

Propuesta de un mecanismo para la formación de especies más solubles de cobre a partir de bornita pre – tratada con H₂SO₄ y NaCl

Proposal of a mechanism for the formation of more soluble copper species from bornite pre-treated with H₂SO₄ and NaCl

Patricio Navarro

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile.

patricio.navarro@usach.cl

Resumen

Los minerales que son procesados a concentrados son sulfuros, que bajo condiciones de lixiviación convencionales resultan con una baja o nula solubilización. Uno de esos sulfuros es la bornita (Cu₅FeS₄), sobre el cual se han realizado estudios para nuevos medios de lixiviación más capaces de afrontar la problemática, permitiendo la reocupación de la capacidad instalada y hoy ociosa. Mediante pruebas de lixiviación, se dio cuenta que la utilización de ácido sulfúrico como agente pre – tratante aumenta la recuperación del Cu desde un 2,41% hasta un 18,04% tras 15 minutos de lixiviación. Al sumarle cloruro de sodio al sistema, la solubilización de cobre al mismo tiempo alcanzó el 13,86%, pero con un menor contenido de hierro que en el caso anterior. Ensayos realizados con microscopía electrónica de barrido (SEM) indicaron la presencia de especies y morfologías nuevas con el pre – tratamiento con sal, distintas a las observadas cuando solo se utilizó el ácido sulfúrico como agente pre – tratante. Se abordó, entonces, el efecto que tiene, tanto físico como químicamente, la realización de un pre – tratamiento realizado con H₂SO₄ y NaCl sobre un concentrado mayoritariamente bornítico. Se identificó que la utilización de estos reactivos genera ácido clorhídrico gaseoso, tal que este agente mejoraría la solubilidad de cobre mediante la formación de compuestos clorurados menos refractarios. La formación de especies más favorables a la lixiviación a partir de la bornita radicaría en que el estado gaseoso en el cual se forma el HCl penetraría de mejor manera al interior de las partículas.

Palabras Clave: Cobre; Bornita; Sulfuros; Lixiviación; Solubilización.

Abstract

The minerals that are processed to concentrate are sulfides, which under conventional leaching conditions result in little or no solubilization. One of these sulfides is bornite (Cu₅FeS₄), on which studies have been carried out for new leaching media more capable of dealing with the problem, allowing the reoccupation of the installed capacity that is currently idle. Through leaching tests, it was found that the use of sulfuric acid as a pre-treatment agent increases Cu recovery from 2.41% to 18.04% after 15 minutes of leaching. By adding sodium chloride to the system, copper solubilization at the same time reached 13.86%, but with a lower iron content than in the previous case. Tests carried out with scanning electron microscopy (SEM) indicated the presence of new species and morphologies with the pre-treatment with salt, different from those observed when only sulfuric acid was used as a pre-treatment agent. Then, the effect that a pre-treatment with H₂SO₄ and NaCl has on a mostly bornitic concentrate has, both physically and chemically, been addressed. It was identified that the use of these reagents generates gaseous hydrochloric acid, such that this agent would improve the solubility of copper through the formation of less refractory chloride compounds. The formation of species more favorable to leaching from bornite would lie in the fact that the gaseous state in which HCl is formed would better penetrate into the interior of the particles.

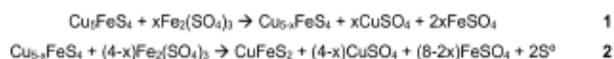
Keywords: Copper; Bornite; Sulfides; Leaching; Solubilization.

Introducción

En Chile, la actividad de la minería del cobre participó en el año 2020 con un PIB nacional de 11,2%, mientras que la participación como mayor productor mundial del metal se cifró en 5.773 mil toneladas métricas, equivalente al 28,5% de la producción mundial (SERNAGEOMIN, 2021).

Con respecto al tipo de participación en la producción de Cu, hasta el año 2011 esta era principalmente por la producción de cátodos del metal (mayormente LIX – SX – EW), para ya en el 2012 ser igualada la producción por la venta de concentrados (Procesos de flotación y pirometalúrgicos). De allí en más, la producción de cátodos ha ido a la baja mientras que los concentrados han ido al alza en una relación inversa desde el punto de vista productivo. Esta relación ha generado una capacidad ociosa instalada en la industria de la hidrometalurgia de un 38% al año 2020 (Revista Minería Chilena, 2020). Esta capacidad se genera debido a la disminución de la presencia de óxidos de cobre, mientras en contraparte los sulfuros de cobre son los más explotados. Estos últimos son refractarios a los procesos tradicionales hidrometalúrgicos, he allí su problemática principal, por lo que es esencial encontrar nuevas metodologías de tratamiento para este tipo de minerales, aprovechando la capacidad instalada que existe hoy en la industria.

Un tipo de mineral de cobre sulfurado es la bornita (Cu_5FeS_4). Su cinética de lixiviación es lenta en condiciones convencionales de solubilización, por lo que se ha estudiado su comportamiento en circunstancias que permitan un mejor desempeño hidrometalúrgico. La importancia en el estudio de este mineral, radica en que si bien su presencia en la naturaleza no es predominante como la calcopirita (CuFeS_2), la bornita tiene una relación Cu:Fe:S de 5:1:4, lo cual la transforma en una materia prima de importancia para la producción de cobre. En este aspecto, se ha estudiado la solubilización de esta especie en medio ácido con sulfato férrico (Dutrizac, 1970), tal que se determinó que el proceso ocurre en dos etapas. Sin embargo, el autor propone que las reacciones que ocurren son del tipo no estequiométrico, tal como se muestra a continuación:



La primera ecuación muestra una reacción desde bornita estequiométrica hacia una no estequiométrica. Esta segunda especie sería parte de la capa de producto externo del mineral, ayudando a la refractariedad del mineral.

Por otro lado, la calcopirita producida en la Ecuación 2, es solubilizada según la siguiente reacción:

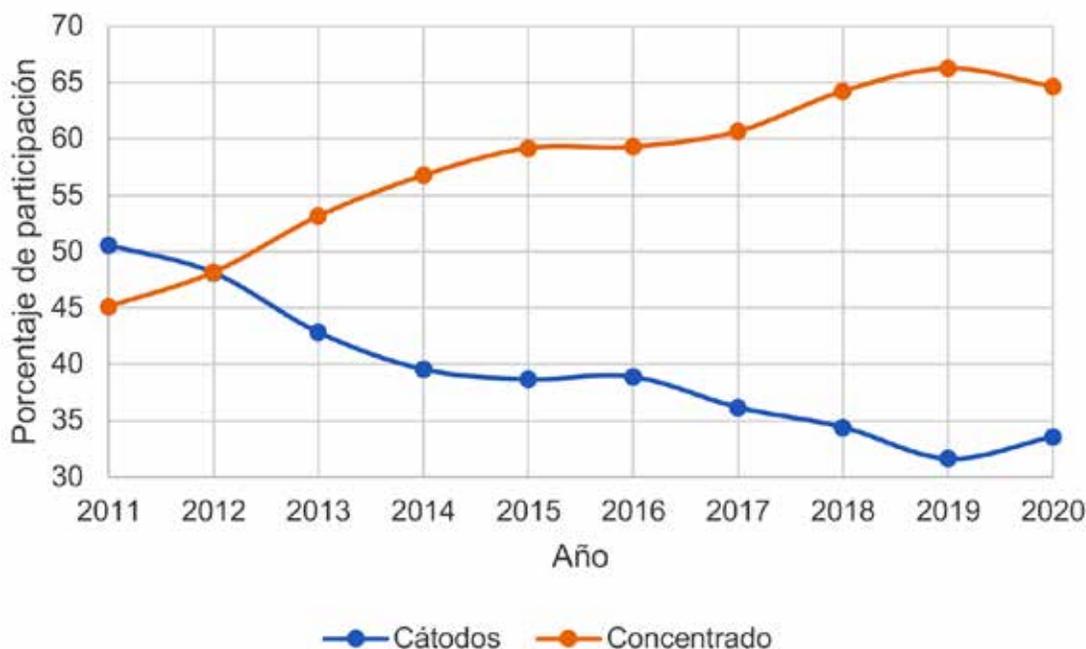


Figura N° 1. Participación de la forma de obtención de cobre en la industria chilena entre los años 2011 y 2020. Fuente: elaboración propia, datos SERNAGEOMIN.



La reacción mostrada en la Ecuación 3 es altamente refractaria en este medio, por lo que la solubilización de la bornita prácticamente se reduce al mínimo.

En estudios similares, en el mismo medio anterior, se observa una transición en el comportamiento cinético cuando se alcanzan valores de solubilización entorno al 25% y 27% (Ugarte y Burkin, 1975). Dicha transición es observable en curvas cinéticas de tiempo versus porcentaje de solubilización de cobre, tal que en la gráfica se advierte una brusca disminución de la pendiente, aplanando la curva, lo cual tendría como razón de ser la rápida formación de las especies no estequiométricas de bornita, tal que son más refractarias en este punto, haciendo poco eficaz la disolución.

También, tras mayores tiempos de lixiviación se ha detectado un compuesto intermedio denominado idaita (Cu_3FeS_4), lo cual confirma lo ocurrido en la reacción mostrada en la Ecuación 1 y confirma la ocurrencia de dos etapas en la reacción.

Trabajos posteriores introdujeron el uso de un medio clorurado, es decir con la presencia de iones de cloro (Cl), para mejorar la solubilidad del sulfuro. En este contexto se identificó la presencia de dos etapas, tras aproximadamente la extracción de un 28% del Cu desde la bornita, pero, a diferencia del medio de solubilización anterior, ocurría a tiempos menores de lixiviación, por lo que el medio clorurado elevaría la tasa inicial de solubilización de cobre (Pesic y Olson, 1983). Esta diferencia radica en la particularidad que el medio clorurado estabiliza la presencia del ion cuproso (Cu^+), acelerando el proceso durante la primera etapa de la disolución de bornita. A pesar de esta mejora, se sigue observando una importante caída en la recuperación del ion posterior a este punto de quiebre observado por los autores. En un estudio comparativo entre medios con y sin ión cloruro, se detectó que solo eleva levemente la pendiente en ambas etapas de la curva cinética cuando existía cloro en el sistema (Dutrizac, 1985).

Posteriormente se realizaron ensayos de pre – tratamientos para sulfuros de cobre. Uno de ellos constaba del pre – acondicionamiento de sulfuros de cobre mediante la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl) antes de ser sometido a lixiviación (Ibañez, 2013). De esta manera se produce una reacción in – situ correspondiente a:



La reacción presentada en la Ecuación 4 ocurre a temperatura ambiente y produce 1 mol de ácido clorhídrico (HCl) gaseoso a partir de un mol de ácido sulfúrico. A temperaturas superiores a los 50°C, la reacción ocurre de la siguiente manera:



De la Ecuación 5 se desprende que a partir de 1 mol de H_2SO_4 se forman dos moles de HCl gaseoso, por lo que la temperatura a la cual ocurre el proceso de pre – tratamiento debiese tener un impacto en el rendimiento del mismo.

La presencia del pre – tratamiento señalado anteriormente, mejora la solubilización de cobre a partir de la bornita. Un estudio realizado sobre un concentrado de flotación de este mineral (Bahamondes y Gómez, 2016), demostró que al trabajar con una dosificación de 60 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y con una adición de H_2SO_4 correspondiente al 30% con respecto al consumo estequiométrico de la bornita, alcanzó una recuperación de cobre del 33,79% tras 30 días de pre – tratamiento a temperatura ambiente, periodo en el cual además no se detectó la presencia de bornita residual sin reaccionar.

Parte Experimental Caracterización del concentrado

Para la realización de la investigación se utilizó un concentrado de flotación mayoritariamente bonito procedente de una planta del norte de Chile. Se reportó que su tamaño T80 es igual a 72 μm

La composición mineralógica del concentrado es la presentada la Tabla N° 1.

Especie	Fórmula	Porcentaje en masa [%]
Bornita	Cu_5FeS_4	83,51
Calcopirita	Cu_2FeS_2	5,61
Ganga	-	10,88

Tabla N° 1. Caracterización del concentrado utilizado en los ensayos.

Metodología experimental

Lavado de concentrado

Debido a que la pulpa debe ser acondicionada químicamente durante el proceso de flotación, se realizó un lavado en agua destilada a una temperatura aproximada de 60°C en un vaso de precipitado bajo una razón p/v de 0,1[g/mL]. Se mantiene la mezcla en suspensión mediante agitación magnética durante 20 minutos, con la finalidad de retirar la mayor cantidad de químicos del concentrado sin afectar su composición. Finalmente, el concentrado una vez lavado, es filtrado y posteriormente secado en estufa durante 24 horas a una temperatura de 45°C. Una vez seco, el concentrado es cuidadosamente disgregado y homogenizado para realizar las pruebas.

Pre – tratamiento con NaCl y H₂SO₄

Para esta ocasión, se preparó un pre – tratamiento con una cantidad de NaCl correspondiente a 0 y 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] con una adición de H₂SO₄ equivalente al 30% del consumo estequiométrico de acuerdo a la reacción presentada en la ecuación 6.



Bajo estas condiciones se realizaron los ensayos en base a 3 y 8 [g] del concentrado seco, con una humectación del 10% con respecto a la masa del mismo. Se mantuvieron las muestras durante 7 días de pre – tratamiento en una estufa a 60°C, humectando cada 24 horas para mantener la humedad requerida.

Una vez finalizado el proceso de pre – tratamiento, la muestra de 3 [g] se disgrega para ser lixiviado durante 120 minutos y los 8 [g] se utilizaron para ser estudiada bajo microscopia electrónica de barrido.

Solución lixivante

Se preparó una solución lixivante tal que se pudiese observar la solubilización de cobre y hierro tanto en condiciones sin pre – tratamiento como en las con acondicionamiento.

Se decidió trabajar en un medio ácido – clorurado a un pH de 1,5 y una concentración de ion cloruro ([Cl⁻]) de 60 [g/L].

Lixiviación

El proceso de lixiviación se realizó con 300 [mL] de solución lixivante para las tres muestras estudiadas: Sin ningún pre – tratamiento, pre – tratamiento solo

con ácido y pre – tratamiento con ácido y 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

Se dejó reposar la pulpa formada durante un minuto para evaluar la evolución del pH y corregirlo si era necesario. Luego, la mezcla es depositada en botellas de vidrio con tapa para colocarlas en un agitador orbital a 25°C ajustando las RPM del equipo lo suficiente para que el sólido entre en suspensión. Tras 15 minutos se retiró la primera alícuota de 10 [mL] de solución, reponiendo esa misma cantidad con solución nueva, para posteriormente evaluar el pH y volver a corregir si es necesario. Lo mismo se realizó para alícuotas obtenidas tras 30, 60 y 120 minutos de lixiviación. Todas esas muestras fueron filtradas e etiquetadas para un posterior análisis químico de cobre y hierro.

Microscopia electrónica de barrido

Con la finalidad de observar el efecto de los distintos pre – tratamientos y una vez realizadas estos, se realizaron observaciones al interior de las partículas mediante SEM. Para esto, se procedió a disgregar y homogenizar la muestra de 8 [g]. De allí se retiran 2 [g] para cada una de las muestras, tal que esta cantidad fue montada en una resina. Una vez seca la resina, se pulió la probeta hasta dejar las partículas de concentrado lo suficientemente expuestas para ser observadas en microscopio. Dado que la resina es no conductora, se forró la pastilla de mineral en aluminio y se añadieron 2 tiras de carbono conductor a los costados de cada una. Para mejorar la conductividad, se les aplicó a las probetas un fino recubrimiento de oro.

Resultados y Discusión

Solubilización

Como se aprecia en la Figura N° 2, la solubilización de cobre en el medio ácido – clorurado no sobrepasó el 9% trascurridos 120 minutos de lixiviación cuando el concentrado no está sometido a alguno de los pre – tratamientos señalados. Es así como la presencia de ácido sulfúrico mejoró el rendimiento de la solubilización, sobre todo en los primeros 15 minutos, tal que se alcanzó un 18,04% de cobre en solución. Similar resultado, pero en menor proporción, se obtuvo al utilizar la mezcla de H₂SO₄ con una adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado], tal que se logró la solubilización de un 13,86% del metal.

Si bien el ácido sulfúrico es volátil, la mezcla de H₂SO₄ con sal, sumado a la humectación al inicio de la prueba, provocó que parte del ácido se consumiera

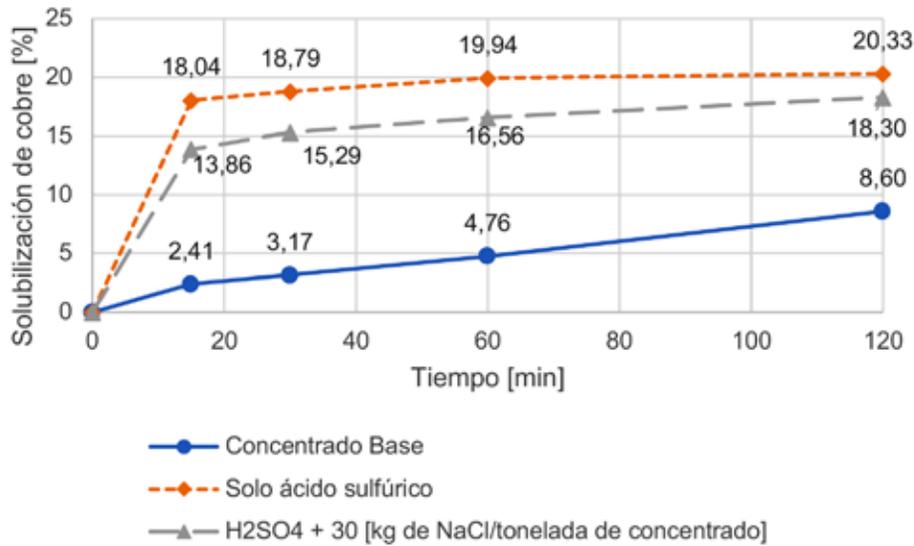


Figura N° 2. Gráfico de la solubilización de cobre en el tiempo para un concentrado bornítico sin pre-tratar y para muestras pre-tratadas solo con H₂SO₄ y H₂SO₄ con la adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

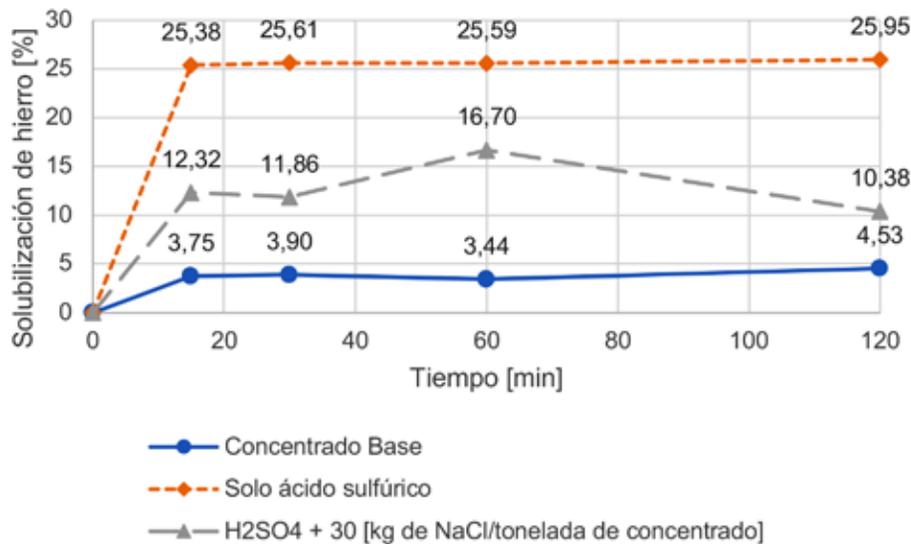


Figura N° 3. Gráfico de la solubilización de hierro en el tiempo para un concentrado bornítico sin pre-tratar y para muestras pre-tratadas solo con H₂SO₄ y H₂SO₄ con la adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

en favor de formar ácido clorhídrico gaseoso (HCl) según la reacción de la ecuación 4 y 5. Prejuicio de este evento, parte del HCl escapa a la atmosfera no pudiendo penetrar las partículas para un pre-tratamiento mas eficaz y por eso se observó la disminución en la solubilidad de cobre en la Figura N° 2.

Posterior a los 15 minutos, la pendiente es prácticamente idéntica en los 3 casos, por lo que se evidenció que el pre-tratamiento deja de ser efectivo y la solubilización solo se rige al efecto provocado por el medio ácido-clorurado en el que ocurrió la lixiviación. Por otra parte, en la Figura N° 3, se observó que la

solubilización de hierro en condiciones sin pre-tratamiento no alcanzó el 5% tras 120 minutos de lixiviación. Sin embargo, la adición de ácido sulfúrico en el pre-tratamiento, incentivó fuertemente la recuperación de dicho metal, tal que alcanza un 25,38% de solubilización a los 15 minutos, lo cual no es necesariamente bueno debido a que la presencia del ion en solución incentivaría el arrastre de este aguas abajo en un proceso hidrometalúrgico común. Posterior a este tiempo, la pendiente fue prácticamente cero, al igual que el caso base. Se observó además que ante la presencia de sal en el pre-tratamiento, y tras 15 minutos de lixiviación, si

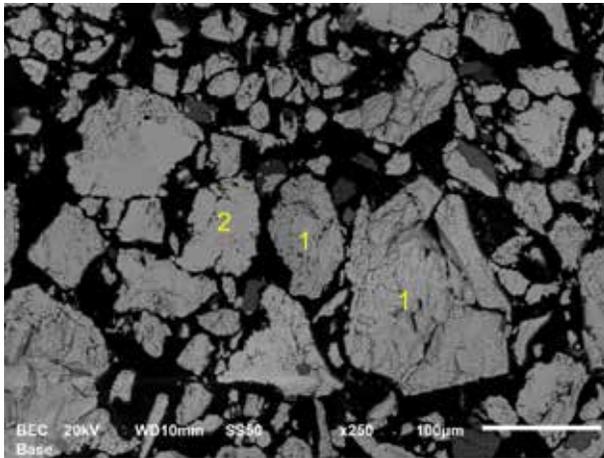


Figura N° 4. Imagen SEM del concentrado bornítico sin pre – tratar. En la imagen es posible identificar 1) bornita y 2) covelita. Aumento 250x.

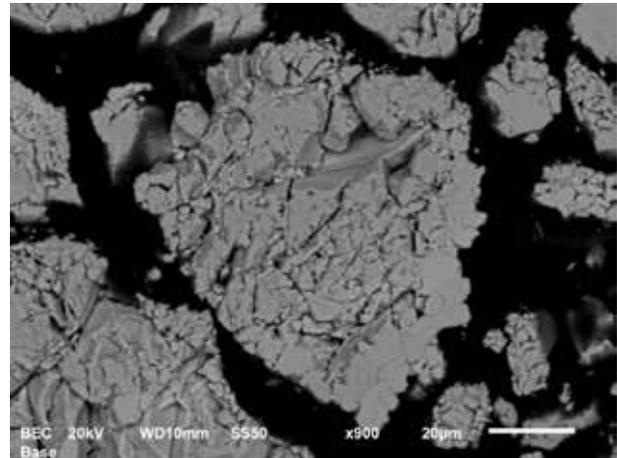


Figura N° 5. Imagen SEM del interior de una partícula liberada de bornita. Aumento 900x.

bien se incrementó la presencia del ion de hierro en solución con respecto al caso base, este incremento es en menor medida que lo observado cuando se utiliza solo H_2SO_4 y la pendiente posterior a este tiempo de muestreo es distinta de cero.

El comportamiento de la solubilidad, tanto del cobre como del hierro, ante la presencia de sal en el pre – tratamiento, dieron indicios que tanto el ácido sulfúrico como el ácido clorhídrico gaseoso tuvieron una participación separada pero sinérgica en la mejora de la solubilización de estos elementos al inicio de la lixiviación, evidencia que se contrastó con ensayos de microscopia electrónica de barrido.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopia electrónica de barrido, se observaron y diferenciaron las distintas partículas tanto pre – tratadas como la que no lo fue.

Bajo este contexto, en la Figura N° 4 se observaron partículas de bornita mayoritariamente liberadas acompañadas de otros minerales como la covelita. En general, presentan tamaños no mayores a las 100 [μm], lo cual coincide con el reporte de la caracterización del T80 de la muestra.

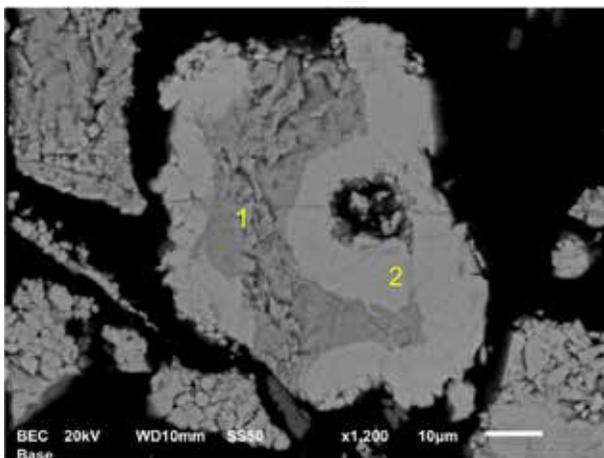


Figura N° 6. Imagen SEM del interior de una partícula mixta de 1) calcopirita y 2) covelita. Aumento de 1200x.

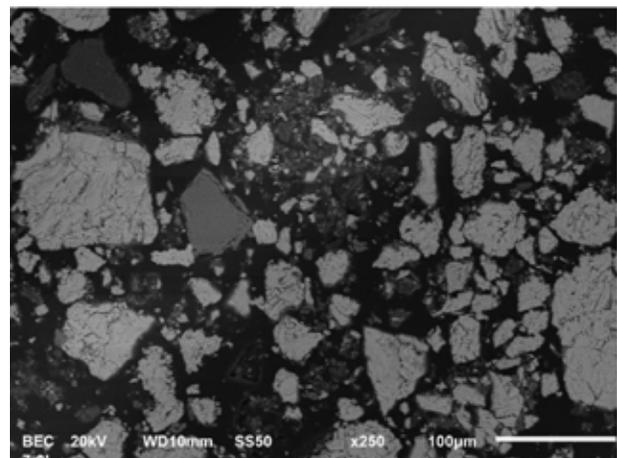


Figura N° 7. Imagen SEM del concentrado bornítico pre – tratado solo con ácido sulfúrico y 7 días de reposo a 60°C. Aumento 250x.

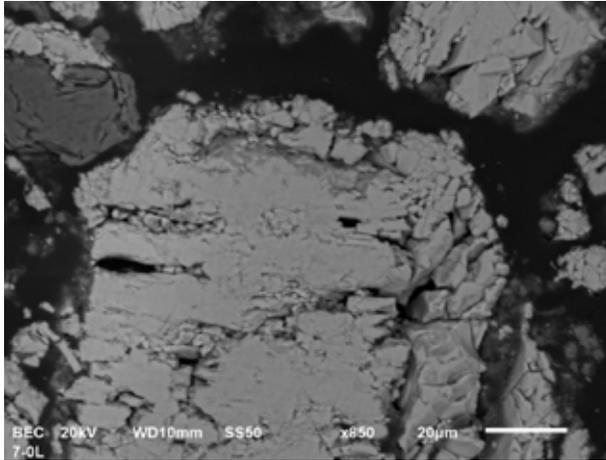


Figura N° 8. Imagen SEM de una partícula de bornita deficitaria en cobre y hierro tras un pre – tratamiento solo con ácido sulfúrico y 7 días de reposo a 60°C. Aumento 850x.

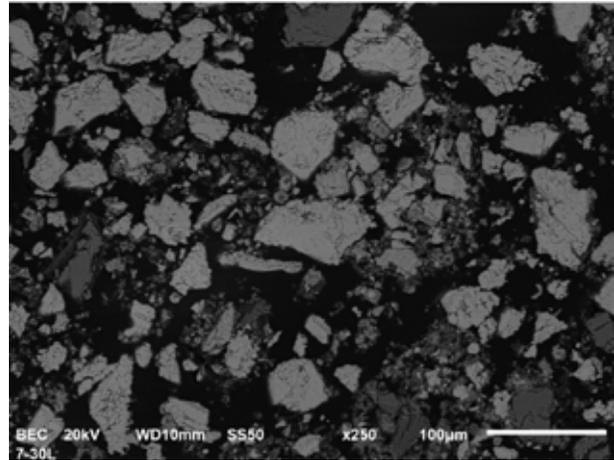


Figura N° 9. Imagen SEM del concentrado bornítico pre – tratado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Aumento 250x.

En la Figura N° 5, se observó con un aumento mayor una partícula liberada de bornita. En ella se aprecia una superficie rugosa y agrietada. Cabe señalar que debido a que la probeta es pulida, las superficies expuestas tienden a mostrar la fragilidad de la partícula en cierto aspecto, por lo que la apariencia superficial da indicios del mineral que se está observando.

A diferencia de la bornita, se encontró que la calcopirita se encontraba mayormente asociada a la covelita en las partículas mixtas y no totalmente liberadas. Esto se aprecia en la Figura N° 6, donde la covelita tiene un acabado más claro y liso que la calcopirita. Si bien esta última se parece a la bornita, la cantidad de rugosidades debido al desprendimiento es menor en comparación a la calcopirita. Estos resultados fueron comparados además mediante análisis químico puntual.

Con la Figura N° 7 se observó el efecto del pre – tratamiento realizado solo con la adición de ácido sulfúrico, destacando la disminución de tamaño y aumento en la disgregación de la muestra, en comparación con lo observado anteriormente en la Figura N° 3.

Sin embargo, se realizó un estudio a un mayor aumento, donde se detecta bornita no estequiométrica como la que se muestra en la Figura 8. A pesar de haber presentado una morfología similar al mineral original, el análisis químico puntual demostró que se está observando un mineral cercano a la idaíta (Cu_3FeS_4) con una estequiometría $\text{Cu}_{3,8}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_{3,9}$,

lo que señaló que, bajo estas condiciones de pre – tratamiento, el ácido sulfúrico mejoró la movilidad de Cu desde el mineral, facilitando así su solubilización, incluso solo en agua. Esto significa que en presencia del H_2SO_4 , parte del cobre se transforma en una especie más soluble de este, lo que conlleva a un aumento en la solubilidad del ion.

Se observó que al agregar sal en una proporción de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado], el tamaño de las partículas de concentrado disminuyó, como se aprecia en la Figura N° 9. Estas se observaron más disgregadas que en las muestras anteriormente mostradas.

Un análisis a mayores aumentos se evidenciaron algunos “desprendimientos” a partir de una partícula principal. De este modo, en la Figura N° 10 se identificó una zona denominada con el número 1, cuya morfología es similar a la de la bornita, pero el análisis puntual determinó que la estequiometría que regía a esta zona era $\text{Cu}_{1,8}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_{4,1}$, por lo tanto se estaría en presencia de una bornita no estequiométrica deficiente principalmente de cobre. En el punto 2 de la imagen, se identifica una zona más oscura y porosa, no identificada anteriormente. En este lugar pareciera que estuviera separándose de la partícula principal. Se realizó un análisis químico puntual el cual reveló que la composición aproximada de este sector es $\text{Cu}_{1,8}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{2,7}$, similar a la atacamita. Este hallazgo sería producto del ataque del ácido clorhídrico durante el pre – tratamiento. Dada la evidencia que se presentó anteriormente en las otras muestras, se podría identificar una sinergia entre el

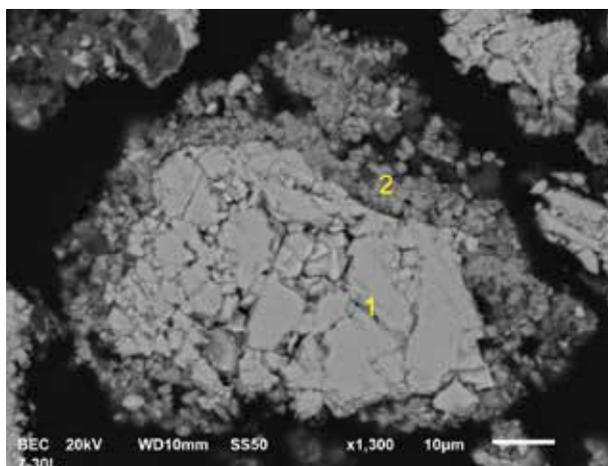


Figura N° 10. Imagen SEM de partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Se identifican dos fases en la partícula siendo una de ellas 1) $\text{Cu}_{3,4}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_{4,1}$ y 2) $\text{Cu}_{1,8}\text{Cl}_1(\text{OH})_{2,7}$. Aumento 650x.

H_2SO_4 y el HCl gaseoso durante el pre – tratamiento.

Similar a lo que se identificó en la figura anterior, en la Figura N° 11 se observó la presencia de dos zonas, nuevamente una aparentemente principal y una más disgregada por el exterior de la partícula. En la zona 1 se observó que existe una superficie algo más lisa que las observadas anteriormente, pero con quiebres en su superficie. Se realizó un análisis puntual en esta zona, lo que determinó que se trataba de covelita. Sin embargo, este mineral no se ve similar al identificado en la muestra sin pre – tratar, por lo que correspondería a un compuesto formado por acción principalmente del ácido sulfúrico a partir de bornita. Por otro lado, se observó un sector más oscuro y con mayor disgregación que en la zona 1. Al realizar un análisis químico puntual en el punto 2 de la Figura N° 10, se determinó que nuevamente se encontraba un compuesto similar a la atacamita ($\text{Cu}_{1,7}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,3}$) y algo de hierro residual no identificado anteriormente. Dado estos hallazgos, es posible interpretar que existe una transferencia de hierro a partir de la partícula central, tal que está habría sido en un principio una partícula completa de bornita, donde se volvió a apreciar el efecto sinérgico entre la interacción de los ácidos sulfúrico y clorhídrico.

A mayores aumentos, se identificaron partículas de concentrado especialmente anormales con respecto a lo observado anteriormente. De este modo, en la

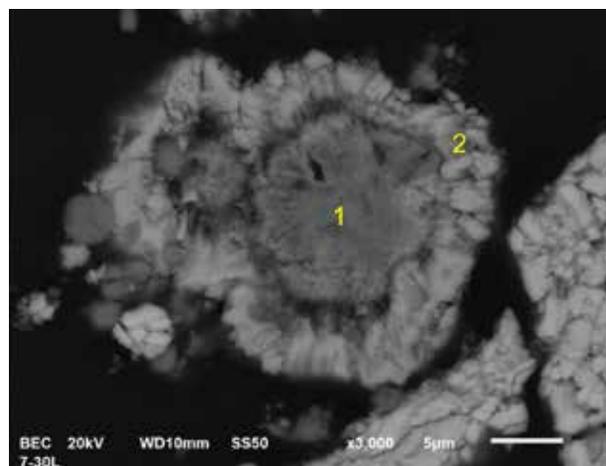


Figura N° 11. Imagen SEM de una partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Se observa en 1) $\text{Cu}_{1,0}\text{S}_{1,0}$ y 2) $\text{Cu}_{1,7}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,3}$. Aumento 1300x.

Figura N° 11 se apreció una partícula con un aparente ataque concéntrico debido a la observación de un fino “acanalamiento” radial en su estructura.

Desde la vista del análisis químico puntual realizado en el punto 1, se está en presencia de un compuesto de difícil interpretación. Como se observó en la Tabla N° 2, esta zona contiene cantidades no despreciables de hierro y azufre. Ahora bien, si no se consideran estos dos elementos, esta zona se asemejó a la atacamita antes encontrada, con una estequiometría $\text{Cu}_{1,5}\text{Cl}_{0,9}(\text{OH})_{3,1}$. Por otro lado, se encontró que en el punto 2 también se encuentra un compuesto de composición similar a la atacamita ($\text{Cu}_{1,5}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,0}$) donde la presencia tanto el hierro como el azufre evidenciaron un fuerte descenso.

Tanto la morfología como la composición encontrada en esta partícula, permitió inferir que el efecto evidenciado en esta fue principalmente producto del ácido clorhídrico gaseoso por sobre el accionar del ácido sulfúrico.

Con esta evidencia, considerando que el HCl que se forma *in situ* es gaseoso y tiene mayor posibilidad de ingresar por las grietas de las partículas, el ataque del pre – tratamiento se realizó desde el centro hacia afuera de ellas. Con esto presente, y con la ayuda de la Tabla N° 2, se identificó que el pre – tratamiento por el ácido clorhídrico también ocurre por etapas como es el caso del H_2SO_4 . De este modo, la prime-

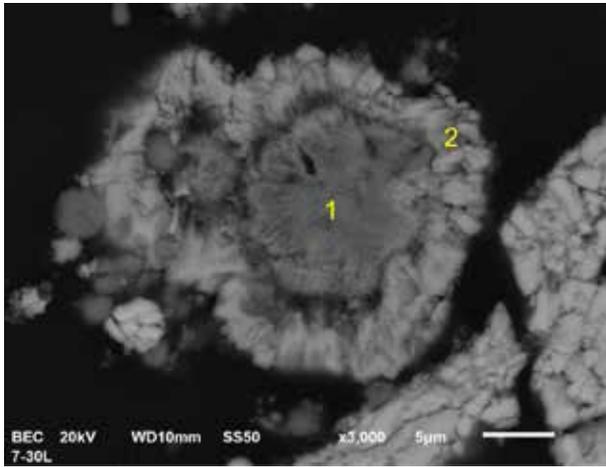


Figura N° 12. Imagen SEM de partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Aumento 3000x.

Porcentaje en masa [%]					
Elemento	Cu	Fe	S	Cl	O
Punto 1	48,19	6,12	5,64	15,19	24,86
Punto 2	49,17	1,35	0,55	17,62	31,31

Tabla N° 2. Análisis químico puntual de los puntos 1 y 2 de la Figura N° 12.

ra de estas etapas tendría relación con la movilidad del cobre, hierro y azufre a nuevas estructuras más solubles, dado que en el exterior de la partícula existió un descenso de los dos últimos elementos, probablemente solubilizados durante el lavado previo de la muestra (lavado en agua). Una segunda etapa, implicaría una fijación del cobre con el cloro en una estructura similar a la atacamita. Cabe destacar, que no es posible descartar la participación del ácido sulfúrico en estas transformaciones, sobre todo en la capa de producto externa identificada en la Figura N° 12, ya que también podría ser un movilizador del hierro y el azufre en este sector.

Con la evidencia presentada en este artículo, se identificó una propuesta para el mecanismo de acción de un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio con la formación in – situ de ácido clorhídrico gaseoso. Se identificaron acciones sinérgicas entre el H₂SO₄ y el HCl gaseoso, tal que fue posible identificar la formación de compuestos cercanos a la atacamita, la verificación de la presencia de bornita no estequiométrica y covelita, todo esto como resultado del pre – tratamiento realizado, como se muestra en la Figura N° 13.

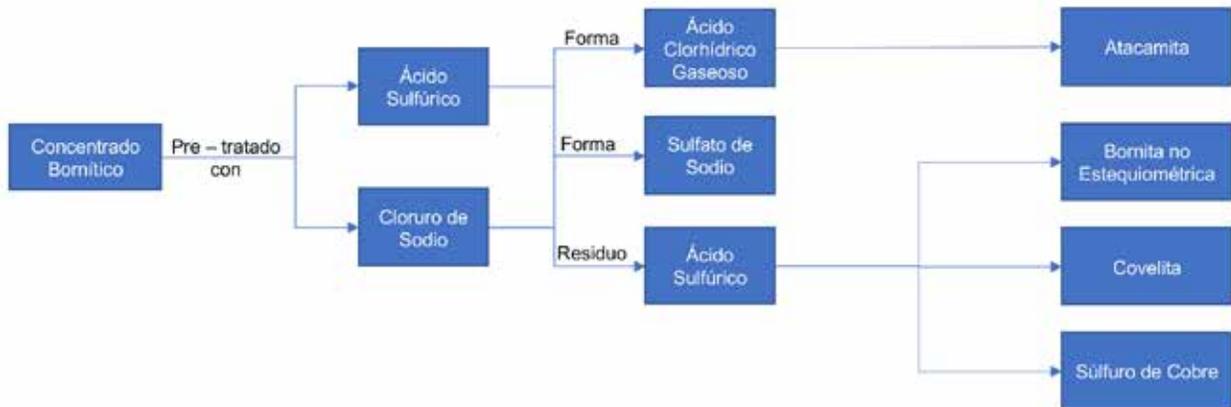


Figura N° 13. Resumen del mecanismo de acción de transformación de un concentrado bornítico a especies más solubles de cobre mediante un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

Con respecto al accionar físico del pre – tratamiento, la presencia de un agente acondicionador gaseoso, como es el HCl, permitió el ingreso de este al interior de las partículas, mediante la penetración de grietas o fisuras propias del mineral, tal que también podría ayudar al ingreso del H₂SO₄ a las mismas.

Por lo tanto, existe una cooperación entre reactivos y productos del pre – tratamientos que permite mejorar la formación de especies solubles de cobre a expensas de una menor solubilización de hierro, debido a la sinergia de estos componentes del sistema de acondicionamiento tanto química como físicamente.

Conclusiones

El presente trabajo mostró la mejoría de un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio, tal que existe una sinergia entre los reactivos y produc-

tos de este sobre un concentrado bornítico, mejorando la solubilización de cobre.

Las pruebas de solubilización mostraron un incremento en la solubilización de cobre a expensas de una menor recuperación de hierro en comparación a la situación base y cuando se pre – trató solo con H₂SO₄ respectivamente.

Por otro lado, las imágenes obtenidas por SEM en conjunto con los análisis químicos puntuales realizados, permitieron identificar el resultado químico y físico de cada uno de los pre – tratamientos estudiados, llegando a la conclusión que al incorporar el NaCl en el sistema de acondicionamiento existe una sinergia con el H₂SO₄, permitiendo obtener especies más solubles de cobre que la bornita y evitando la formación de compuestos no estequiométricos de bornita o calcopirita, productos que retrasan la solubilización en las condiciones de lixiviación estudiadas.

Referencias

Bahamonde F, Gómez M. 2016. Estudio del pre-tratamiento de un concentrado bornítico con cloruro de sodio y ácido sulfúrico con posterior lixiviación en medio clorurado. Universidad de Santiago de Chile.

Dutrizac JE, Chen TT, Jambor JL. 1985. Mineralogical changes occurring during the ferric ion leaching of bornite. *Metallurgical Transactions B* 16: 679-693.

Dutrizac JE, Macdonald R, Ingraham TR. 1970. The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions. *Metallurgical Transactions* 1: 225-231.

Ibáñez J, Guerrero F, González JI, Vásquez J. 2013. Copper concentrate leaching in chloride-sulphate medium. *Copper 2013 International Conference*.

Minería Chilena. 2020. Los retos de la metalurgia en Chile ante la caída de la producción de óxidos. En: <https://www.mch.cl/2020/06/22/los-retos-de-la-metalurgia-en-chile-ante-la-caida-de-la-produccion-de-oxidos>

Pesic B, Olson FA. 1983. Leaching of bornite in acidified ferric chloride solutions. *Metallurgical Transactions B* 14: 577-588.

Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN). 2021. Anuario de la minería de Chile 2020.

Ugarte FJ, Burkin AR. 1975. Mechanism of formation of idaite from bornite by leaching with ferric sulfate solution. *Leaching and reduction in hydrometallurgy*. Institution of Mining and Metallurgy, London, UK.