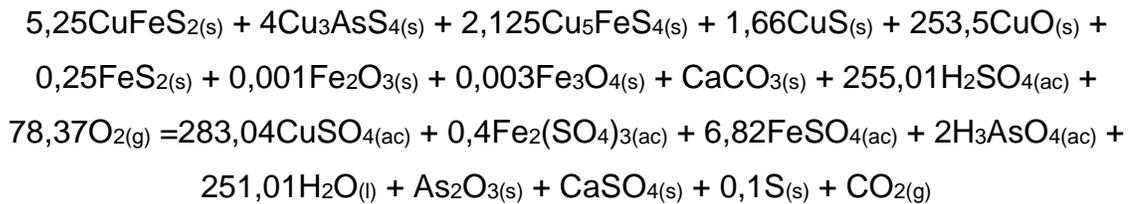
En base al Grafico 20, se visualizan que la totalidad de curvas que lo componen sufren un comportamiento logarítmico. Desde otra perspectiva, en relación con

los elementos químicos analizados, el cobre se recupera casi en su totalidad, logrando a los 14.400 (s) porcentajes de disolución de un 98,36%. En contraste, el hierro, logra recuperaciones metalúrgicas de solo 0,71% al finalizar la prueba.

En cuanto a los minerales, cuatro de los cinco minerales de cobre que componen la calcina de tostación logran recuperaciones metalúrgicas por sobre el 80%. Lo encabeza la tenorita, con un 99,9%, lo siguen la bornita, la enargita y la calcosina, con valores de 94,23%, 90,33% y 85,26% respectivamente. Cierra la lista la calcopirita, con una recuperación de un 36,73%.

La Ecuación 28, representa a la reacción química general de la *Prueba 24*.

Ecuación 27: Reacción general de lixiviación para la Prueba 24



Finalmente, el Grafico 21 da a conocer la diferencia en el potencial del electrolito generado entre la *Prueba 2*, correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre mediante ácido sulfúrico más agua destilada con la *Prueba 24*, descrita anteriormente.

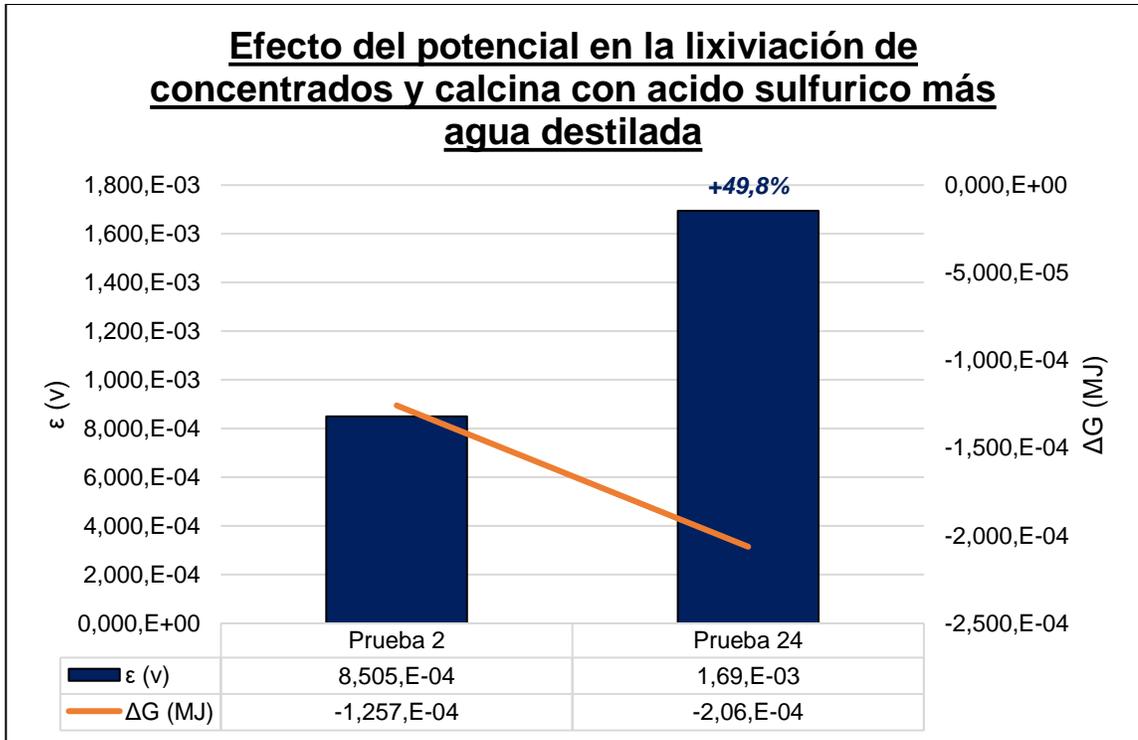


Gráfico 21: Efecto del potencial en la lixiviación de concentrados de cobre y calcina de tostación con ácido sulfúrico más agua destilada

Observando el Gráfico 21, se desprende que el potencial del electrolito creció en un 49,8%, con respecto a los $8,505 \cdot 10^{-4}$ (V) alcanzados por la *Prueba 2*. Además, la espontaneidad de la lixiviación pasó a ser de $1,257 \cdot 10^{-4}$ (J) a $-2,06 \cdot 10^{-4}$ (J), significando esto ser 38,98% más espontáneo. Estas mejoras en los rendimientos termodinámicos conllevaron a que el electrolito pasara de tener una concentración de cobre en la *Prueba 2* de 12,26 (g/l) a 97,75 (g/l), mejorando así su capacidad de disolverse en 7,97 veces. Por otra parte, con respecto al hierro, se logró disminuir su concentración desde 4,65 (g/l) a 0,39 (g/l).

CAPÍTULO 6: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.

6.1. Cinética de oxidación en la lixiviación de concentrados de cobre (Tiempo de residencia).

La mayoría de las aplicaciones de reactores de lixiviación por agitación corresponden a operacionales en donde se utiliza la totalidad del volumen del reactor con el fin de incrementar el área de contacto de la solución lixivante con el mineral sólido, para así maximizar las recuperaciones metalúrgicas. De esta manera, no es posible la determinar el tiempo de residencia óptimo mediante un simple cociente entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico de la pulpa.

Si bien no se ha referido explícitamente al tiempo de residencia óptimo para la lixiviación a lo largo de este trabajo, resulta claro suponer que éste debe estar relacionado con sus respectivas recuperaciones metalúrgicas, por lo tanto, su determinación requiere de un análisis que considere las curvas representativas a los elementos estudiados.

Los Gráficos 1, 2, 4, 6 y 7, referentes al porcentaje de recuperación en función del tiempo, para la Prueba 2, 4, 6, 8, 10 y 12 tienen en sus curvas comportamientos bastantes similares, dicho de otra manera, de tipo logarítmico. Por ende, el modelo matemático que puede cuantificar de mejor manera cual es el tiempo óptimo de residencia en función del diseño del reactor de lixiviación por agitación está de acuerdo con la Ecuación 29.

Ecuación 28: Operación matemática que define el tiempo óptimo de lixiviación.

$$\lim_{rec \rightarrow +\infty} f(t)^{-1} = t$$

Donde,

rec = Recuperación metalúrgica del elemento (X).

t = Tiempo óptimo de lixiviación (s).

$f(t)^{-1}$ = Función inversa que define a la recuperación metalúrgica del elemento analizado.

Por medio de la función limite se puede calcular las correspondientes asíntotas de las curvas, en este caso al corresponder a la función inversa de las ecuaciones logarítmicas, sería de tipo vertical. En el ANEXO 6 se pueden visualizar las ecuaciones que representan las curvas ubicadas en los gráficos anteriormente nombrados.

Los tiempos calculados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Tiempo de residencia y porcentaje de recuperación óptimo para las Pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12

N° Prueba	Cobre		Hierro	
	Tiempo (s)	% Recuperación	Tiempo (s)	% Recuperación
2	1.100	17,47%	-	-
4	850	13,75%	190	2,81%
6	670	10,7%	270	4,3%
8	-	-	230	3,4%
10	870	13,75%	430	6,65%
12	1090	17,37%	450	7,07%
Promedio	918	14,61%	314	4,85%
Desviación estándar	183,63	2,85%	118,66	1,92%
Coef. R²	0,9976		0,9972	

La tabla anterior asigna un tiempo y recuperación metalúrgica óptimo para cada prueba en estudio, permitiendo vislumbrar una parte del comportamiento cinético de la lixiviación. Cabe destacar, que para las *Pruebas 2 y 8*, respectivamente para el hierro y cobre no se le aplico este modelo matemático, debido a que el comportamiento de las curvas de recuperación es de tipo lineal.

Además, existe una significativa similitud para todas las pruebas efectuadas con los diferentes medios ácidos utilizados, el cual a priori no escatima diferencia a que medio utilizar o no, quedando avalado con los valores entregados por los promedios, desviaciones estándar y coeficientes de correlación de Pearson.

6.2. Causa de las bajas recuperaciones metalúrgicas en la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre y su posible solución.

La lixiviación de concentrados de cobre realizados a condiciones estándar, vale decir a 298,15 K y a presión atmosférica tiene paupérrimos rendimientos en su recuperación, quedando demostrado el subcapítulo 6.1, donde se definió que los tiempos óptimos de lixiviación para las *Pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12* rondan entre los 670 (s) y 1100 (s) y solo se recupera menos de la quinta parte alimentada de cobre.

La procedencia del concentrado de cobre utilizado es de la Compañía Minera San Gerónimo, de su División Talcuna. Esta operación solamente trata minerales sulfurados por medio de la vía Chancado, Molienda y Flotación, quedando demostrado con los resultados de las Tablas 4 y 5. Por ende y con relación a la Figura 1 este debería tener excelentes recuperaciones metalúrgicas, además, también el D80 de este concentrado es de 95 (μm), vale decir que el 80% del total de concentrado de cobre alimentado en la lixiviación tiene menos tamaño que el recién mencionado - análogamente, se puede comparar ese resultado con el tamaño de las células de plantas y animales más grandes existentes en el reino animal (Martines Luquez, Esquea Lozano, & Oñate Robles), por lo demás, sus granos solo pueden ser visibles mediante microscopia óptica, es por esto que se concluye que la exposición de los minerales de cobre que componen el concentrado con la solución lixivante es alta. Por otra parte, termodinámicamente son espontaneas las reacciones de los minerales sulfurados de cobre con todos los medios ácidos empleados, quedando demostrado esto en los Gráficos 8, 9,

10, 11 y 12. Es decir, que existe una rotunda contradicción entre los obtenido y lo que se debería obtener.

Con respecto a las velocidades de reacción, estas son controladas por dos vías, una química (relacionada con la teoría de Arrhenius) y otra difusional (relacionada con las leyes de fick y el modelo de núcleo sin reaccionar). A lo largo de diversos estudios ligados con el tema recién mencionado y la lixiviación en general, se ha determinado, que mediante el comportamiento de las curvas de recuperación se puede determinar qué tipo de control enfrenta la lixiviación en función del tiempo.

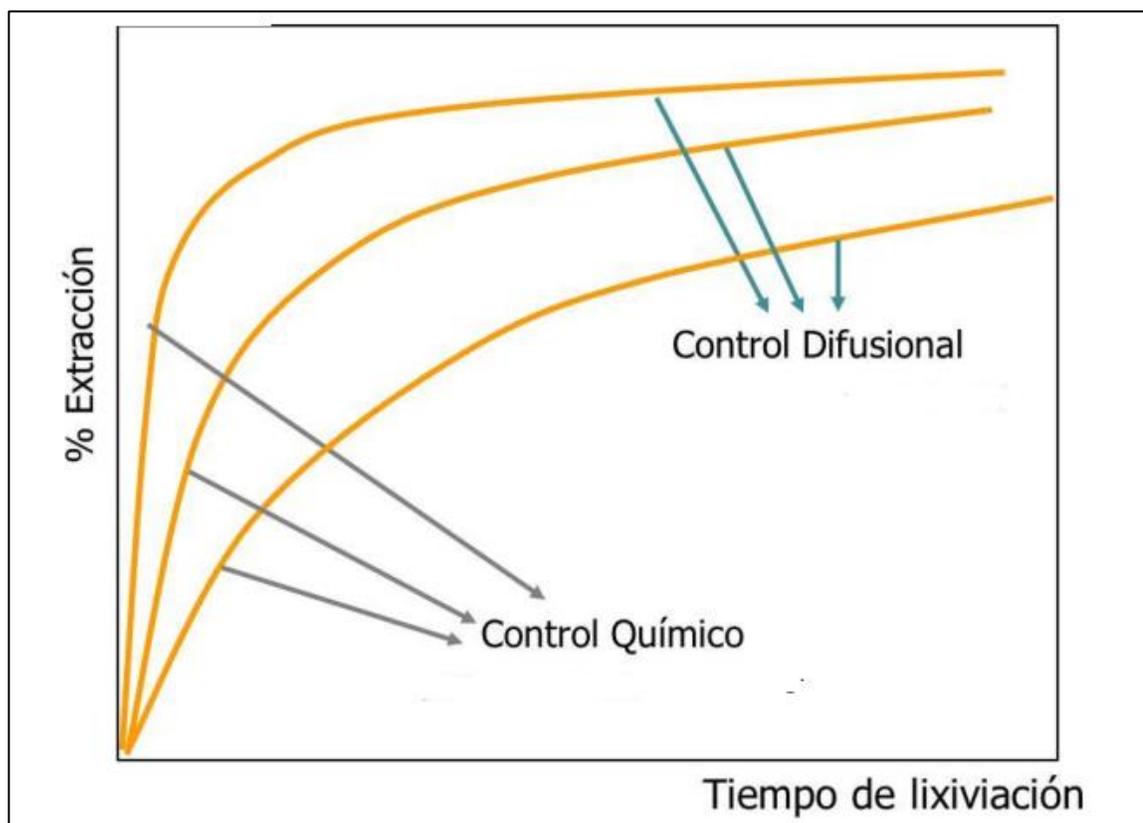


Figura 13: Determinación del control químico y difusional a partir de las curvas de recuperación (Arenas F, 1985)

En relación las curvas de recuperaciones metalúrgicas que forman los Gráficos 2, 3, 4, 5, 6 y 7, más los resultados de la Tabla 8, se concluye en primer lugar, que en relación con las curvas que tienen formas logarítmicas; a tiempos menores a los indicados como óptimos, la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados posee un control de tipo químico, en contraste, a tiempos mayores al

señalado, tienen un control de tipo difusional. Por otra parte, en cuanto a las curvas con tendencias lineales se concluye que estas tienen control de tipo mixto, vale decir que son de tipo químico y difusional.

Al ver las Ecuaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6, correspondientes a las reacciones generales de lixiviación para las *Pruebas 2, 4, 6, 8, 10 y 12*, se puede ver, que prevalece la necesidad de ácido y oxígeno en la disolución de los minerales sulfurados de cobre, quedando esto visible resumidamente en la Tabla 9.

Tabla 9: Razón de necesidad de H y O para la disolución de los minerales de cobre sulfurado

N° Prueba	Cu : H	Cu : O
2	1,5	0,2
4	0,5	0,23
6	0,41	0,2
8	0,16	0,22
10	0,36	0,17
12	0,44	0,21

A consecuencia de eso, se concluye que para las *Pruebas 2, 4, 6, 10 y 12*, químicamente el cobre necesita menos cantidad de ácido que de oxígeno para disolverse, por ende, para mejorar el control químico, inicialmente se procedió a aumentar la acidez de la pulpa, con el fin de vislumbrar cuál era el efecto que producía este cambio en el rendimiento de la lixiviación de concentrados de cobre, por otra parte, según la Ecuación 7 al aumentar el contenido de ácido se mejora teóricamente la espontaneidad de la lixiviación, de forma que también en la recuperación metalúrgica.

Para esto, se seleccionó efectuar esa prueba con ácido sulfúrico más agua destilada en la llamada *Prueba 14* (la selección de este reactivo lixivante es justificada en el subcapítulo 6.3). Como resultado, el pH de la pulpa paso de ser de 1 a 0,06, conllevando a que el rendimiento de la lixiviación aumentara en un 8,9%, el cual no representa una significativa mejora. Igualmente, se percibe que

las recuperaciones metalúrgicas de la calcopirita están siempre entre los peores resultados, siendo que este mineral de cobre sulfurado predomina por sobre los otros existentes de similares características.

En otro enfoque de ideas, para que exista la transferencia de masas en la lixiviación de cualquier mineral, primero el reactivo lixivante debe difundir a través de una capa límite hacia la superficie de la partícula, para luego seguir su camino hacia la zona de reacción (Puchi Thiele, 2015). Debido a lo anterior, se concluye que existe un fenómeno ligado al control difusional que justifica el bajo rendimiento de las recuperaciones metalúrgica.

Investigaciones previas, señalan que es difícil la lixiviación de los minerales sulfurados, en especial la calcopirita, ya que los moles de azufre que constituye su respectiva celda unidad forman una capa sobre la superficie de la partícula del mineral, el cual impide la transferencia másica, conllevando a una lixiviación lenta (Ipinza & Flaquer, 2014). Dicho esto, a las condiciones estándar, aplicadas en las pruebas efectuadas los minerales de sulfurados de cobre no son en su totalidad lixiviables.

Dicho lo anterior, a modo de conclusión se plantea la siguiente hipótesis como siguiente vía de investigación en post de solucionar y mejorar las bajas recuperaciones metalúrgicas alcanzadas.

Se ha dicho con anterioridad, que el azufre, es el elemento químico causante de los bajos rendimientos en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados, por otra parte, además, el oxígeno también tiene un rol importante en esta lixiviación (Ver Tabla 10), por lo demás, en las condiciones en la cual fueron efectuadas las pruebas de lixiviación, en promedio, solo el 0,05% del oxígeno estequiométrico fue utilizado. Tal como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10: Rendimiento del oxígeno utilizado en la lixiviación

N° Prueba	Moles O _{2(g)} Estequiometrico	Moles O _{2(g)} Real	Rendimiento (%)
2	294,3	0,383	0,13%
4	1002,5	0,265	0,03%
6	580,29	0,24	0,04%
8	755	0,342	0,05%
10	1428,94	0,281	0,02%
12	1386,44	0,366	0,03%
		Promedio	0,05%

El azufre a las condiciones de trabajo empleadas en estas experiencias tiene una condición de meta estabilidad, por lo contrario, en ambientes acuosas de tipo ácido no es estable, tal como se muestra en la Figura 14, su estabilidad es como anión sulfato.

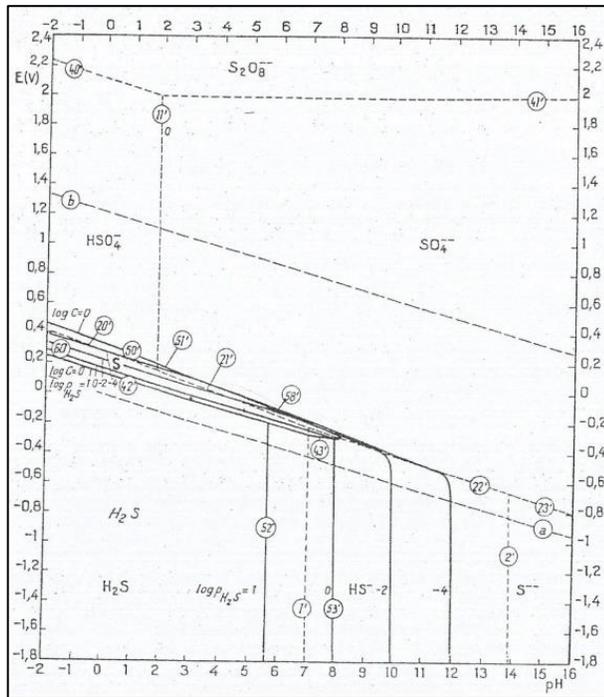
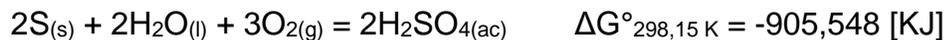


Figura 14: Diagrama potencial - pH para el estado de equilibrio de un sistema azufre - agua (Pourbaix , 1974)

Por su parte, en solución, este anión por si solo es inestable y rápidamente buscara la forma para lograr su estabilidad formando moléculas sulfúricas. Finalmente, se concluye, derivado de los antecedentes expuestos que, si se aumenta la cantidad de oxígeno por sobre el teórico en la lixiviación de concentrados de cobre, vale decir, agregando más de un 99,5% de oxígeno faltante por medio de un sistema de inyección neumática, no solo se mejoraran las recuperaciones metalúrgicas de cobre o el control químico, sino también rompería la meta estabilidad formada por la película de azufre que rodea la capa límite de las partículas de minerales de cobre sulfurado, impidiendo la transferencia másica en la lixiviación y el control difusional, debido a que esos moles de azufre formarían rápidamente moléculas de ácido sulfúrico, según lo indica en la siguiente reacción.

Ecuación 29: Reacción del azufre para formar ácido sulfúrico



6.3. Determinación del mejor reactivo lixiviante en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.

Las pruebas de lixiviación, tanto de ISO-pH como de cinética de lixiviación, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 11 y 12 se efectuaron utilizando diferentes medios ácidos, tales como, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y agua regia (ácido clorhídrico y agua regia en razón volumétrica 3:1), con el fin de buscar cual es el mejor reactivo lixiviante.

El Grafico 1, compara en primer lugar, la totalidad de pruebas ISO-pH anteriormente nombradas. Como se mencionó en la descripción de ese gráfico, se desprende una relativa semejanza en el consumo de ácido, hecho que fue analizado y justificado en el subcapítulo 6.2. Aunque, ante todos ellos, se percibe que la experiencia en donde se utiliza ácido sulfúrico más agua destilada (*Prueba 1*), es el que posee mejor rendimiento, debido a que de cada 6,77 moles de

protones (H^+) agregados, 1 (mol) es utilizado para la disolución de 1 (mol) de cobre, en cambio, para las *Pruebas 3, 5 y 11*, por cada 8,07, 10,27 y 8,05 protones (H^+) agregados a la lixiviación 1 (mol) es utilizado para la disolución de 1 (mol) cobre respectivamente. Por otra parte, uno de los objetivos de las pruebas de ISO-pH, era conseguir una pulpa estable a pH 1, el cual se logró, sin mayor complicación, además, el Grafico 1, muestra la comparación entre todas las pruebas anteriormente nombradas. Por su parte, en las columnas azules se puede observar la cantidad de protones (H^+) agregados por los diferentes medios ácidos empleados para conseguir ese objetivo, por el cual se desprende que el tipo de reactivo lixivante utilizado no es dependiente para conseguir el pH 1.

Posteriormente, ya conocida la cantidad de ácido necesaria para conseguir una pulpa estable a pH 1, se procedió a ver cómo era la recuperación metalúrgica del cobre principalmente y el hierro de forma secundaria, hecho que se puede visualizar en los Gráficos 2, 3, 4 y 7. Con respecto a estos elementos estudiados, se obtuvo mejor recuperación metalúrgica para la *Prueba 2*, correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre por medio de ácido sulfúrico más agua destilada, con un valor de 18,88% para el cobre y 12,86% para el hierro. Por lo contrario, desde un punto de vista mineralógico nuevamente la *Prueba 2* encabeza las mejores recuperaciones metalúrgicas, logrando dos primeros lugares, tanto para la calcopirita y calcosina, también dos segundos lugares para la enargita y bornita y un tercer lugar para la covelina.

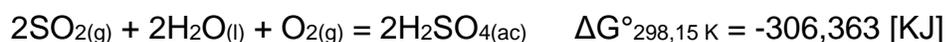
En contraposición, desde un punto de vista termodinámico referente a la energía libre de gibbs alcanzada, al ver los Gráficos 8, 9, 10, 11 y 12, nuevamente la *Prueba 2* alcanza los mejores valores de espontaneidad en un sentido global de la lixiviación, sobresaliendo entre un 14,91% y 39,5% con respecto a las *Prueba 4, 6 y 12*. Además, en relación con los minerales sulfurados de cobre lixiviados, el ácido sulfúrico también encabeza los mejores lugares de espontaneidad.

Actualmente, los yacimientos de los pórfidos cupríferos (los más comunes de cobre) están explotando zonas que se encuentran a mayor profundidad.

Geológicamente, los minerales que se encuentra en estos lugares son del tipo sulfuros primarios, mayoritariamente con calcopirita y bornita (Cochilco, 2017).

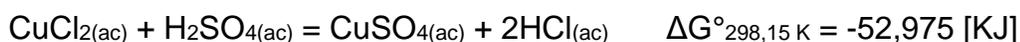
Por otro lado, las pruebas efectuadas con ácido clorhídrico y ácido nítrico, además de las falencias anteriormente mencionadas, tienen un problema teórico. Durante la lixiviación de concentrados de sulfurados de cobre, el azufre que los compone resulta como producto tanto como azufre elemental ($S_{(s)}$) o como óxido de azufre IV ($SO_{2(g)}$), siendo estos dos constituyentes inestables en ambientes acuosos de tipo ácido (Ver Ecuación 30 y 31)

Ecuación 30: Reacción del óxido de azufre II para formar ácido sulfúrico

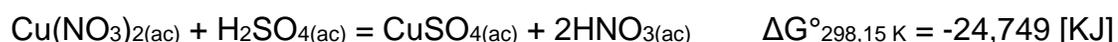


Las pruebas efectuadas con ácido clorhídrico y ácido nítrico forman para el ion cúprico en solución moléculas de cloruro de cobre II ($CuCl_{2(ac)}$) y nitrato de cobre II ($Cu(NO_3)_{2(ac)}$), siendo esto confirmado por el color de los electrolitos obtenidos, visibles en la Imagen 15. Las últimas dos moléculas nombradas al reaccionar con ácido sulfúrico forman sulfato de cobre II, tal como se puede ver en las Ecuaciones 32 y 33.

Ecuación 31: Reacción de cloruro de cobre II con ácido sulfúrico



Ecuación 32: Reacción de nitrato de cobre II con ácido sulfúrico



Suponiendo a un nivel industrial, que la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados y su respectiva recuperación de cobre sólido es por medio de la tecnología *lixiviación – electro obtención directa* y que el concentrado de cobre fuese lixiviado por una solución compuesta de electrolito pobre (*Spent*) más una pequeña dosificación de ácido clorhídrico o ácido nítrico nuevo con el fin de controlar el pH de la solución lixivante. Al comienzo de la operación, el concentrado de cobre sulfurado no sería lixiviado por una cierta parte de *Spent*, ya que no lo habría, por ende, la solución lixivante sería exclusivamente de ácido

nuevo, el cual formaría en su electrolito moléculas de cobre compuestas por el anión cloruro o por el anión nítrico, respectivamente para cada caso. Por otra parte, en pequeñas cantidades aparecería como producto de la lixiviación el ácido sulfúrico, pero a medida que transcurre la operación este comenzara a tomar predominancia en los electrolitos obtenidos, como consecuencia de la constante disolución del azufre proveniente de los minerales que componen el concentrado de cobre sulfurado. A modo de conclusión, el electrolito obtenido de la lixiviación no sería formado por moléculas de cloruro de cobre II o nitrato de cobre II, ya que la abundancia de ácido sulfúrico proveniente del *spent* lo harán reaccionar rápidamente para formar sulfato de cobre II.

Finalmente, a raíz de todos los resultados planteados, se determina que el mejor reactivo lixivante, para el concentrado de cobre sulfurado, en las condiciones probadas en el presente trabajo, es el ácido sulfúrico.

6.4. Arsénico y Silicio, reactivos lixiviantes secundarios en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.

El concentrado de cobre sulfurado analizado por la prueba de difracción de rayos X (DRX) resulto este contiene un 0,32% de arsénico, en forma de enargita (Cu_3AsS_4) únicamente. Este mineral se puede disolver con todos los reactivos lixiviantes utilizados, es más, el principal agente lixiviante es el agua, tal como se explica en la sección 5.4.3 y se puede ver en las reacciones expuestas en el ANEXO 3. Por lo demás, según el diagrama de estabilidad potencial – pH, el arsénico en soluciones acuosas de tipo ácido tiene una forma molecular por el cual alcanza su estabilidad como ácido tetraoxoarsénico (V) (H_3AsO_4) (Pourbaix, 1974). Este hecho elimina de la opción de lixiviación a la tecnología de biolixiviación por agitación, debido a que las bacterias mesófitas y termófilas morirían por causa de esta molécula.

Este ácido reacciona, tanto de forma química como electroquímica de manera espontánea con la calcopirita, calcosina, enargita y bornita, tal como se puede ver en la Tabla 11. Formando para el cobre y el hierro moléculas sólidas de meta arseniato de cobre (I) y meta arseniato de hierro (III).

Tabla 11: Reacciones de minerales sulfurados de cobre con el tetraoxoarsénico (V)

Reacción	$\Delta G^\circ_{298,15 \text{ K}}$ (kJ)
$3\text{CuFeS}_{2(s)} + 12\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} = \text{Cu}_3\text{AsO}_{4(s)} + 3\text{FeAsO}_{4(s)} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$	-3,4477
$1,5\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} = \text{Cu}_3\text{AsO}_{4(s)} + 1,5\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$	-0,76415
$3\text{Cu}_5\text{FeS}_{4(s)} + 24\text{O}_{2(g)} + 8\text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} = 5\text{Cu}_3\text{AsO}_{4(s)} + 3\text{FeAsO}_{4(s)} + 12\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$	-6,4154
$\text{Cu}_3\text{AsS}_{4(s)} + 3,75\text{O}_{2(g)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} = \text{Cu}_3\text{AsO}_{4(s)} + 1,5\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 0,5\text{As}_2\text{O}_{3(s)} + 2,5\text{S}_{(s)}$	-0,975221

Finalmente, el meta arseniato de cobre (I) y el meta arseniato de hierro (III) reaccionan espontáneamente con el ácido sulfúrico y ácido nítrico, formando moléculas tal como se puede ver en la Tabla 12.

Tabla 12: Reacciones de disolución para el meta arseniato de cobre (I) y meta arseniato de hierro (III)

Reacción	$\Delta G^{\circ}_{298,15\text{ K}}$ (kJ)
$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 0,75\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CuSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 1,5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.4115
$\text{Cu}_3\text{AsO}_4(\text{s}) + 6\text{HNO}_3(\text{ac}) + 0,75\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 1,5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0.3405
$3\text{FeAsO}_4(\text{s}) + 3,5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 0,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ac}) + 2\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 3\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 0,5\text{O}_2(\text{g})$	-0.1109

Como conclusión, en relación con las simulaciones hechas a base de los resultados analíticos, por medio de la *Database* del software *HSC Chemistry 6.1* y *8.0*, ambos de la empresa finlandesa *Outotec* ©, la implicancia del arsénico en el rendimiento de la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre ronda en promedio de 1,246%, tal como se puede ver en la Tabla 13.

Tabla 13: Efecto real del arsénico en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados

N° Prueba	% Cu Recuperado Total	% Cu recuperado por efecto del As
2	18,88%	2,01%
4	14,94%	0,41%
6	11,71%	1,2%
8	18,14%	1,65%
10	14,96%	0,71%
12	18,76%	1,51%
	Promedio	1,246%

Por otro lado, el silicio, tiene un comportamiento similar al arsénico, aunque con sutiles diferencias, debido a que este puede actuar como agente lixiviante en forma sólida, a modo de cuarzo ($\text{SiO}_{2(s)}$) o como de ácido trioxosilícico (IV) (H_2SiO_3). Siendo este último, el compuesto molecular estable cuando el silicio se encuentra en solución acuosas de tipo ácido (Pourbaix , 1974).

Los constituyentes recién nombrados, reaccionan con todos los minerales sulfurados de cobre detectados en la muestra inicial, formando moléculas solubles tal como se muestran en las Tabla 14.

Tabla 14: Reacciones del silicio en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre

Reacción	$\Delta G^\circ_{298,15 \text{ K}}$ (kJ)
$3\text{CuFeS}_{2(s)} + 2\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 2\text{Cu}_3\text{AsS}_{4(s)} + 3\text{Cu}_5\text{FeS}_{4(s)} + 2\text{CuS}_{(s)}$ $+ 23\text{SiO}_{2(s)} + 25\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 63\text{O}_{2(g)} + 7\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 5\text{FeSO}_{4(ac)}$ $= 30\text{CuSO}_{4(ac)} + 2\text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} + 22\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 23\text{FeSiO}_{3(s)}$	-19,3545
$2\text{CuFeS}_{2(s)} + 2\text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + 2\text{Cu}_3\text{AsS}_{4(s)} + 2\text{Cu}_5\text{FeS}_{4(s)} + 2\text{CuS}_{(s)}$ $+ 20\text{SiO}_{2(s)} + 8\text{HCl}_{(ac)} + 50,5\text{O}_{2(g)} + 8\text{FeCl}_{3(ac)} + 8\text{FeCl}_{2(ac)} +$ $23\text{H}_2\text{O}_{(l)} = 24\text{CuCl}_{2(ac)} + 2\text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} + 24\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} +$ $20\text{FeSiO}_{3(s)}$	-14,0786
$\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{Cu}_2\text{S}_{(s)} + \text{Cu}_3\text{AsS}_{4(s)} + \text{Cu}_5\text{FeS}_{4(s)} + \text{CuS}_{(s)} +$ $\text{FeS}_{2(s)} + 30\text{O}_{2(g)} + 6\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} = 12\text{CuSO}_{4(ac)} + \text{H}_3\text{AsO}_{4(ac)} +$ $2\text{FeSO}_{4(ac)} + 4,5\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 5\text{SiO}_{2(s)} + 23\text{FeSiO}_{3(s)}$	-9,189

Por otra parte, el silicato de hierro (II), producto de esta lixiviación, es inestable en medios acuosos de tipo ácido, por el cual este reacciona con todos los reactivos lixiviables utilizados formando nuevamente ácido trioxosilícico (IV), así como se ve en la Tabla 15.

Tabla 15: Reacciones del silicato de hierro (II) con el ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico

Reacción	$\Delta G^{\circ}_{298,15\text{ K}}$ (kJ)
$\text{FeSiO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} = \text{FeSO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)}$	-109,842
$\text{FeSiO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(ac)} = \text{FeCl}_{2(ac)} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)}$	-22,307
$\text{FeSiO}_{3(s)} + \text{HNO}_{3(ac)} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(ac) + \text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)}$	-115,284

Finalmente, se concluye, que el este elemento, con relación a las simulaciones hechas con los resultados analíticos y la base de datos del software *HSC Chemistry 6.1 y 8.0*, ambos de la empresa finlandesa *Outotec* ©, que la implicancia del silicio en el rendimiento de la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre ronda en promedio de 3,825%, así como se puede ver en la Tabla 16.

Tabla 16: Efecto real del silicio en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados

N° Prueba	% Cu Recuperado Total	% Cu recuperado por efecto del Si
2	18,88%	6,607%
4	14,94%	2,645%
6	11,71%	0,993%
8	18,14%	8,007%
10	14,96%	2,042%
12	18,76%	2,654%
	Promedio	3,825%

Por ende, se concluye que, entre el arsénico y la sílice, provocan un aporte en la recuperación metalúrgica en promedio de un 5,071%.

6.5. Efecto del agua de mar en la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados.

El agua de mar se diferencia del agua destilada por tener sales en forma disuelta, entre ellas se destaca el cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl₂), cloruro de magnesio (MgCl₂), hidrogeno carburo de sodio (NaHCO₃), bromuro de sodio (NaBr), entre otros. Las moléculas en estado acuoso, anteriormente mencionadas reaccionan espontáneamente con solo dos de los reactivos lixiviantes utilizados, siendo estos el ácido sulfúrico y el ácido nítrico. Además, los productos generados por estas reacciones también son sales solubles, pero en este caso son moléculas asociadas con el anión sulfato y nitrato. Aunque, de mayor importancia para la lixiviación es el hecho de que se esté generando ácido clorhídrico y en menor cantidad ácido nítrico. Estos ácidos cumplen la función de mejorar la espontaneidad del sistema, ya que en base a la Ecuación 7, el denominador de la variable K_p aumentaría. Este hecho queda confirmado debido a que las energías libres de Gibbs estándar para las reacciones generales de las *Pruebas 2, 6, 8 y 10* cumplen esta afirmación (Ver Tabla 17). Cabe recordar, que las dos primeras pruebas corresponden a la lixiviación de concentrados de cobre por medio de ácido sulfúrico y ácido nítrico más agua destilada, por otra parte, las últimas son utilizando los mismos reactivos, eso sí con agua de mar.

Tabla 17: Energía libre de Gibbs estándar para las Pruebas 2, 6, 8 y 12

N° Prueba	$\Delta G^{\circ}_{298,15\text{ K}}$ (kJ)
2	-96,613
6	-207,14
8	-192,02
10	-455,95

En la realidad, no se demuestra completamente lo anterior, ya que, para las pruebas efectuadas con ácido sulfúrico, como consecuencia al utilizar agua de

mar, la espontaneidad se ve disminuida, al transcurrir 14.400 (s) de lixiviación, en un 24,84%, tal como se menciona en el subcapítulo 5.4. Este hecho que queda avalado en que también se sufrió una disminución en la recuperación metalúrgica en 0,74 puntos porcentuales. Igualmente, en la *Prueba 2* se pueden visualizar que las curvas de recuperación existen zonas bien definidas entre quien sufre control de tipo químico y difusional, tal como se explicó en el subcapítulo 6.2, en cambio para la *Prueba 8* no se puede definir qué tipo de control se percibe en la lixiviación, debido a la naturaleza de la curva de recuperación, que tiene tendencias lineales, a partir del primer punto medido, por lo demás, este comportamiento lineal queda demostrados, debido a que la *Prueba 16* donde se utilizaron estos reactivos, eso sí a pH más bajos, también contempla una tendencia lineal.

Siguiendo las tendencias de las curvas correspondientes a las *Pruebas 8 y 16*, se concluye, a modo de hipótesis, que por sobre los 14.400 (s) la afirmación inicialmente hecha, referente a la espontaneidad si se cumpliría, ya que las recuperaciones metalúrgicas serían mayores. Aun así, es necesario ejecutar nuevas pruebas experimentales, para verificar esto.

En contraste, para las pruebas hechas con ácido nítrico, la espontaneidad sí se mejoró al utilizar agua de mar, siendo esto en un 13,03% (ver subcapítulo 5.4), asimismo, la recuperación metalúrgica también lo hizo en 3,25%. Por ende, como resultado de lo anterior y en base a la Ecuación 10, se puede inferir que el potencial de oxidación aumentaría, como también el número de electrones transferidos.

Tabla 18: Resultados experimentales a base de la Ecuación 10

N° Prueba	N° electrones transferidos (real)	N° electrones trasferidos (Rx. Gral)	$\epsilon_{(ENH)}$ oxidación real (v)	% Cu Recuperado
6	$8,91 \cdot 10^{-3}$	2321,14	$2,2 \cdot 10^{-2}$	11,71%
10	$5,44 \cdot 10^{-3}$	5713,75	$4,8 \cdot 10^{-2}$	14,96%
Delta	$-3,47 \cdot 10^{-3}$	+3392,61	$+2,6 \cdot 10^{-2}$	+3,25%

Lo expuesto anteriormente no se cumple en totalidad para las *Pruebas 6 y 8*, por lo demás, la mejora en la recuperación metalúrgica tiene únicamente relación con un aspecto químico, vale decir, por la generación de ácido clorhídrico y ácido nítrico. Aunque, en base a las simulaciones hechas por el software *HSC Chemistry 6.1 y 8.0*, ambos de la empresa finlandesa *Outotec* ©, indica que si la recuperación metalúrgica fuese mayor a 19,31% con respecto al cobre este hecho si se cumpliría. Cabe recordar que las paupérrimas recuperaciones metalúrgicas tienen relación con el azufre elemental que rodea a los minerales sulfurados de cobre que impiden la transferencia másica, tal como se explicó en el subcapítulo 6.2

La mayor transferencia de electrones beneficia a los minerales cuyas valencias en el cobre son de +1, tales como la calcosina, enargita y bornita, ya que el cobre en solución es estable con una valencia de +2 y necesita de agentes oxidantes para conseguir este obtenga ese estado electroquímico.

Finalmente, se concluye en base a simulaciones hechas con los resultados analíticos obtenidos; que el agua de mar tiene un efecto positivo en la lixiviación de concentrados de cobre por dos motivos. Inicialmente, el agua de mar tiene un efecto mayor con el ácido sulfúrico que con el ácido nítrico, debido a que de cada dos moles del primero que reaccionan con las sales solubles constituyentes en esta agua, se generan dos moles de ácido clorhídrico, beneficiando a los minerales que se disuelven químicamente (calcopirita y covelina). En segundo lugar, hace que la lixiviación sea más espontánea, favoreciendo al potencial de oxidación del electrolito y por consiguiente a la lixiviación electroquímica de la calcosina, enargita y bornita.

6.6. Tostación, una buena solución para la lixiviación de concentrados de cobre.

Se ha hecho mención en los subcapítulos 5.7, 5.8 y 6.2 que la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados enfrenta dos problemas fundamentales, el primero asociado a las bajas recuperaciones metalúrgicas y el segundo relacionado con el arrastre de reactivos de flotación.

La tostación es un método que consiste en la oxidación parcial de los minerales sulfurados que contiene el concentrado de cobre en presencia de oxígeno, como también de una eliminación parcial del azufre en forma de óxido de azufre (II) ($\text{SO}_{2(g)}$), por medio de reacciones solido-gas a temperaturas del orden de 773,15 K a 1073,15 K (Riveros Urzúa, 2016). Adicionalmente, se ha realizado una investigación para atender el creciente interés por la eliminación del óxido de azufre (II), ya que cada vez las normas están más estrictas, es por esto, que se destaca lo que realizó el Dr. Gabriel Riveros Urzua, en el Centro de Investigación de Minería y Metalurgia el año 1992, concerniente a la tostación de sulfuros de cobre-hierro, utilizando al óxido de calcio como agente de fijación del azufre emanado de forma gaseosa, a manera de sulfato de calcio ($\text{CaSO}_{4(s)}$) a 773,15 K.

En la sección 5.8.1 se hace mención de los resultados obtenidos sobre el concentrado de cobre sulfurado utilizado, al aplicar la investigación anteriormente mencionada. Logrando convertir en un 84,004% del cobre inicial a tenorita u óxido de cobre (II). Este resultado se ajusta de buena manera con los resultados estimados a partir del trabajo de Riveros (Riveros Urzúa G. , 1992).

La calcina o producto proveniente de la tostación fue sometido a lixiviación por agitación, usando como agente lixivante una solución de ácido sulfúrico más agua destilada a condiciones estandar. El resultado fue la obtención de un electrolito de 97,75 (g/l) como cobre disuelto, vale decir, 7,97 veces más concentrado que el obtenido por la lixiviación directa sobre el concentrado de cobre utilizando el mismo reactivo lixivante (*Prueba 2*). Adicionalmente, se

observa que la necesidad de oxígeno al lixiviar la calcina se disminuye en 3,744 veces, con respecto a su similar, la *Prueba 2* (ver Ecuación 28). Incluso, al ver el Grafico 19, se puede reparar que el ácido tiene tal eficiencia con la calcina, que, del total de protones (H^+) ingresados a la prueba de lixiviación, el 79,16% fue destinado exclusivamente para el cobre, en cambio, para la *Prueba 2* solo alcanzo el 14,76% de rendimiento. Mas encima, el electrolito generado por la *Prueba 24* tiene un 49,8% más de potencial de oxidación que la *Prueba 2*, beneficiando completamente a los minerales sulfurados cuya valencia para el cobre es +1 y no alcanzaron a transformarse en oxido de cobre (II).

Por otra parte, en cuanto a los reactivos de flotación arrastrados por el concentrado de cobre, estos quedan totalmente eliminados al aplicar la tostación, debido a la naturaleza de estos reactivos, vale decir, colectores, espumantes y depresantes derivados de los hidrocarburos.

Finalmente, se concluye que este pretratamiento es una buena solución para acrecentar las bajas recuperaciones metalúrgicas obtenidas en la lixiviación directa del concentrado de cobre, como también de solucionar las problemáticas generadas por los reactivos arrastrados del proceso de flotación.

6.7. Evaluación de la tecnología de electro-obtención, por el cual se recupera el cobre a partir de los electrolitos obtenidos en la lixiviación.

Para recuperar el cobre en forma acuosa ($\text{Cu}^{+2}_{(\text{ac})}$), desde los electrolitos provenientes desde lixiviación, se utilizan procesos electroquímicos forzados, conocidos como electrolisis, por medio de celdas electroquímicas, en donde por medio de la inducción de corriente eléctrica el ion cúprico se reduce en el electrodo negativo para depositarse como cobre elemental ($\text{Cu}^0_{(\text{s})}$) con un 99,99% de pureza.

A nivel industrial, en la actualidad se utilizan celdas electroquímicas compuestas por dos electrodos, uno positivo y otro negativo, conocidos como ánodo y cátodo, respectivamente. Además, poseen de un electrolito o medio acuoso, con el cual, los iones migran permitiendo el paso de la corriente eléctrica de los electrodos. Finalmente, también tienen conductores, dicho de otro modo, como un medio solido conductor de electrones, que permiten el flujo de ellos entre electrodos.

Por su parte, en la Universidad de Santiago de Chile, el Dr. Gerardo Cifuentes ha realizado una investigación referente a la utilización de una membrana cuya función es provocar una resistencia en el electrolito, conllevando a mejores resultados en la eficiencia de corriente. Todos esto regido bajo la siguiente Ecuación “”.

Ecuación 33: Componente de tensión de una celda electroquímica (Arenas F, 1985)

$$V = E_r + n_a + V_e + n_c + V_c + V_m$$

Donde,

V = Tensión de la celda (v).

E_r = Tensión mínima de descomposición (v).

n_a = Sobrepotencial anódico (v).

V_e = Tensión óhmica del electrolito (v).

n_c = Sobrepotencial catódico (v).

V_c = Tensión en conexiones y conductores (v)

V_m = Tensión de la membrana (v)

Ahora, en la industria, la tensión de una celda se rige por las primeras cinco variables, la propuesta de investigación en la Universidad de Santiago de Chile (USACH) propone incluir esa sexta variable, conllevando así a un aumento en la tensión de la celda y por consiguiente también de la intensidad de corriente, debido a la Ley de Ohm.

La eficiencia de corriente define que un cierto porcentaje de electrones que interactúa en la electrolisis se deriva ya sea a la deposición de alguna otra especie o la descomposición del agua y consecuente desprendimiento del gas hidrogeno, o bien que una fracción del metal depositado se vuelva a disolver químicamente o se pierda de alguna otra manera (Habashi, 1997).

De todas estas y una de las más influyentes es la reversibilidad electrolytica de procesos de electrodo, dicho de otro modo, si el producto de un electrodo en una celda difunde hacia otro electrodo, puede ser parcial o totalmente retornado a su condición original. Es decir, un producto anódico oxidado, si alcanza a llegar al cátodo, será inmediatamente reducido, y viceversa. Por ejemplo, el paso de corriente en una solución que contenga iones férricos y ferroso en forma acuosa (Dutrizac & Ramachandram, 1999).

De acuerdo con los resultados del subcapítulo 5.3 y sección 5.8.2, los electrolitos generados a partir de la lixiviación de concentrados de cobre tienen mayor contenido de hierro que los por parte de la calcina de tostación. Esto es a consecuencia de la lixiviación de la calcopirita, bornita y pirita, ya que, por cada mol disuelto de estos minerales, un mol de hierro se solubiliza (ver Tabla 19).

Tabla 19: Recuperación de hierro y razón $Cu_{(ac)} : Fe_{(ac)}$ para las Pruebas 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 24

N° Prueba	% de Fe Recuperado	$Cu_{(ac)} : Fe_{(ac)}$
2	12,86%	2,63
4	3,2%	8,38
6	4,81%	4,37
8	3,85%	8,46
10	7,39%	3,64
12	7,84%	4,3
24	0,71%	248,4

Debido a lo anterior, se concluye que para electrolitos provenientes de la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados si se debe utilizar la tecnología planteada por el Dr. Gerardo Cifuentes, con el fin de favorecer la eficiencia de corriente, como también la calidad del depósito, ya que el contenido de arsénico y silicio que trae el electrolito puede en cierta manera en afectar en la calidad química y mecánica del de cobre producido, afectando así a su precio de venta.

Por otro lado, para los electrolitos proveniente de la lixiviación de calcinas de tostación se recomienda en primera instancia seguir utilizando la tecnología actual de electro-obtención, aunque de igual manera se puede evaluar el tipo de membrana que se pueda utilizar para estos electrolitos, en post de beneficiar los parámetros anteriormente señalados.

6.8. Validación de los resultados obtenidos.

Como consecuencia de la interrelación de datos analíticos y los proporcionados por la base de datos del software *HSC Chemistry 6.1 y 8.0*, ambos de la empresa finlandesa *Outotec* ©. Se realizó un análisis para ver la distribución de los coeficientes de correlación de Pearson, los que se muestran en el Gráfico 22.

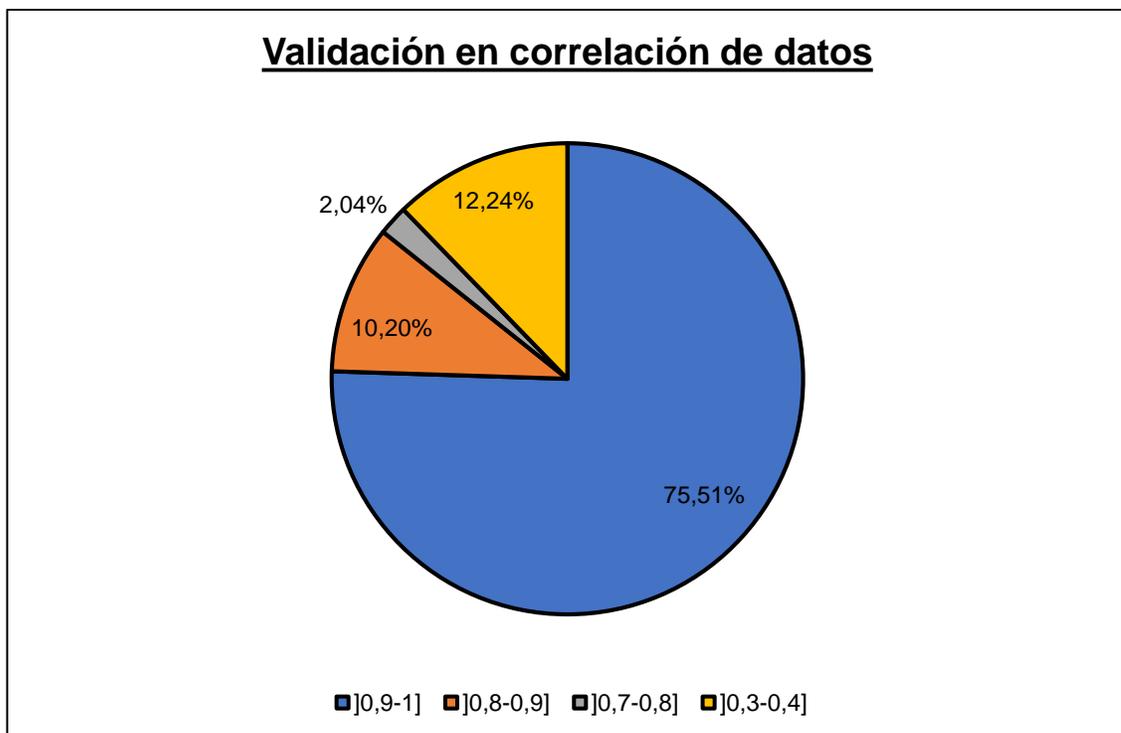


Gráfico 22: Validación en correlación de datos

En base al Gráfico 22, se concluye que el 85,71% del total de correlaciones de Pearson tiene un valor superior de 0,7. Por otra parte, el 12,24% cuya correlación está entre valores de 0,3 y 0,4 son exclusivamente provenientes de los análisis mineralógicos, hecho que se justifica ya que, de las 10 muestras enviadas a análisis mineralógico, 7 presentan más del 6% como mineral no definido de tipo amorfo. Finalmente, se concluye que los datos entregados por los diferentes cálculos efectuados son representativos.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS POSTERIORES.

7.1. Conclusiones.

El estudio experimental a escala de laboratorio correspondiente a la lixiviación de concentrados de cobre sulfurado a 298,15 K y a presión atmosférica permite determinar resultados sobre la oxidación de cobre y la distribución de impurezas de hierro, arsénico, silicio y azufre, destacando lo siguiente:

- El estudio de la lixiviación de concentrados de cobre sulfurados tiene el suficiente potencial de ser viable técnicamente, y marcar una nueva tendencia en el tratamiento de menas sulfuradas de cobre, como remplazo a los procesos tradicionales, aunque bajo las condiciones estudiadas solo presenta una tendencia que debe continuar profundizándose. Con respecto al detalle de la investigación, se deduce lo siguiente:
 - La tasa de solubilización del cobre, analizada desde un punto de vista másico, termodinámico y cinético, presentan a las condiciones estudiadas un control de tipo difusional, hecho que provoca que las recuperaciones metalúrgicas no logren sobrepasar la cuarta parte del total de cobre alimentado, siendo el único que lo logro la lixiviación en ambientes sulfúricos con agua de mar a pH 0,06.
 - Con respecto a los tiempos óptimos de lixiviación de concentrados de cobre sulfurados a las condiciones estudiadas este no sobrepasa los 918 (s) a modo de promedio.
 - La influencia del oxígeno en la reacción de disolución de minerales de sulfurados de cobre es tal, que, para estas pruebas, solo se ocupó en promedio el 0,05% respecto a la cantidad estequiométrica, por lo cual se define a este constituyente como reactivo limitante indispensable en la lixiviación de concentrados de cobre.

- La cinética de oxidación de los minerales sulfurados de cobre se encuentra controlada por una etapa de transferencia de masa en donde los reactivos lixiviantes de tipo químico como electroquímico se ven bloqueadas por el azufre que rodea la capa límite de las partículas de minerales que constituyen el concentrado.
- De todos los reactivos lixiviantes estudiados de tipo ácido, el más adecuado para este tipo de lixiviación es el ácido sulfúrico, puesto que, desde un punto de vista másico y termodinámico es el que posee los mejores rendimientos. Por otra parte, dado que todos los minerales sulfurados al disolverse liberan moléculas de azufre elemental y óxido de azufre (II) en ambientes acuosos estos reaccionan formando ácido sulfúrico, marcando a la larga predominancia por sobre los otros reactivos estudiados. Asimismo, entre todas las moléculas cúpricas estudiadas, la que tiene mayor estabilidad en ambientes acuosos es el sulfato de cobre (II), en orden creciente, el orden de estabilidad es:



- La enargita es el mineral más lixiviable entre todos sus semejantes, alcanzando recuperaciones metalúrgicas en promedio de un 66,71% entre todas las pruebas realizada. Esto es gracias a que este mineral no depende de reactivos de tipo ácido para su disolución, sino más bien depende de agua y oxígeno.
- El arsénico y el silicio son considerados agentes lixiviantes de tipo secundarios. Ellos son responsables de disolver el cobre como media en un 3,875% del total recuperado. Además, son nombrados como secundarios, a causa de que tienen una condición de reversibilidad. En primer lugar, el arsénico se disuelve como ácido tetraoxoarsénico (V), este reacciona con los minerales de cobre sulfurado formando meta arseniato de cobre (I) en estado sólido, para luego reaccionar este último con cualquiera de los reactivos lixiviantes agregados y formar así

moléculas de cobre acuoso más ácido tetraoxoarsénico (V), nuevamente.

Por otro lado, el silicio tiene una secuencia bastante similar a la de la sílice, ya que, reacciona en un comienzo con los minerales sulfurados de cobre gracias a la acción del ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, luego, como producto forman moléculas de cobre en estado acuoso más ácido trioxosilícico (IV) y silicato de hierro (II) en estado sólido. El ácido recién nombrado, reacciona con todos los minerales de cobre sulfurado detectados, formando nuevamente moléculas acuosas de cobre más ácido sulfúrico y silicato de hierro (II) sólido. Finalmente, el último sólido nombrado reacciona con cualquier reactivo lixivante usado formando otra vez ácido trioxosilícico (IV).

- El utilizar agua de mar en la lixiviación de concentrados de cobre representa un doble beneficio a la operación, la primera, de forma química, ya que las sales solubles reaccionan con el ácido sulfúrico y nítrico formando ácido clorhídrico y la segunda como consecuencia en que mejoran la espontaneidad de lixiviación favoreciendo así la mayor transferencia de electrones y por ende mejorando el potencial de oxidación del electrolito.
- El reactivo lixivante que se desenvuelve de mejor manera con el agua de mar es el ácido sulfúrico, ya que por cada un mol de ácido sulfúrico se generan dos moles de ácido clorhídrico, aunque a las condiciones operacionales utilizadas esto no se vio reflejado, ya que esta lixiviación presenta constantemente controles de tipo químico y difusional, sin embargo, a base de las tendencias y simulaciones, por sobre los 14.000 (s) de lixiviación si se materializaría esto.
- Mientras exista la presencia de arsénico en solución, la tecnología de biolixiviación de concentrados por agitación no se podrá llevar a cabo, debido a que las bacterias de tipo mesófilas y termófilas morirían.
- La tecnología de lixiviación por agitación de tipo *Pachuca* es la mejor que se adecua a la necesidad de esta lixiviación, aunque es necesario

si solucionar previamente la problemática ocurrida con el arrastre de reactivos de flotación, en caso contrario, aplicar la tecnología de *Autoclaves*.

- En relación con las razones de cobre y hierro solubilizados en la lixiviación de concentrados de cobre, la tecnología de electro-obtención propuesta por el Dr. Gerardo Cifuentes es la más viable de utilizar.
- Sin la eliminación total de los reactivos de flotación arrastrados por el concentrado, operacionalmente la lixiviación de concentrados de cobre no podrán ser llevado a cabo, ya que se aproximadamente se pierden 1.800 (s) en solo agregar la totalidad de agentes lixiviantes al reactor y estabilizar la pulpa.
- La exposición solar del concentrado de cobre sulfurados perjudica linealmente a la lixiviación de concentrados de cobre.
- La tostación del concentrado de cobre sulfurado entre 773,15 K a 883,15 K. es una buena opción como pretratamiento para mejorar los rendimientos recuperativos en la lixiviación, además, optimiza de mejor manera el uso del ácido y la necesidad de oxígeno se disminuye. Concretamente, por medio de esta técnica, las recuperaciones mejoraron en un 78,87%, la eficiencia en el consumo de ácido se optimizó en un 79,16% y el consumo de oxígeno disminuyó en prácticamente un tercio.

7.2. Recomendaciones para estudios posteriores.

El posicionamiento de las tecnologías, para ser analizadas a escala industrial, requiere sin duda tener una mayor investigación, a fin de obtener datos más robustos, todo esto para complementar la información actual, que permita disminuir el riesgo y la incertidumbre operacional de estas tecnologías en su aplicación.

Dentro de las recomendaciones a considerar en la realización de futuras investigaciones, se propone lo siguiente:

- Estudiar en extenso el comportamiento del oxígeno en la lixiviación de concentrados de cobre.
- Analizar y estudiar completamente como eliminar el efecto negativo que produce el arrastre de reactivos de flotación en la lixiviación de concentrados de cobre en forma directa.
- Determinar un modelo fluidodinámico, predictivo del proceso que complemente la información experimental.
- Determinar modelos matemáticos concretos que sean de apoyo predictivo en la lixiviación de concentrados sulfurados de cobre, además, que considere el oxígeno, el ácido y la temperatura como variables operacionales fundamentales.
- Repetir las experiencias de este estudio, aumentando los resultados analíticos respecto a las impurezas (As, Si, etc.), con el fin de precisar su distribución y su real efecto en la lixiviación de concentrados de cobre.
- Diseñar y estudiar nuevos equipos continuos de tostación, como una manera de hacer factible la implementación de esta técnica metalúrgica como pretratamiento del concentrado de cobre sulfurado para la lixiviación.
- Determinar qué equipo de lixiviación por agitación es el que mejor se adecua, por el cual se insta a comparar en principio la tecnología *Pachuca* versus la del *Autoclave*.

CAPÍTULO 8: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS Y ANEXOS.

8.1. Referencias bibliográficas.

AngloAmerican Chile, División Los Bronces. (Abril de 2017). Flow Sheet Planta de Cátodos San Francisco. *Flow Sheet Planta de Cátodos San Francisco*. Santiago, Santiago, Chile: AngloAmerican Chile.

Araya, S., Ramirez, M., Tapia, H., & Pizarro, D. (s.f.). *Lixiviación en Autoclaves*. La Serena: Universidad de La Serens.

Arenas F, A. (1985). *Hidrometalurgia del Cobre*. Antofagasta, II Región de Antogasta, Chile: Facultad de Ingenieria de la Universidad Catolica del Norte.

Biosigma. (s.f.). *BioSigma*. Obtenido de Biosigma: <http://www.biosigma.cl/productos-y-servicios/tecnologias-de-biolixiviacion/>

Biosigma S.A. (s.f.). *Biosigma*. Obtenido de Biosigma: <http://www.biosigma.cl/productos-y-servicios/tecnologias-de-biolixiviacion/>

Burgen, J. (1985). *SMP, Sociedad Mineral Pudahuel Produces Low Cost Copper at Lo Aguirre*. Engineering and Mining Journal.

Cáceres Arenas, G. (2016). *Hidrometalurgia y Electrometalurgia*. Copiapo: Universidad de Atacama.

Callejas, G., Garcia, F., De Lucas, A., Prats, D., & Rodríguez, J. (1999). *Introducción a la Ingenieria Quimica*. Madrid: Síntesis.

Canello, R., & Schnell, H. (1995). *Piloting of the Bacterial Leaching Process at Quebrada Blanca*. Santiago: CIM.

- Cantalops, J. (2017). *Informe de Tendencias del Mercado del Cobre - Segundo Trimestre de 2017*. Santiago: Comisión Chilena del Cobre.
- Cochilco. (2015). *Tecnologías en fundiciones de cobre*. Santiago.
- Cochilco. (2016). *Seguimiento a los costos de la gran minería del cobre al 2015*. Santiago.
- Cochilco. (9 de Diciembre de 2017). Obtenido de Cochilco: http://boletin.cochilco.cl/estadisticas/grafico.asp?tipo_metal=1
- Cochilco. (2017). *Sulfuros primarios, desafíos y oportunidades*. Santiago. Obtenido de https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/sulfuros%20primarios_desaf%C3%ADos%20y%20oportunidades.pdf
- Colmer, A., Temple , K., & Hinkle , M. (1950). *An Iron-Oxidizing Bacterium from the Acid Drainage of Some Bituminous Coal Mines*. Journal of Bacteriology.
- Domic Mihovilovic, E. (2001). *Hidrometalurgia, Fundamentos, Procesos y Aplicaciones*.
- Dominic Mihovilovic, E. (1986). *Leaching Process, Recent Applications to Difficult to Treat Copper Ores*. Quebec: CIM Bulletin.
- Dominic, E. (26 de Marzo de 2012). *Portal Minero*. Obtenido de Portal Minero: <http://www.portalminero.com/pages/viewpage.action?pagelId=10911860>
- Dutrizac, J., & Ramachandram, V. (1999). *Copper-Cobre '99 - Volume 3: Electrorefining and Electrowinning of Copper"* (Vol. 3). Phoenix, Arizona, United State of America: TMS.
- Ecometales Limited. (2015). *Ecometales*. Obtenido de Ecometales: <http://www.ecometales.cl/operaciones-y-proyectos/lixiviacion-de-concentrados-complejos-plcc-divisiones-chuquicamata-y-ministro-hales/>

- EcoMetales Limited. (2015). *EcoMetales*. Obtenido de EcoMetales: <http://www.ecometales.cl/operaciones-y-proyectos/lixiviacion-de-concentrados-complejos-plcc-divisiones-chuquicamata-y-ministro-hales/>
- Ehrlich , H., & Brierley, C. (1990). *Microbial Mineral Recovery*. New York : McGraw-Hill.
- Felder, R., & Rousseau, R. (2003). *Principios Elementales de los Procesos Quimicos*. Ciudad de Mexico (D.C): Limusa-Wiley.
- Gaskell, D. (2008). *Introduction to the thermodynamics of materials*. West Lafayette: Taylor & Francis Group.
- Gonzalez Aravena, A. C. (2010). *Influencia de la acción química del oxígeno en la lixiviación química y biológica de calcopirita a 70°C*. Santiago: Universidad de Chile.
- González, A. (2000). *Riquezas Minerales de Chile a Nivel Mundial*. Santiago: Universidad de Chile.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH.
- Hiskey, J. (1985). Gold and Silver Extraction; the Application of Heap-Leaching Cyanidation. En J. Hiskey, *Gold and Silver Extraction; the Application of Heap-Leaching Cyanidation*. Arizona Bureau of Geology and Mineral Technology Fieldnote.
- Holmes , D., & Smith, R. (1995). *Mineral Bioprocessing II*. Utah, EEUU: TMS.
- Ibáñez, T., & Velásquez, L. (2013). Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de Metalurgia*, 131-144.
- Ipinza , J., & Flaquer, J. (2014). *Lixiviación de Minerales de Calcopirita y Enargita en Medio Cloruro de Sodio - Ácido Sulfúrico*. Lima: Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.
- Jergensen , G. (1999). *Copper Leaching, Solvent Extraction and Electrowinning Technology*. EEUU: SME Annual Meeting.

- Levine, I. (2009). *Principios de fisicoquímica*. New York: Mc Graw Hill Education.
- Maquinaria Industrial Limitada. (s.f.). *MQI*. Obtenido de MQI:
<http://www.mqi.cl/filtro-de-prensa>
- Martines Luquez, A., Esquea Lozano, L., & Oñate Robles, S. (s.f.). *Tamaño celular y diametro del campo visual*. Universidad Popular del Cesar, Valledupar.
- Mineria Chilena. (2013). Entra en vigencia la nueva Norma de Emisiones para fundiciones de cobre. *Mineria Chilena*.
- Ministerio de Energia y Minas. (Agosto de 2009). *Ministerio de Energia y Minas*. Obtenido de Ministerio de Energia y Minas:
<http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGAAM/guias/lixivacion.pdf>
- Montealegre, R., Bustos, S., Rauld, J., Ruiz, P., Arriagada, F., Rojas, J., . . . Reyes, R. (1995). *Copper Sulphide Hydrometallurgy and the B.T.L Technology of SMP*. Santiago: CIM.
- Muñoz, J., Gómez, C., Figueroa, M., Ballester, A., González, F., & Blázquez, M. (1995). *Effect of thermophilic microorganisms on the electrochemical behavior of Chalcopyrite*. Univesidad Complutense, Departamento de Ciencias de los Materiales, Facultad de Ciencias Químicas. Santiago: Universidad de Chile.
- Murr, L. (1980). *Theory and Practice of Copper Sulphide Leaching in Dumps and In-Situ*. Minerals Science and Engineering.
- Orrego Alfaro, P. A. (2016). Hidrometalurgia I. En P. A. Orrego Alfaro, *Hidrometalurgia I* (pág. 34). Santiago.
- Portal Minero. (2006). *Maual General de Minería y Metalurgia*. Santiago: Portal Minero Ediciones.

- Pourbaix , M. (1974). *Atlas of Electrochemical Equilibria*. Houston, Texas, Estados Unidos de America: CEBELCOR.
- Programa Nacional de Minería Alta Ley. (2016). *Desde el Cobre a la Innovación*. Santiago: Fundación Chile y Programa Alta Ley.
- Puchi Thiele, F. (2015). Fenómenos de Transporte, IMET 302, I Semestre 2015. En F. Puchi Thiele, *Fenómenos de Transporte* (pág. 26). Santiago.
- Rawlings, D. (1997). *Bio-mining: Theory, Microbes, and Industrial Processes*. Berlin: Springer.
- Reklaitis , G., & Schneider, D. (1986). *Balance de Materia y Energía*. Ciudad de Mexico (DC): Nueva Editorial Iberoamericana.
- Riveros Urzúa, G. (1992). *Tostación de sulfuros cobre-hierro sin emisión de dióxido de azufre*. Santiago: Centro de Investigación Minera y Metalurgia .
- Riveros Urzúa, G. A. (2016). IMET502 PIROMETALURGIA. En G. Riveros Urzúa, *IMET502 PIROMETALURGIA* (pág. 66). Santiago.
- Robles Gonzalez, M. (2016). *Clase 1 de Gestión Ambiental*. Santiago: Universidad Andrés Bello.
- Ruiz, M. (2013). *Hidrometalurgia*. Concepción: Departamento de Ingeniería Metalúrgica.
- Schulz , B. (2017). *Introducción a la Ingeniería en Metalurgia*. Santiago: Universidad de Santiago de Chile.
- Taylor , J., & Whelan, P. (1942). *The Leaching of Cupreous Pyrites and the Precipitation of Copper at Rio Tinto, Spain*. Institution of Mining and Metallurgy Bulletin.

8.2. Anexos.

8.2.1. ANEXO 1.

Prueba 2	RX General	$24\text{CuFeS}_{2(s)} + 3,3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 95\text{O}_{2(g)} + 1,7\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 5\text{SiO}_{2(s)} = 24\text{CuSO}_{4(ac)} + 2,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 18\text{FeSO}_{4(ac)} + 5\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 1,8\text{S}_{(s)}$
	RX Unitaria Principal	$4\text{CuFeS}_{2(s)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 17\text{O}_{2(g)} = 4\text{CuSO}_{4(ac)} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Prueba 4	RX General	$37,125\text{CuFeS}_{2(s)} + 116\text{HCl}_{(ac)} + 149,4\text{O}_{2(g)} + 7,875\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 9,875\text{SiO}_{2(s)} = 28\text{CuCl}_{2(ac)} + 9,125\text{CuSO}_{4(ac)} + 27\text{FeCl}_{2(ac)} + 2\text{FeCl}_{3(ac)} + 4,125\text{FeSO}_{4(ac)} + 1,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 9,875\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 56,1\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 0,4\text{S}_{(s)}$
	RX Unitaria Principal	$\text{CuFeS}_{2(s)} + 5\text{HCl}_{(ac)} + 4,25\text{O}_{2(g)} = \text{CuCl}_{2(ac)} + \text{FeCl}_{3(ac)} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 0,5\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Prueba 6	RX General	$29,625\text{CuFeS}_{2(s)} + 123,25\text{HNO}_{3(ac)} + 121,8375\text{O}_{2(g)} + 2,5\text{SiO}_{2(s)} = 28,25\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 1,375\text{CuSO}_{4(ac)} + 14\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(ac)} + 1,125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 12,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 5,275\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2,5\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 53,85\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 0,7\text{S}_{(s)}$
	RX Unitaria Principal	$3\text{CuFeS}_{2(s)} + 15\text{HNO}_{3(ac)} + 12,75\text{O}_{2(g)} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(ac)} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 1,5\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Prueba 8	RX General	$39\text{CuFeS}_{2(s)} + 0,1\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 156\text{O}_{2(g)} + 8,9\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 9\text{SiO}_{2(s)} = 39\text{CuSO}_{4(ac)} + 0,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + 37\text{FeSO}_{4(ac)} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 9\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,6\text{S}_{(s)}$
	RX Unitaria Principal	$2\text{CuFeS}_{2(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 8,5\text{O}_{2(g)} = 2\text{CuSO}_{4(ac)} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Prueba 10	RX General	$62,8125\text{CuFeS}_{2(s)} + 231,375\text{HNO}_{3(ac)} + 253,09375\text{O}_{2(g)} + 13,8125\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 17\text{SiO}_{2(s)} = 51,6875\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} +$

		$11,125\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 6,875\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 53,9375\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 0,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 17\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 112,75\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,3\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$3\text{CuFeS}_{2(\text{s})} + 15\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 12,75\text{O}_{2(\text{g})} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 3\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 6\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$
Prueba 12	RX General	$55,875\text{CuFeS}_{2(\text{s})} + 82\text{HCl}(\text{ac}) + 130\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 226,075\text{O}_{2(\text{g})} + 1,175\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 5,625\text{SiO}_{2(\text{s})} = 41\text{CuCl}_{2(\text{ac})} + 9\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 5,875\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 7,75\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 44,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 1,375\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 5,625\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 101,55\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 0,2\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{CuFeS}_{2(\text{s})} + 2\text{HCl}(\text{ac}) + 3\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 4,25\text{O}_{2(\text{g})} = \text{CuCl}_{2(\text{ac})} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 0,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$

8.2.2. ANEXO 2.

Prueba 2	RX General	$9,75\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 8,55\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 20,2\text{O}_{2(\text{g})} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 2\text{SiO}_{2(\text{s})} = 19,5\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 6\text{FeSO}_{4(\text{ac})} + 2\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 6,55\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1,8\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 2,5\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} = 2\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + \text{SiO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Prueba 4	RX General	$34,0625\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 115\text{HCl}(\text{ac}) + 83,2375\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{FeCl}_{3(\text{ac})} + 0,75\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{ac})} + 5,5\text{SiO}_{2(\text{s})} = 58\text{CuCl}_{2(\text{ac})} + 10,125\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 5,5\text{FeCl}_{2(\text{ac})} + 25,825\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 5,5\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 26,175\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 0,3625\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$20\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 80\text{HCl}(\text{ac}) + 49,9\text{O}_{2(\text{g})} = 40\text{CuCl}_{2(\text{ac})} + 19,93\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 20,07\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 0,07\text{S}(\text{s})$
Prueba 6	RX General	$20,25\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}) + 76,375\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 51,89675\text{O}_{2(\text{g})} + 0,75\text{FeS}_{2(\text{s})} + 5,125\text{SiO}_{2(\text{s})} = 39\text{Cu}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 1,5\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 2,1875\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} +$

		$0,28125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(\text{ac})} + 18,7438\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 5,125\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 14,31875\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 0,7\text{S}_{(\text{s})}$
	RX Unitaria Principal	$3\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 12\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 7,5\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} = 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Prueba 8	RX General	$17,5\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 12,1\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 39,85\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(\text{ac})} + 7\text{SiO}_{2(\text{s})} = 35\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 12\text{FeSO}_{4(\text{ac})} + 7\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 5,1\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 0,6\text{S}_{(\text{s})}$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 2,5\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} = 2\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + \text{SiO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Prueba 10	RX General	$37\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 118\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 111,55\text{O}_{2(\text{g})} + 6\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 6\text{FeS}_{2(\text{s})} + 7\text{SiO}_{2(\text{s})} = 56\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 18\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 12\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 30,7\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 12\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 16,3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 0,3\text{S}_{(\text{s})}$
	RX Unitaria Principal	$3\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 12\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 7,5\text{O}_{2(\text{g})} = 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Prueba 12	RX General	$29,125\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 62\text{HCl}_{(\text{ac})} + 39,375\text{HNO}_{3(\text{ac})} + 72,98125\text{O}_{2(\text{g})} + 5,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{ac})} + 1,75\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(\text{ac})} + 0,75\text{FeS}_{2(\text{s})} + 5\text{SiO}_{2(\text{s})} = 31\text{CuCl}_{2(\text{ac})} + 18\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 9,25\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 9,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(\text{ac})} + 26,425\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 5\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 19,263\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 0,2\text{S}_{(\text{s})}$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{s})} + 4\text{HCl}_{(\text{ac})} + 2,5\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CuCl}_{2(\text{ac})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

8.2.3. ANEXO 3.

Prueba 2	RX General	$7\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 57,1\text{O}_{2(\text{g})} + 17,7\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(\text{ac})} + 4\text{SiO}_{2(\text{s})} = 21\text{CuSO}_{4(\text{ac})} + 2\text{FeSO}_{4(\text{ac})} + \text{As}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6,2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})} + 4\text{H}_2\text{SiO}_{3(\text{ac})} + 5\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 1,8\text{S}_{(\text{s})}$
-------------	------------	---

	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 8,3\text{O}_2(\text{g}) + 5,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 2\text{SiO}_2(\text{s}) = 3\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 2\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac})$
Prueba 4	RX General	$16\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 73\text{HCl}(\text{ac}) + 52,6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 137,4\text{O}_2(\text{g}) + 3\text{FeCl}_3(\text{ac}) + 2,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 9\text{SiO}_2(\text{s}) = 33\text{CuCl}_2(\text{ac}) + 15\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 8\text{FeCl}_2(\text{ac}) + 56,1\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 16\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 9\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 0,4\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{ac}) + 2,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8,75\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CuCl}_2(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac})$
Prueba 6	RX General	$30\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 176,292\text{HNO}_3(\text{ac}) + 75,3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 261,16\text{O}_2(\text{g}) + 1,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) + 0,1042\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 0,3\text{SiO}_2(\text{s}) = 88,5\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 1,5\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 1,3\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 118,15\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 30\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 0,3\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 0,7\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 5\text{HNO}_3(\text{ac}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8,5\text{O}_2(\text{g}) + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac})$
Prueba 8	RX General	$16\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 137,1\text{O}_2(\text{g}) + 52,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 9\text{SiO}_2(\text{s}) = 48\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 8\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 19,4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 16\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 9\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 0,6\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 8,75\text{O}_2(\text{g}) + 2,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 3\text{CuSO}_4(\text{ac}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac})$
Prueba 10	RX General	$47,75\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 256,625\text{HNO}_3(\text{ac}) + 6,625\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 115,0125\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 416,08125\text{O}_2(\text{g}) + 3,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) = 127,875\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 15,375\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 5,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 178,325\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 47,75\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 6,625\text{SiO}_2(\text{s}) + 0,3\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$3\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 18\text{HNO}_3(\text{ac}) + 7,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 26,25\text{O}_2(\text{g}) = 9\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 12\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 3\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac})$
Prueba 12	RX General	$26,375\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 107,25\text{HCl}(\text{ac}) + 32,375\text{HNO}_3(\text{ac}) + 68,4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 229,35\text{O}_2(\text{g}) + 4,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) +$

		$0,125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 0,5\text{SiO}_2(\text{s}) = 53,625\text{CuCl}_2(\text{ac}) + 18\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 7,5\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 4,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 98,15\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 26,375\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac}) + 0,5\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 0,23\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4(\text{s}) + 6\text{HCl}(\text{ac}) + 2,5\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 8,75\text{O}_2(\text{g}) = 3\text{CuCl}_2(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{ac})$

8.2.4. ANEXO 4.

Prueba 2	RX General	$9,5\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 19,925\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 87,1125\text{O}_2(\text{g}) + \text{FeS}_2(\text{s}) + 5\text{SiO}_2(\text{s}) = 47,5\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 7,25\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 1,125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 14,925\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1,8\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 13\text{O}_2(\text{g}) + \text{FeS}_2(\text{s}) = 5\text{CuSO}_4(\text{ac}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Prueba 4	RX General	$19,625\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 173,5\text{HCl}(\text{ac}) + 180,838\text{O}_2(\text{g}) + \text{FeS}_2(\text{s}) + 9,875\text{SiO}_2(\text{s}) = 68,75\text{CuCl}_2(\text{ac}) + 29,375\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 15\text{FeCl}_2(\text{ac}) + 2\text{FeCl}_3(\text{ac}) + 1,125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 0,375\text{FeSO}_4(\text{ac}) + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 46,975\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 9,875\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 29,9\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 0,4\text{S}(\text{s})$
	RX Unitaria Principal	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 12\text{HCl}(\text{ac}) + 9\text{O}_2(\text{g}) = 5\text{CuCl}_2(\text{ac}) + \text{FeCl}_2(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
Prueba 6	RX General	$12,175\text{Cu}_5\text{FeS}_4(\text{s}) + 135,25\text{HNO}_3(\text{ac}) + 109,7875\text{O}_2(\text{g}) + 0,125\text{FeS}_2(\text{s}) + 2,1\text{SiO}_2(\text{s}) = 56,5625\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 4,313\text{CuSO}_4(\text{ac}) + 1,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{ac}) + 9\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{ac}) + 0,4625\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{ac}) + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 42,55\text{H}_2\text{SO}_4(\text{ac}) + 2,1\text{H}_2\text{SiO}_3(\text{ac}) + 22,975\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 0,7\text{S}(\text{s})$

	RX Unitaria Principal	$Cu_5FeS_{4(s)} + 11HNO_{3(ac)} + 8,75O_{2(g)} + 1,375Fe(NO_3)_{3(ac)} = 5Cu(NO_3)_{2(ac)} + 2Fe(NO_3)_{2(ac)} + 4H_2SO_{4(ac)} + 1,5H_2O(l)$
Prueba 8	RX General	$38,75Cu_5FeS_{4(s)} + 74,85H_2SO_{4(ac)} + 350,975O_{2(g)} + 1,25Fe_2(SO_4)_{4(ac)} + FeS_{2(s)} + 43SiO_{2(s)} = 193,75CuSO_{4(ac)} + 41,25FeSO_{4(ac)} + 0,5Fe_2O_{3(s)} + 43H_2SiO_{3(ac)} + 31,85H_2O(l) + 0,6S(s)$
	RX Unitaria Principal	$Cu_5FeS_{4(s)} + 2H_2SO_{4(ac)} + 13O_{2(g)} + FeS_{2(s)} = 5CuSO_{4(ac)} + Fe_2(SO_4)_{4(ac)} + 2H_2O(l)$
Prueba 10	RX General	$36,1875Cu_5FeS_{4(s)} + 358,375HNO_{3(ac)} + 328,8625O_{2(g)} + 0,1875FeS_{2(s)} + 13SiO_{2(s)} = 144,375Cu(NO_3)_{2(ac)} + 36,5625CuSO_{4(ac)} + 6,875Fe(NO_3)_{3(ac)} + 24,5Fe(NO_3)_{2(ac)} + 0,5Fe_2(SO_4)_{4(ac)} + 2Fe_2O_{3(s)} + 106,7625H_2SO_{4(ac)} + 13H_2SiO_{3(ac)} + 59,425H_2O(l) + 0,3S(s)$
	RX Unitaria Principal	$3Cu_5FeS_{4(s)} + 39HNO_{3(ac)} + 27,75O_{2(g)} = 15Cu(NO_3)_{2(ac)} + 3Fe(NO_3)_{3(ac)} + 12H_2SO_{4(ac)} + 7,5H_2O(l)$
Prueba 12	RX General	$57,45Cu_5FeS_{4(s)} + 527,5HCl_{(ac)} + 124,625HNO_{3(ac)} + 518,86875O_{2(g)} + 0,25FeS_{2(s)} + 5,125SiO_{2(s)} = 263,75CuCl_{2(ac)} + 8,125Cu(NO_3)_{2(ac)} + 15,375CuSO_{4(ac)} + 3,375Fe(NO_3)_{3(ac)} + 49,125Fe(NO_3)_{2(ac)} + 0,6Fe_2(SO_4)_{4(ac)} + 2Fe_2O_{3(s)} + 212,325H_2SO_{4(ac)} + 5,125H_2SiO_{3(ac)} + 108,6125H_2O(l) + 0,8S(s)$
	RX Unitaria Principal	$30Cu_5FeS_{4(s)} + 300HCl_{(ac)} + 60HNO_{3(ac)} + 269,88O_{2(g)} = 150CuCl_{2(ac)} + 30Fe(NO_3)_{2(ac)} + 192,92H_2SO_{4(ac)} + 60,08H_2O(l) + 0,08S(s)$

8.2.5. ANEXO 5.

Prueba 2	RX General	$8\text{CuS}_{(s)} + 2,2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 12,3\text{O}_{2(g)} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} + 2\text{SiO}_{2(s)} = 8\text{CuSO}_{4(ac)} + 4\text{FeSO}_{4(ac)} + 0,2\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 2\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 1,8\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$\text{CuS}_{(s)} + \text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 2\text{O}_{2(g)} = \text{CuSO}_{4(ac)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{SiO}_{2(s)}$
Prueba 4	RX General	$216\text{CuS}_{(s)} + 403\text{HCl}_{(ac)} + 35,1\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 425,15\text{O}_{2(g)} + 21\text{FeCl}_{3(ac)} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} + 23\text{SiO}_{2(s)} = 209\text{CuCl}_{2(ac)} + 7\text{CuSO}_{4(ac)} + 24\text{FeCl}_{2(ac)} + \text{FeSO}_{4(ac)} + 213,6\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 23\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,4\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$183\text{CuS}_{(s)} + 366\text{HCl}_{(ac)} + 366\text{O}_{2(g)} = 183\text{CuCl}_{2(ac)} + 183\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$
Prueba 6	RX General	$13\text{CuS}_{(s)} + 23,625\text{HNO}_{3(ac)} + 0,6\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 25,375\text{O}_{2(g)} + 1,125\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(ac)} + 0,1875\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} + 0,5\text{SiO}_{2(s)} = 12\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 1,375\text{CuSO}_{4(ac)} + 1,5\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 11,896\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 0,5\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,7\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$3\text{CuS}_{(s)} + 6\text{HNO}_{3(ac)} + 6\text{O}_{2(g)} = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$
Prueba 8	RX General	$15\text{CuS}_{(s)} + 6,9\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 27,35\text{O}_{2(g)} + 3,5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} + 4\text{SiO}_{2(s)} = 15\text{CuSO}_{4(ac)} + 7\text{FeSO}_{4(ac)} + 2,9\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 4\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,6\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$3\text{CuS}_{(s)} + 6\text{O}_{2(g)} = 3\text{CuSO}_{4(ac)}$
Prueba 10	RX General	$31,375\text{CuS}_{(s)} + 46\text{HNO}_{3(ac)} + 9,7\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 60,3\text{O}_{2(g)} + 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(ac)} + 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} + 6\text{SiO}_{2(s)} = 21\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 10,375\text{CuSO}_{4(ac)} + 8\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 26,7\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 6\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} + 0,3\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$3\text{CuS}_{(s)} + 6\text{O}_{2(g)} = 3\text{CuSO}_{4(ac)}$

Prueba 12	RX General	$108\text{CuS}_{(s)} + 186\text{HCl}_{(ac)} + 19,375\text{HNO}_{3(ac)} + 4,1125\text{H}_2\text{O}_{(l)} +$ $214,35625\text{O}_{2(g)} + 3,175\text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(ac)} + 1,125\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{4(ac)} +$ $1,625\text{SiO}_{2(s)} = 93\text{CuCl}_{2(ac)} + 9\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 6\text{CuSO}_{4(ac)} +$ $5,375\text{Fe}(\text{NO}_3)_{2(ac)} + 105,175\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)} + 1,625\text{H}_2\text{SiO}_{3(ac)} +$ $0,2\text{S}_{(s)}$
	RX Principal	$82\text{CuS}_{(s)} + 164\text{HCl}_{(ac)} + 164\text{O}_{2(g)} = 82\text{CuCl}_{2(ac)} +$ $82\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$

8.2.6. ANEXO 6

N° Prueba	Elemento	Ecuación
2	Cu	$y = 0,0055 \cdot \ln(x) + 0,1361$
	Fe	$y = 1 \cdot 10^{-5} \cdot x + 0,0454$
4	Cu	$y = 0,0042 \cdot \ln(x) + 0,1092$
	Fe	$y = 0,0009 \cdot \ln(x) + 0,0234$
6	Cu	$y = 0,0033 \cdot \ln(x) + 0,0855$
	Fe	$y = 0,0013 \cdot \ln(x) + 0,0357$
8	Cu	$y = 6 \cdot 10^{-6} \cdot x + 0,095$
	Fe	$y = 0,0011 \cdot \ln(x) + 0,028$
10	Cu	$y = 0,0043 \cdot \ln(x) + 0,1084$
	Fe	$y = 0,0021 \cdot \ln(x) + 0,0538$
12	Cu	$y = 0,0054 \cdot \ln(x) + 0,1359$
	Fe	$y = 0,0022 \cdot \ln(x) + 0,0573$

