



UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL NORTE
FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS GEOLÓGICAS
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA EN MEDIOS CLORURADOS

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención
en Metalurgia

TANIA VALENTINA IBÁÑEZ VALENZUELA

Profesor guía: Dra. Lilian Velásquez Yévenes

Antofagasta, Enero, 2012

RESUMEN

Con respecto al actual escenario que enfrenta la minería en el norte de Chile, es decir, leyes cada vez más bajas, escasez del recurso hídrico, agotamiento de minerales oxidados y sulfuros secundarios y la calcopirita como principal alimentación disponible a futuro para las plantas metalúrgicas; es necesario el desarrollo de alternativas tecnológicas para poder permitir el uso continuo de las plantas de LX-SX-EW enfrentando las lentas cinéticas alcanzadas por el principal sulfuro de cobre. Es por esto que nace la necesidad de estudiar los parámetros que influyen y los mecanismos asociados a la disolución del sulfuro de cobre más refractario para un mejor entendimiento y así poder evaluar procesos que puedan ser escalados a la industria. Debido a esto es que en el presente trabajo se realizaron pruebas de lixiviación en matraces agitados, reactores instrumentados y columnas con mineral, concentrado y calcopirita natural con el objetivo de evaluar el efecto de parámetros y aditivos en las velocidades de disolución de este sulfuro de cobre bajo condiciones moderadas, es decir a presión atmosférica y 50°C, en medios clorurados.

A partir de los resultados obtenidos se puede decir que la disolución de la calcopirita en medios clorurados es dependiente del potencial de disolución, obteniéndose mejores velocidades en un rango entre 540-630 mV aproximadamente, sobre este valor la velocidad disminuye considerablemente.

También se observó que es fuertemente dependiente del aumento en la temperatura entre los 35 - 75°C, con una energía de activación de 96,55 kJ/mol la cual es indicador de un control químico. Importante información al momento de evaluar económicamente el proceso.

Otros parámetros menos influyentes fueron la presencia inicial de los iones cúpricos y el aumento de la concentración de los iones cloruro. Pero cabe mencionar que es esencial la presencia de estos últimos para alcanzar mejores velocidades de disolución. El efecto del pH resultó positivo debido a que a pH entre 2 y 4,5 ocurrió la precipitación de hierro provocando una disminución del potencial de solución a valores donde la velocidad de disolución es aceptable. La utilización de agitadores magnéticos provoca una abrasión de las partículas por lo que la cinética aumenta incluso a valores de potencial de solución sobre los 650 mV.

La presencia de pirita e iones de plata, aumentan la velocidad de disolución y este efecto es mayor cuando ambos aditivos están presentes. Esto es una información importantísima ya que ambas especies es posible encontrarlas de forma natural junto a la calcopirita. Esencial es mantener los potenciales de solución bajo los 600 mV ya que sobre estos valores existe disolución de la pirita provocando pérdidas del aditivo catalizador. Este efecto catalizador de la pirita y los iones de plata parece ser más efectivo en medios sulfatados que en medios clorurados debido a que en este último medio la plata forma complejos estables con los iones cloruros por lo que existe menos disponibilidad del ión catalizador en comparación a un medio sulfatado.

El efecto catalizador del óxido de manganeso no fue el mismo al utilizar diferentes muestras de calcopirita, ya que para la especie natural presentó un efecto negativo y para el concentrado un leve efecto catalizador. Esto se relacionó a las diferencias de tamaños de partículas entre las muestras y a la reactividad de la especie. Cabe mencionar que la presencia de manganeso en el sistema eleva los potenciales de solución a valores donde la disolución es lenta.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	14
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. OBJETIVO GENERAL	16
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. ANTECEDENTES TEÓRICOS	17
2.1. CARACTERÍSTICAS DE LA CALCOPIRITA	17
2.2. LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA	18
2.2.1. MEDIO AMONIACAL	18
2.2.2. MEDIO NITRATADO	18
2.2.3. MEDIO SULFATADO	19
2.2.4. BIOLIXIVIACIÓN	19
2.2.5. MEDIO CLORURADO	20
2.2.5.1. Formación de complejos cloruro-cobre	21
2.2.5.2. Aumento en la corriente anódica durante la lixiviación de la calcopirita	22
2.2.5.3. Cambios en la forma de la superficie y las propiedades del producto de reacción	23
2.3. ASPECTOS IMPORTANTES DE LA LIXIVIACIÓN DE LA CALCOPIRITA	24
2.3.1. PARÁMETROS INFLUYENTES EN LA DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA	24
2.3.1.1. Concentración de iones cloruros	24
2.3.1.2. Temperatura	25
2.3.1.3. Concentración de iones cúpricos	26
2.3.1.4. Concentración de iones férricos y ferrosos	27
2.3.1.5. Agitación	28
2.3.1.6. Tamaños de partícula	29
2.3.1.7. Densidad de la pulpa	29
2.3.1.8. Acidez	30
2.3.1.9. Efecto del oxígeno	31
2.3.1.10. Potencial de la solución	32
2.3.2. ETAPA LIMITANTE DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA	33
2.3.3. NATURALEZA DE LA CAPA PASIVANTE	35
2.3.3.1. Azufre elemental	36
2.3.3.2. Polisulfuros de cobre o sulfuro de cobre enriquecido	37
2.3.3.3. Precipitados de hierro	38

2.3.4.	MECANISMOS DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA	39
2.3.4.1.	Disolución oxidante	39
2.3.4.2.	Disolución reductora/oxidante	40
2.3.4.3.	Disolución no oxidante/oxidante	43
2.3.5.	EFFECTO DE ADITIVOS EN LA DISOLUCIÓN	46
2.3.5.1.	Pirita	46
2.3.5.2.	Iones de plata (Ag^+)	55
2.3.5.3.	Óxido de manganeso (IV)	63
3.	MÉTODOLÓGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES	68
3.1.	MATERIALES Y REACTIVOS	68
3.1.1.	ÁCIDO SULFÚRICO	68
3.1.2.	CLORURO DE SODIO	68
3.1.3.	SULFATO DE COBRE (II) PENTAHIDRATADO	69
3.1.4.	CALCOPIRITA NATURAL	69
3.1.5.	CONCENTRADO DE CALCOPIRITA	71
3.1.6.	CONCENTRADO DE CALCOSINA	73
3.1.7.	MINERAL DE CALCOPIRITA	75
3.1.8.	PIRITA	77
3.1.9.	IONES DE PLATA	79
3.1.10.	ÓXIDO DE MANGANESO (IV)	79
3.2.	ANÁLISIS	79
3.2.1.	QEMSCAN	80
3.2.2.	MICROTRAC	82
3.3.	MÉTODOS EXPERIMENTALES	83
3.3.1.	LIXIVIACIÓN EN AGITADOR TERMO CALEFACCIONADO	83
3.3.2.	LIXIVIACIÓN EN REACTORES INSTRUMENTADOS	86
3.3.3.	LIXIVIACIÓN EN REACTOR AGITADO MAGNÉTICAMENTE	89
3.3.4.	LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS	90
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	95
4.1.	DISOLUCIÓN DE SULFUROS DE COBRE	95
4.2.	EVALUACIÓN DE PARÁMETROS EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA	96
4.2.1.	EFFECTO DE LOS IONES CLORURO EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA.	96
4.2.2.	EFFECTO DE LA PRESENCIA DE IONES CÚPRICOS INICIALES	98

4.2.3.	EFFECTO DEL TIPO DE AGITACIÓN	99
4.2.4.	EFFECTO DEL PH DE LA SOLUCIÓN	101
4.2.5.	EFFECTO DE LA TEMPERATURA	104
4.3.	TERMODINÁMICA DE LA DISOLUCIÓN DE COBRE EN MEDIOS CLORURADOS A 50°C.	106
4.3.1.	DIAGRAMA DE POTENCIAL VERSUS CONCENTRACIÓN DE IONES CLORUROS A 50°C.	106
4.3.2.	DIAGRAMA DE ESPECIES	108
4.4.	EVALUACIÓN DEL EFECTO DE ADITIVOS	111
4.4.1.	PIRITA	111
4.4.1.1.	Concentrado de calcopirita	111
4.4.1.2.	Calcopirita natural	114
4.4.2.	IONES DE PLATA	120
4.4.2.1.	Concentrado de calcopirita	120
4.4.2.2.	Calcopirita natural	122
4.4.2.3.	Termodinámica de los iones de plata en medios clorurados a 50°C.	128
4.4.3.	ÓXIDO DE MANGANESO	130
4.4.3.1.	Concentrado de calcopirita	130
4.4.3.2.	Calcopirita natural	133
4.5.	PRUEBAS EN COLUMNAS	141
5.	<u>CONCLUSIONES</u>	146
6.	<u>RECOMENDACIONES</u>	150
7.	<u>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	151
	<u>ANEXOS</u>	157
	ANEXO 1. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE CALCOPIRITA NATURAL.	158
	ANEXO 2. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DEL CONCENTRADO DE CALCOPIRITA (-70# Ty).	158
	ANEXO 4. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA PIRITA.	159
	ANEXO 5: ANÁLISIS TERMODINÁMICO	160

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Control cinético y energías de activación durante la lixiviación de la calcopirita. _____	35
Tabla 2: Potenciales de reposo de algunos minerales sulfurados en ácido sulfúrico. _____	48
Tabla 3: Potenciales de reposo para algunas especies minerales. _____	65
Tabla 4: Análisis químico de la sal utilizada en las pruebas en columnas. _____	68
Tabla 5: Análisis químico de la muestra de calcopirita natural. _____	70
Tabla 6: Porcentaje de cobre y hierro presentes en el concentrado de calcopirita. _____	72
Tabla 7: Análisis químico realizado al concentrado de calcopirita (-38+25 μ m). _____	73
Tabla 8: Composición mineralógica y química del concentrado de calcosina. _____	74
Tabla 9: Detalle de las pruebas con aditivos realizadas en matraces agitados. _____	86
Tabla 10: Resumen de pruebas realizadas en reactores instrumentados. _____	88
Tabla 11: Condiciones utilizadas para pruebas de humedad. _____	93
Tabla 12: Condiciones utilizadas en pruebas en columnas. _____	94
Tabla 13: Constantes cinéticas para cada temperatura estudiada. _____	105
Tabla 14: Análisis químico del precipitado de la columna con mineral y concentrado a 90 g/L de iones cloruros. _____	145

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estructura cristalina de la calcopirita. _____	17
Figura 2: Esquema del Mecanismo de disolución oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico. _____	40
Figura 3: Esquema del Mecanismo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante. _____	44
Figura 4: Esquema del Mecanismo alternativo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante. _____	45
Figura 5: Teoría electroquímica de la interacción galvánica entre la galena y la pirita. _____	49
Figura 6: Interacción galvánica en la lixiviación de la calcopirita en presencia de pirita. _____	51
Figura 7: Mecanismo de acción de la pirita sobre la disolución de la calcopirita basado en el modelo No oxidante/oxidante. _____	55
Figura 8: Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita natural. _____	69
Figura 9: Análisis de QEMSCAN para muestra de calcopirita natural. _____	70
Figura 10: Curva de distribución granulométrica del concentrado de calcopirita (-70# Ty). _____	71
Figura 11: Análisis de QEMSCAN para concentrado de calcopirita (-70# Ty) _____	73
Figura 12: Comparación de la distribución granulométrica de concentrados de calcosina y calcopirita. _____	74
Figura 13: Curva de distribución granulométrica del mineral de calcopirita. _____	75
Figura 14: Minerales de cobre y ganga del mineral de calcopirita. _____	76
Figura 15: Minerales de cobre presentes en el mineral de calcopirita. _____	77
Figura 16: Cristales de pirita utilizados en las pruebas de lixiviación. _____	78
Figura 17: Análisis de QEMSCAN para la pirita natural utilizada en pruebas de lixiviación. _____	78
Figura 18: Análisis granulométrico de la pirita utiliza en pruebas de lixiviación. _____	79
Figura 19: Colección de información en QEMSCAN. _____	81
Figura 20: Modelo de Microtrac S3500. (Matus, 2010) _____	83
Figura 21: Equipo utilizado para pruebas en matraces agitados. _____	84
Figura 22: Vista desde adentro del agitador termo calefaccionado. _____	84
Figura 23: Reactor instrumentado para pruebas de lixiviación. _____	87
Figura 24: Prueba realizada en agitador magnético. _____	89
Figura 25: Sistema de calentamiento de las columnas. _____	90
Figura 26: Sistema de aislamiento de columnas. _____	91
Figura 27: Sistema de riego y calentamiento de columnas de lixiviación. _____	92
Figura 28: Gotero utilizado para riego en columnas de lixiviación. _____	93
Figura 29: Lixiviación de concentrados de calcosina y calcopirita en reactores agitados a 35°C, 10 g/L de Cl ⁻ ; 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 g/L de Cu ²⁺ . _____	95
Figura 30: Disolución de cobre en reactores instrumentados a partir de un concentrado de calcopirita (P ₈₀ 72,44 μm), en presencia y ausencia de iones cloruro. _____	96
Figura 31: Efecto de la concentración de iones cloruro en la cinética de disolución de un concentrado de calcopirita (-38+25μm). _____	97
Figura 32: Efecto de la presencia inicial de iones cúpricos en la disolución de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (-38+25μm). _____	98

Figura 33: Efecto del tipo de agitación en la disolución de un concentrado de calcopirita (-38+25 μ m). _	99
Figura 34: Distribución granulométrica de los residuos y cabeza para la prueba realizada con agitador magnético. _____	100
Figura 35: Efecto del pH de la solución en la cinética de disolución de un concentrado de calcopirita (-38+25 μ m). _____	101
Figura 36: Imagen de la prueba realizada a pH>2, con concentrado de calcopirita (-38+25 μ m) en reactor instrumentados.. _____	102
Figura 37: Disolución de hierro para la pruebas realizada a pH>2 en reactores instrumentados. _____	103
Figura 38: Disolución de hierro para la pruebas realizada a pH<2 en reactores instrumentados. _____	103
Figura 39: Efecto de la temperatura en la disolución del concentrado de calcopirita (-38+25 μ m). ____	104
Figura 40: Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre desde el concentrado de calcopirita (-38+25 μ m) entre 35 y 70°C. _____	105
Figura 41: Diagrama de E_h de la solución versus la concentración de iones cloruros de varias reacciones redox a 50°C; 1,08 g/L Cu_{Total} y 0,51 g/L de Fe_{Total} . _____	107
Figura 42: Diagrama de especies para los compuestos formados con Cu(I) en un medio clorurado. Cu_{Total} : 1,08 g/L; $Cu(I)_{Total}$: 0,001 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE). _____	109
Figura 43: Diagrama de especies para los compuestos formados con Cu(II) en un medio clorurado. Cu_{Total} : 1,08 g/L; $Cu(II)_{Total}$: 1,079 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE). _____	109
Figura 44: Diagrama de especies para los compuestos formados con Fe(III) en un medio clorurado. Fe_{Total} : 0,51 g/L; $Fe(III)_{Total}$: 0,01 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE). _____	110
Figura 45: Efecto de la concentración de pirita en la disolución de la calcopirita. _____	112
Figura 46: Potenciales de solución en pruebas realizadas con pirita como aditivo. _____	112
Figura 47: Disolución de hierro en pruebas con pirita como catalizador. _____	113
Figura 48: Disolución de hierro a partir de la pirita natural (50 g) a 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2M H_2SO_4 . _____	114
Figura 49: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de pirita. _____	115
Figura 50: Potenciales de solución de las pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de pirita. _____	115
Figura 51: Disolución de hierro de las pruebas realizadas con calcopirita y pirita natural. _____	116
Figura 52: Mapa de minerales para: A.- Muestra de calcopirita natural; B.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:0 de Cpy:Py; C.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:1 de Cpy:Py. D.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:5 de Cpy:Py. E.- Muestra de pirita natural; Colores de minerales: amarillo=Pirita, naranja=Calcopirita y negro=Azufre. _	118
Figura 53: Aumento de masa de la “molibdenita” detectada por QEMSCAN. _____	120
Figura 54: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas con concentrado de calcopirita (-38+25 μ m) con distintas concentraciones de iones de plata. _____	121
Figura 55: Mapa de minerales de los residuos de la prueba realizada con 36 ppm de iones de plata y el concentrado de calcopirita. Colores de minerales: amarillo= Pirita; naranja= Calcopirita; celeste= Ortoclasa; rosado= Cuarzo. _____	122
Figura 56: Disolución de calcopirita natural en presencia de iones de plata. _____	124

Figura 57: Potencial de solución para las pruebas realizadas con calcopirita natural y la presencia de iones de plata como aditivo. _____	124
Figura 58: Disolución de hierro en presencia de iones de plata para muestras de calcopirita natural. _	125
Figura 59: Mapa de minerales de las pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de iones de plata. A.- Prueba sin aditivo; B.- Prueba con 2 ppm de Ag^+ en medio clorurado; C.- Prueba realizada con una razón Cpy:Py de 1:5 y 5 ppm de Ag^+ en medio clorurado; D.- Prueba realizada con una razón Cpy:Py de 1:5 y 2 ppm de Ag^+ en medio sulfatado; E.- Muestra de pirita natural utilizada en pruebas de lixiviación. Color mineral: amarillo= Pirita; naranja= Calcopirita y negro= azufre. _____	126
Figura 60: Aumento de masa de la “molibdenita” detectada por QEMSCAN. _____	127
Figura 61: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 1 ppm de Ag^+ . _____	128
Figura 62: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 5 ppm de Ag^+ . _____	129
Figura 63: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 25 ppm de Ag^+ . _____	129
Figura 64: Disolución de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm) en presencia de MnO_2 como aditivo. Condiciones utilizadas: pruebas en reactor instrumentado a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 . _____	131
Figura 65: Porcentaje de disolución de Cu, Fe y Mn para la prueba realizada con concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm) y 5 g/L de Mn. _____	132
Figura 66: Mapa de minerales para: A.- residuos de la prueba realizada con concentrado de calcopirita y 5 g/L de Mn; B.- MnO_2 utilizado en pruebas de lixiviación. _____	132
Figura 67: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 . _____	134
Figura 68: E_h de solución de las pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 . _____	134
Figura 69: Mapa de minerales de la prueba realizada con una proporción de Cpy: MnO_2 de 1:3. Color de minerales: café= MnO_2 y naranja= Cpy. _____	135
Figura 70: Mapa de minerales de: A.- Calcopirita natural; B.- Óxido de manganeso (IV). Color de minerales: café= MnO_2 ; amarillo= Py y naranja= Cpy. _____	136
Figura 71: Mapa de minerales para: A.- Prueba realizada con 5 g/L de Manganeso. B.- calcopirita natural. Colores minerales: café= MnO_2 ; naranja= Cpy; amarillo= Py. _____	136
Figura 72: pH de la solución de pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural presencia de distintas concentraciones de MnO_2 . _____	137
Figura 73: Disolución de hierro a partir de pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 . _____	138
Figura 74: Mapa de minerales para los residuos de la prueba realizada con calcopirita, pirita y óxido de manganeso (IV) en proporciones 1:5:5 respectivamente. Colores de minerales: café claro=Óxido de Mn; amarillo= Pirita; naranja=Calcopirita; verde= Atacamita; café oscuro= Óxidos de Fe, rojo= sulfuros de cobre y azul oscuro= Jarosita. _____	139
Figura 75: Pérdida de masa de las especies principales para la prueba realizada con una razón 1:5:5 de CPy:Py: MnO_2 . _____	140
Figura 76: Aumento de masa de especies de la prueba realizada con una razón 1:5:5 de CPy:Py: MnO_2 . _____	140

- Figura 77:** Disolución de cobre a partir de un mineral de calcopirita a diferentes condiciones y un mineral oxidado. _____ 142
- Figura 78:** Potenciales de entrada y salida de las pruebas realizadas en columnas con mineral de calcopirita. _____ 143
- Figura 79:** Disolución de cobre a partir de las pruebas realizadas en columnas con mineral de calcopirita y la adición de concentrado, en las cuales se varió la concentración de iones cloruros en la solución de riego. _____ 144

NOMENCLATURA

AAS:	Absorción atómica
Ag/AgCl:	Medición de potencial de solución con electrodo Ag/AgCl de referencia
CPy:	Calcopirita
DRX:	Difracción de rayos X
E_a :	Energía de activación
E_c :	Potencial crítico
E_{corr} :	Potencial mixto/corrosión
E_e :	Potencial de reposo
E_g :	Potencial galvánico
E_h :	Potencial de solución
E_{ox} :	Potencial de oxidación
EW:	Electro-obtención
E° :	Potencial estándar de equilibrio
F:	Constante de Faraday
I_a :	Corriente anódica
i_a :	Densidad de corriente
I_c :	Corriente catódica

K:	Constante cinética
LX:	Lixiviación
MLA:	Analizador de liberación mineral
Mx:	Mineral
n:	Número de electrones
P.A:	Grado para análisis
PLS:	Solución de lixiviación enriquecida
Py:	Pirita
P ₈₀ :	80% pasante
R:	Constante de los gases ideales
SAG:	Molienda semi-autógena
SEM:	Microscopio electrónico de barrido
SHE:	Escala estándar de hidrógeno
SIP:	Protocolo de identificación de especies
SX:	Extracción por solventes
T:	Temperatura
τ_{MS} :	Velocidad de disolución
#:	Malla
[X]	Concentración del compuesto/elemento X.

1. INTRODUCCIÓN

La calcopirita es el mineral más abundante y refractario de los sulfuros de cobre (Stott et al., 2000; Elsherief, 2002) por lo que, la metalurgia extractiva del cobre se basa mayoritariamente en este mineral (Lu et al., 2000b). Su tradicional procesamiento es a través de una combinación de técnicas de flotación y Pirometalúrgicas. Estas constan de una molienda fina, utilizando molinos de bolas o barras y SAG, para luego ser concentrado a través de flotación con reactivos orgánicos (colectores y espumantes), y finalmente espesado y filtrado. El producto final es un concentrado cuyos principales componentes son sulfuros de cobre y pirita. Luego el concentrado es fundido y refinado para obtener cátodos de cobre de alta pureza.

Los procesos hidrometalúrgicos como las pilas de lixiviación seguidos por los procesos de extracción por solventes (SX) y electroobtención (EW) son aplicados a óxidos y sulfuros secundarios de cobre. Sin embargo, normalmente estos óxidos y sulfuros secundarios se encuentran en la superficie de los depósitos, los cuales se están agotando, y sólo van quedando los sulfuros primarios que son muy difícil de disolver. Debido a esto, pronto las faenas mineras deberán enfrentar el problema del agotamiento de la alimentación en las plantas de LX-SX-EW. Para permitir el uso continuo de estas plantas es necesario desarrollar alternativas tecnológicas para el procesamiento de estos sulfuros enfrentando de esta forma la lenta cinética de lixiviación del principal sulfuro primario de cobre. Cabe mencionar que la Hidrometalurgia es una alternativa a la Pirometalurgia, la cual presenta ventajas importantes tales como la posibilidad de tratamiento de minerales de baja ley y un control de residuos de mayor facilidad (Córdoba et al., 2008a).

Es por esto que existen varios estudios relacionado con la lixiviación de este mineral en diferentes medios de los cuales los más comunes son amoniacales, nitrados, sulfatados, clorurados y la utilización de bacterias. De ellos, la utilización de cloruro ha resultado ser más eficiente debido a la mayor reactividad de los minerales sulfurados en este medio (Velásquez, 2008). Por lo demás, cabe mencionar que debido a la escasez de agua en el norte de Chile las empresas mineras se han planteando la posibilidad de utilizar agua de mar y como es sabido, el principal componente de ésta es NaCl (20 g/L de Cl⁻ aproximadamente, Moreno et al., (2011)) resultando ventajoso para este tipo de proceso.

Son varias las investigaciones relacionadas con la disolución de la calcopirita pero aún no existe un acuerdo general con ciertos aspectos importantes los cuales nos pueden llevar a un mejor entendimiento del proceso y así a un escalamiento a la industria. Por ejemplo, algunos autores aseguran que el tipo de control asociado a la lixiviación es un control por transporte o difusional, mientras que otros piensan que es del tipo químico. Existe un acuerdo general en que la velocidad de disolución de la calcopirita a potenciales de solución altos disminuye considerablemente debido a la formación de una capa protectora, pero no existe acuerdo con respecto a la naturaleza de esta capa ya que algunos cree que está compuesta por azufre elemental proveniente de la calcopirita, otros postulan que se compone por polisulfuros enriquecidos en cobre y otros aseguran que los responsables de disminuir la cinética de este mineral son los precipitados de hierro. También existen desacuerdos con respecto a las variables más influyentes en la disolución de la calcopirita tales como agitación, tamaño de partícula, pH, temperatura, etc. Estos desacuerdos en las teorías se deben en gran parte a las diferentes condiciones de lixiviación utilizadas por los diferentes estudios. Es por esto que en el presente trabajo se

realizaran pruebas de lixiviación con concentrado de calcopirita, mineral y calcopirita natural bajo condiciones moderadas (presión atmosférica y 50°C) las cuales puedan ser utilizadas a escala industrial, con el objetivo de:

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de parámetros y aditivos en la cinética de disolución de la calcopirita en medio clorurado.

1.1.2. Objetivos específicos

- Recopilar información bibliográfica y realizar marco teórico.
- Realizar pruebas de lixiviación en columnas, agitadores instrumentados y matraces agitados.
- Evaluar el efecto de parámetros (temperatura, pH, tipo de agitación, presencia inicial y aumento en la concentración de iones cloruro, presencia inicial de iones cúpricos) en la velocidad de disolución.
- Realizar un estudio cinético y termodinámico del sistema.
- Evaluar el efecto de aditivos (pirita, óxido de manganeso (IV) e iones de plata) en la velocidad de disolución.

2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1. Características de la calcopirita

La calcopirita es un sulfuro de hierro y cobre cuya composición es 34,6% de cobre, 30,5% de hierro y 34,9% de azufre. Posee una densidad 4,2 - 4,3 g/cm³ y una dureza en la escala de Mohs de 3,5 - 4. Su color es amarillo latón con un brillo metálico y una raya negra verdosa. Pertenece al sistema tetragonal (Figura 1) donde cada átomo de azufre está rodeado por cuatro átomos de hierro y cobre (Córdoba et al., 2008a).

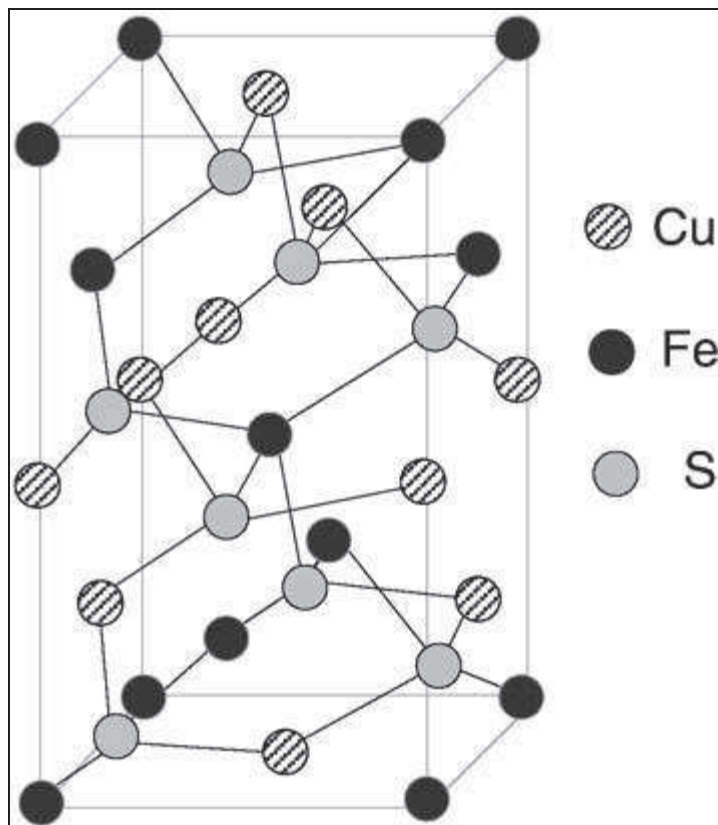


Figura 1: Estructura cristalina de la calcopirita (De Betejtin, 1977 en Córdoba et al., 2008a).

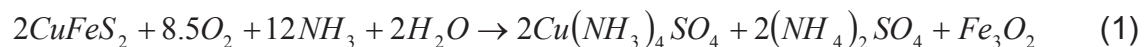
2.2. Lixiviación de la calcopirita

Como ya se ha mencionado, la lixiviación de la calcopirita ha sido estudiada por muchos años y por varios investigadores en distintos medios, de los cuales, los más comunes son descritos a continuación.

2.2.1. Medio amoniacal

La disolución de la calcopirita en medios amoniacales presenta cinéticas favorables y es un sistema complejo. Además, se han utilizado diferentes oxidantes como bromatos, cloratos, oxígeno, peróxidos y persulfatos (Velásquez, 2008).

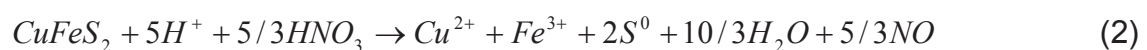
Compañía Anaconda desarrolló un proceso basado en un medio amoniacal (Prasad y Pandey, 1998) y la reacción global involucrada en el proceso es:



A pesar de las cinéticas favorables y de la formación de hematita el proceso consume altas cantidades de amoniacal debido a la formación de $(NH_4)_2SO_4$ por lo que es necesario su descomposición posterior (Al-Harashsheh et al., 2008).

2.2.2. Medio nitrado

El ácido nítrico es un fuerte agente oxidante y disuelve exitosamente muchos minerales sulfurados a cinéticas aceptables (Al-Harashsheh et al., 2008). Este tipo de lixiviación toma lugar en presencia de ácido sulfúrico, el cual proporciona iones hidrógeno para completar la reacción (Ecuación 2).



Parte del azufre puede ser oxidado a sulfato y además el gas óxido nítrico (NO) es capturado y convertido a ácido nítrico nuevamente por la oxidación con aire y la absorción en una solución acuosa (Ecuación 3).



A pesar de sus ventajas al momento de lixiviar los sulfuros primarios, el costo asociado a este reactivo es alto por lo que pequeñas pérdidas afectarían negativamente la economía del proceso (Habashi, 1993) (citando en Al-Harashseh et al., 2008).

2.2.3. Medio Sulfatado

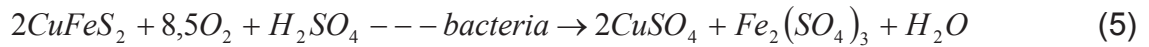
Los procesos basados en medios sulfatados poseen importantes ventajas sobre otros medios de lixiviación y además se puede recuperar cobre a través de plantas de SX-EW de forma sencilla (Hackl et al., 1995). Sin embargo, el desarrollo de procesos de lixiviación de la calcopirita usando soluciones de sulfato ha estado limitado debido a las lentas cinéticas que provocan un ataque incompleto del mineral (Córdoba et al., 2008a; Al-Harashseh et al., 2008). Las velocidades iniciales de la reacción tienden a declinar rápidamente en el tiempo y la mayoría de los investigadores ha asociado esta situación a la formación de una capa pasivante sobre la superficie de la calcopirita. La ecuación de disolución de la calcopirita en soluciones ácidas de sulfato férrico es:



2.2.4. Biolixiviación

La biolixiviación es un proceso por el cual se disuelven especies minerales a través de bacterias para obtener la energía que necesitan. Los microorganismos involucrados son: *Thiobacillus Thiooxidans* y *Thiobacillus Ferrooxidans*. La calcopirita es un mineral sulfurado que puede ser oxidado por

Thiobacillus Ferrooxidans (Gómez et al., 1997). La reacción global del proceso está representada por la Ecuación 5.



Una de las características de esta reacción es su lenta cinética y además las bajas extracciones de cobre. Por lo demás, el desafío es asegurarles a estos microorganismos condiciones de vida efectivas en las zonas minerales ya que son organismos vivos que necesitan agua, nutrientes, oxígeno, temperatura y además un ambiente relativamente limpio de desechos contaminantes que inhiban su crecimiento. En este sentido, la biolixiviación es un proceso que requiere un especial cuidado para desarrollar los microorganismos.

2.2.5. Medio clorurado

Son varios los investigadores que han utilizado soluciones cloruradas para lixiviar la calcopirita (Carneiro y Leão, 2007; Lu et al., 2000a, 2000b; Dutrizac, 1990) y todos han concluido que las cinéticas son mayores a las obtenidas en soluciones sulfatadas. Lu et al. (2000a) utilizaron un medio sulfatado-clorurado a 95°C y obtuvo extracciones de cobre de 98% en presencia de iones cloruro y en ausencia sólo se logró un 30 %.

Una de las principales ventajas de la lixiviación clorurada es que se evitan las emisiones de SO₂ que se producen en una vía Pirometalúrgica (Dutrizac, 1992) ya que casi todo el azufre obtenido es convertido a su forma elemental y un porcentaje insignificante es oxidado a sulfato (Lu et al., 2000b; Dutrizac, 1990).

Atrás ha quedado la creencia general que la utilización de soluciones cloruradas poseen desventajas debido al fuerte poder corrosivo de estas, lo cual provocaría pérdidas importantes no sólo de cátodos de acero inoxidable sino también de toda la instrumentaría utilizada en el proceso. Actualmente la

industria de los materiales está tan avanzada que nos permite utilizar este tipo de soluciones. Claro y excelente ejemplo es lo realizado por Minera Michilla, quienes utilizan altas concentraciones de cloruro en sus soluciones de lixiviación.

Varios autores han planteado el uso de un medio mixto, cloruro-sulfato como H_2SO_4 y NaCl (Carneiro y Leão, 2007, Lu et al., 2000a, 2000b) los cuales poseen un costo más bajo que otros reactivos como HCl , CuCl_3 o FeCl_3 . Velásquez (2008) reportó que las velocidades de disolución obtenidas utilizando HCl son similares a las alcanzadas con H_2SO_4 - NaCl así que, se hace atractivo el uso de ambos reactivos. Por lo demás, la utilización de NaCl posee una importante ventaja ya que debido a la escasez de agua en el norte de Chile las empresas mineras se han planteando la posibilidad de utilizar agua de mar y como es sabido, el principal componente de ésta es NaCl (20 g/L de Cl^- aproximadamente, Moreno et al., 2011) resultando favorable para este tipo de proceso.

Este efecto positivo de los iones cloruros en la disolución de la calcopirita no está definido con claridad y se ha asociado a diferentes fenómenos. Las tres principales teorías son: la formación de complejos cloruro-cobre, aumento en la corriente anódica durante la lixiviación de la calcopirita y cambios en la forma de la superficie y las propiedades del producto de reacción.

2.2.5.1. Formación de complejos cloruro-cobre

Algunos autores han atribuido este aumento en la velocidad de la lixiviación de la calcopirita a la formación de complejos de cobre. Mencionan que los iones cloruros pueden acomplejarse y estabilizar los iones Cu(I) y así aumentar la solubilidad del cobre pero se requieren altas concentraciones de Cl^- para evitar la precipitación de CuCl . Winand (1991) (citado en Liddicoat y Dreisinger, 2007) propone que ambos iones, cuprosos y cúpricos, así como

varios otros iones metálicos son estabilizados a través de acomplejación con iones de cloruro. Además plantea que una de las reacciones claves durante la lixiviación con cloruro férrico de la calcopirita es la oxidación de iones Cu (I) por iones Fe (III) (citado en Carneiro y Leão, 2007). Carneiro y Leão (2007) descartaron completamente esta posibilidad ya que observaron que la única especie de cobre presente en solución era Cu(II) y que probablemente las concentraciones de Cu(I) en sistemas oxidantes podrían ser muy bajas por lo que no podría explicar las altas disoluciones de la calcopirita en presencia de iones cloruros. Lu et al. (2000b) tampoco aceptaron la teoría de los complejos de cobre ya que mencionan que los complejos de cloruro-Cu(I) no son estables en soluciones aireadas.

Velásquez (2008) afirma que en soluciones cloruradas los iones de Cu^+ son estabilizados formando complejos fuertes con los iones cloruros por lo que el Cu^{2+} queda disponible para la reacción de la calcopirita siendo este el principal oxidante. Frente al Fe^{3+} como oxidante, asegura que este ion en medios clorurados al igual que los iones Cu^+ forma complejos fuertes con los iones cloruros por lo cual no está disponible para la reacción.

2.2.5.2. Aumento en la corriente anódica durante la lixiviación de la calcopirita

Es de aceptación general que la inhibición de la lixiviación de la calcopirita se debe a la formación de una capa sobre su superficie. La naturaleza de esta capa aún no está bien definida, pero se ha demostrado que los iones de cloruro afectan el comportamiento electroquímico de la calcopirita. Las curvas de corriente versus tiempo para la oxidación de la calcopirita a potenciales constantes muestran una disminución en la corriente con el tiempo y alcanza un valor estable el cual es consistente con la pasivación de la superficie del mineral. En presencia de iones cloruro este valor estable de la

corriente es mayor que en ausencia de estos (Carneiro y Leão, 2007). Lu et al. (2000a) en sus estudios electroquímicos con NaCl encontraron que en presencia de iones de cloruro la densidad de corriente es siete veces mayor que en ausencia de estos. Esto lo atribuyen al cambio de mecanismo de la lixiviación de Fe(III)/Fe(II) en ausencia de Cl⁻ a Cu(II)/Cu(I) en presencia de Cl⁻ quienes llegan a ser más importantes ya que son más reactivos (Hirato et al., 1987) (citado en Carneiro y Leão, 2007).

2.2.5.3. Cambios en la forma de la superficie y las propiedades del producto de reacción

Varios son los autores que reportan un cambio de morfología del producto de reacción en la lixiviación de la calcopirita en presencia de iones cloruro. Ellos han realizado sus comparaciones utilizando medios sulfatados en presencia y ausencia de estos iones, como es el caso de Córdoba et al. (2000a) quienes observaron que el azufre elemental formado en los residuos durante la lixiviación en un medio de cloruro-férrico es más poroso que en soluciones sulfato-férrico. De igual manera, Lu et al. (2000b) en sus estudios de micrografía en SEM observaron que la superficie de la calcopirita estaba cubierta por azufre el cual en ausencia de los iones cloruros era amorfo o criptocristalino y en presencia de ellos era más poroso por lo que no inhibía la lixiviación. Carneiro y Leão (2007) también encontraron resultados similares en sus estudios de SEM donde observaron que los residuos de la lixiviación en sulfato férrico en ausencia de NaCl produce un producto de reacción sobre la superficie del mineral que sigue la morfología de los granos de la calcopirita y en presencia de NaCl el azufre es más poroso y posee una mayor área de superficie por lo que los iones cloruro afectarían la morfología del producto de la reacción.

2.3. Aspectos importantes de la lixiviación de la calcopirita

No existen acuerdos generales con respecto a varios aspectos importantes en la disolución de la calcopirita. Algunos de ellos son:

- Los parámetros influyentes en la lixiviación de la calcopirita
- La etapa limitante de la velocidad en la disolución de la calcopirita
- Naturaleza de la capa pasivante
- Mecanismos de disolución de la calcopirita.
- Mecanismos asociados a aditivos catalizadores en la cinética de disolución.

Esto se debe en gran parte a las diferentes condiciones de lixiviación utilizadas en las investigaciones. Un mejor entendimiento de los puntos mencionados nos proporcionaría las herramientas necesarias para poder evaluar y escalar este tipo de proceso a la industria.

A continuación se presentan lo reportado por varios autores en sus trabajos relacionado a estos temas.

2.3.1. Parámetros influyentes en la disolución de la calcopirita

2.3.1.1. Concentración de iones cloruros

La presencia de iones cloruros tiene un positivo efecto en la lixiviación de la calcopirita. Carneiro y Leão (2007) obtuvieron un aumento desde 45% sin NaCl a 91% con 1 M NaCl en sus pruebas de lixiviación en soluciones de sulfato férrico realizadas a 95°C y pH inicial de 0,15. Pero el aumento de la concentración de estos iones pareciera no ser relevante ya que según lo reportado por ellos, el aumento en la extracción es poco significativa al

aumentar entre 1 - 2 M de NaCl. Lu et al. (2000b) también reportaron un efecto positivo de la presencia de iones cloruros en la disolución de la calcopirita y similar a los trabajos de Carneiro y Leão (2007) encontraron que a concentraciones mayores a 0,5 M la cinética de lixiviación no aumenta. Los investigadores Velásquez et al. (2010b) en sus experimentos realizados a 35°C; 0,2 M HCl; 0,5 g/L de Cu^{2+} y bajo potenciales de la solución controlados dentro de una ventana entre 560-620 mV (SHE), observaron que la velocidad de disolución no parece estar afectada significativamente por el aumento de la concentración de iones cloruros en el sistema. Ellos mencionan que la importancia de aumentar las concentraciones de cloruro es que permite controlar el potencial dentro de la ventana y por lo tanto obtener buenas disoluciones por más tiempo. Esta situación nos proporciona una gran ventaja si se desea realizar un proceso de lixiviación de calcopirita en pilas, ya que el control de potencial se dificulta bastante en este tipo de procesos. Como se verá más adelante el potencial es un parámetro muy importante y clave en la disolución de la calcopirita.

2.3.1.2. Temperatura

Existe un acuerdo general de varios autores que la influencia de la temperatura en la disolución de la calcopirita es significativa (Dutrizac, 1992; Al-Harashsheh et al., 2008). Aumentando la temperatura se mejora la cinética de lixiviación. Córdoba et al. (2008b) mencionan el efecto positivo de la temperatura dentro de un rango 35 – 68°C en soluciones lixiviantes ácidas de sulfato férrico a 400 mV (Ag/AgCl), 5 g/L de hierro total y 0,5% densidad de pulpa. Lu et al. (2000b) también concluyeron que la temperatura posee un efecto positivo en la disolución de la calcopirita (60 – 95°C) aunque el efecto era menos significativo a altas temperaturas (entre 85 y 95°C). Estos últimos autores, en sus trabajos anteriores indicaron que la capa pasivante es mucho

menos protectora a elevadas temperaturas por lo que es de esperar que la velocidad de disolución sea más rápida (Lu et al., 2000a).

Los altos valores de las energía de activación encontradas por diferentes autores han demostrados la necesidad de altas temperaturas para romper los enlaces en la red cristalina de la calcopirita (Córdoba et al., 2008a).

2.3.1.3. Concentración de iones cúpricos

Velásquez et al. (2010b) en sus pruebas de lixiviación realizadas a 35°C; 0,2 M HCl; 0,5 g/L de Cu²⁺ y con control de potencial de la solución (560 - 620 mV v/s SHE) encontraron que el aumento de las concentraciones de iones cúpricos no tenía un efecto significativo en la extracción de cobre pero su presencia en pequeñas cantidades (0,1 g/L) era esencial para alcanzar velocidad aceptables de lixiviación. Al-Harashseh et al. (2008) en sus pruebas de lixiviación a 90°C; 0,5 M FeCl₃ observaron resultados similares donde encontraron un efecto positivo en la disolución de la calcopirita cuando se le adicionaba cloruro cúprico al sistema. Ellos mencionan que los iones cúpricos actúan como un segundo oxidante (Ecuación 6), el primero es el ion férrico (Ecuación 7).



Hiroyoshi et al. (2008) observaron que el potencial crítico de disolución (donde se alcanza un máximo de la velocidad lixiviación de cobre y sobre este valor disminuye considerablemente) es afectado significativamente y proporcionalmente con el aumento de la concentración de iones cúpricos. Por lo que, la concentración de iones cúpricos en una pila varía significativamente con el tiempo y con la profundidad de la pila, así que, es importante la información

de la concentración de estos iones para optimizar y mejorar la operación del control del potencial de la solución en la lixiviación de la calcopirita en pilas.

2.3.1.4. Concentración de iones férricos y ferrosos

Córdoba et al. (2008b) encontraron que aumentando la concentración de hierro total de 0,5 a 5 g/L en un medio sulfatado tiene un efecto positivo en la disolución del cobre a temperaturas de 68°C. Hiroyoshi et al. (1997, 2000, 2001 y 2008) observaron que la extracción de cobre a partir de la calcopirita en un medio sulfatado es más efectiva en soluciones de sulfato ferroso que en soluciones de sulfato férrico. Con respecto a estos resultados plantearon un mecanismo de disolución reductor/oxidante de la calcopirita ya que no era posible explicar los resultados positivos obtenidos por la adición de iones ferrosos mediante el mecanismo convencional de disolución oxidante de la calcopirita, donde el agente oxidante es el ion férrico. Además, observaron que esto se debe a que el potencial de la solución está determinado por la razón de las concentraciones de Fe^{3+} y Fe^{2+} y como será descrito en detalle más adelante, el potencial de la solución es uno de los parámetros claves en la cinética de disolución de la calcopirita. Elsherief (2002) apoya la teoría de Hiroyoshi et al. (2001, 2002) ya que en sus estudios electroquímicos en soluciones de ácido sulfúrico también observó este efecto positivo de los iones ferrosos. La velocidad de disolución aumenta 10 veces al adicionar iones ferrosos.

Antonijevic y Bogdanovic (2004) observaron que la concentración de Fe (III) dentro del rango estudiado (1 - 20 g/dm³) no tiene una influencia importante sobre la velocidad de disolución de la calcopirita en soluciones ácidas.

Velásquez et al. (2010b) en sus pruebas de lixiviación a 35°C; 0,2 M HCl, 0,5 g/L de Cu^{2+} observaron un efecto negativo de la adición de iones ferrosos a su sistema, ya que fue difícil controlar el potencial de la solución dentro de un rango 560 - 620 mV (SHE), resultando altos valores de este. Los autores concluyeron que estos iones en un medio clorurado parecieran no ser efectivos como en los medios sulfatados.

2.3.1.5. Agitación

Lu et al. (2000b) observaron en sus experimentos de disolución de calcopirita en un medio mixto (H_2SO_4 - NaCl) que el proceso era independiente de la agitación y sólo era necesario para mantener las partículas en suspensión. Sin embargo Al-Harahsheh et al. (2008) reportaron un efecto negativo en la cinética de disolución de la calcopirita en soluciones que contenían 0,5 M FeCl_3 y 0,5 M HCl a 90°C. Esto lo asociaron a que la agitación remueve los complejos de cloruro cúprico (iones cúpricos también actúan como oxidante junto con los iones férricos) que se forman en la interface entre la superficie de la calcopirita y la solución de lixiviación. Su concentración bajo condiciones sin agitación en la interface de la reacción es lo suficientemente alta para producir un efecto positivo en la disolución de la calcopirita. Esta situación fue comprobada realizando pruebas bajo condiciones agitadas y con la adición de cloruro cúprico donde se mejoró las cinéticas de disolución de la calcopirita.

Velásquez et al. (2010b) mencionaron el efecto del tipo de agitación, ya que las cinéticas obtenidas en un reactor magnéticamente agitado son mayores a las alcanzadas en un reactor mecánicamente agitado. Esta situación la asociaron a la abrasión de las partículas de calcopirita sufridas en reactores agitados magnéticamente por lo que a menor tamaño de partícula, mayor es la superficie expuesta y por ende mayor es la velocidad de disolución.

2.3.1.6. Tamaños de partícula

Según Lu et al. (2000b) la disolución de la calcopirita es independiente del tamaño de partícula. Sin embargo, Velásquez et al. (2010b) menciona que es generalmente aceptado que un tamaño de partícula fino promueve una cinética más rápida ya que la velocidad de lixiviación es directamente proporcional al área superficial de las partículas. Esto fue comprobado en sus pruebas de lixiviación a 35°C; 0,2 M HCl; 0,5 g/L de Cu^{2+} y con control de potencial de la solución. Dutrizac (1981) (citado en Velásquez et al., 2010b) planteó que la independencia de la disolución de la calcopirita con el tamaño de partícula es erróneo y esto se debe a un problema de obtención de un área superficial bien caracterizada.

2.3.1.7. Densidad de la pulpa

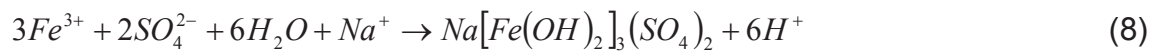
Córdoba et al. (2009a) en sus investigaciones realizadas utilizando soluciones ácidas de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ a 68°C observaron que a valores altos de la densidad de pulpa o porcentajes de sólidos, dentro de un rango de 0,5 y 5%, se mejora la disolución de la calcopirita. Esto lo asociaron a que altos porcentajes de sólidos provocan un aumento en la concentración de iones ferrosos en solución lo que resulta en una disminución del potencial de la solución evitándose la hidrólisis férrica y por ende la pasivación de la calcopirita. Similares resultados fueron obtenidos por Antonijevic y Bogdanovic (2004) donde sus mejores extracciones de cobre las lograron usando una razón sólido-líquido de 4:1.

Al contrario Tchoumou y Roynette (2007) en sus pruebas de lixiviación a 100°C y 0,5 M CuCl_2 observaron que existe un efecto negativo del aumento de la densidad de pulpa en la disolución de la calcopirita.

Velásquez et al. (2010b) no observaron una clara tendencia de la extracción con respecto a la densidad de pulpa pero el control de potencial fue considerablemente más fácil a densidades de pulpa mayores debido al aumento del consumo de oxígeno disuelto.

2.3.1.8. Acidez

Lu et al. (2000b) reportaron que la acidez de la solución de lixiviación disminuye a través del tiempo. Cuando llega a valores cercanos a 0,9 comienza a decaer la concentración de hierro y ligeramente la extracción de cobre. Según los análisis en DRX se debe a la formación de natrojarosita (Ecuación 8).

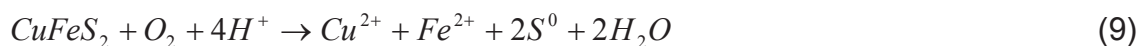


Al contrario, Córdoba et al. (2009a) observaron un efecto negativo en la disolución de la calcopirita con iones férricos al aumentar la acidez ($pH \leq 1$) de la solución. Ellos concluyeron que el rol del pH en la disolución de la calcopirita está exclusivamente relacionado con el control de la hidrólisis de especies de férrico más que oxidar el sulfuro. Resultados similares encontraron Hiroyoshi et al. (1997) en sus trabajos realizados con soluciones ácidas de sulfato férrico donde se favorece la disolución de la calcopirita a bajos potenciales. Antonijevic y Bogdanovic (2004) observaron que las variaciones de pH tienen una pequeña influencia en las velocidades de disolución. A pH 0,5 la disolución de la calcopirita es menor y a pH mayores es más fácil oxidar la calcopirita por iones Fe (III) y oxígeno.

Velásquez et al. (2010b) reportaron que la velocidad de disolución es independiente del pH en un rango entre 0,5 a 2 pero son necesarios los valores bajos para mantener el hierro (III) en solución y evitar su precipitación. Además observaron que a valores más bajos al rango de pH mencionado, la velocidad de disolución era menor.

2.3.1.9. Efecto del oxígeno

El oxígeno posee un efecto positivo en la disolución de la calcopirita. Hiroyoshi et al. (1997) mencionan que en soluciones ácidas con sulfato férrico la calcopirita es oxidada por oxígeno disuelto (Ecuación 9) y además este regenera los iones férricos a través de la Ecuación 10. La disolución de la calcopirita también ocurre mediante la Ecuación 11.



Lu et al. (2000b) observaron que las velocidades de disolución fueron mayores a presiones parciales de oxígeno mayores, por lo que la lixiviación de la calcopirita es dependiente de la concentración de oxígeno en solución. Esto lo asociaron al efecto regenerador del oxígeno de los iones férricos a través de la oxidación de los iones ferrosos (Ecuación 10). Córdoba et al. (2009a) también apoyan la teoría de Lu et al. (2000b) y además descartan la posibilidad de que el oxígeno oxide directamente la calcopirita según lo planteado por otros autores como Hiroyoshi et al. (1997), ya que esta situación es poco probable bajo condiciones atmosféricas.

Velásquez et al. (2010a) mencionan que la presencia de oxígeno disuelto es importante ya que actúa como oxidante para el sulfuro de hidrógeno formado en la reacción de disolución de la calcopirita bajo las condiciones estudiadas (0,5 g/L de Cu^{2+} ; 0,2 M HCl a 35°C y con control de potencial entre 560 - 620 mV v/s SHE). Altas concentraciones de oxígeno no son deseadas ya que pueden elevar los potenciales de la solución a valores donde la calcopirita se pasiva.

2.3.1.10. Potencial de la solución

El mecanismo tradicional de disolución de la calcopirita menciona que a mayores potenciales, mayores son las disoluciones del mineral, pero esto en la práctica no sucede ya que a altos valores de potencial de la solución la calcopirita se pasiva. Por lo que el potencial de la solución es un agente importante en la cinética de disolución de este sulfuro primario.

Varios son los investigadores que han estudiado el efecto del potencial de la solución. Córdoba et al. (2008b) concluyeron que el potencial de la solución es un factor clave en la disolución de la calcopirita y a valores altos en el comienzo de la lixiviación, provoca una rápida pasivación del mineral. Según estos autores el efecto que provoca el potencial en la cinética de disolución es más significativo a altas temperaturas (68°C) que a valores más bajos (35°C), donde las extracciones de cobre fueron menores al 2% en un rango de 300 - 600 mV (Ag/AgCl). En las pruebas realizadas a 68°C y a $E_{h \text{ inicial}}$ de 300 y 400 mV (Ag/AgCl) se lograron extracciones de 80 y 90% respectivamente, mientras que a mayores potenciales las disoluciones fueron menores a 40%. Este efecto beneficioso de los potenciales bajos se vio afectado a lo largo del tiempo ya que aumentaron de valor y con esto se detuvo la disolución.

Hiroyoshi et al. (2000, 2001) en su modelo de lixiviación reductor/oxidante en un medio sulfatado plantean la dependencia de la disolución con el potencial de la solución (ver sección 2.3.4.2 para una explicación más detallada) donde la calcopirita se lixivia bajo un criterio de $E_{ox} < E_h < E_c$. Mencionan que el control del potencial de la solución es necesario para optimizar la disolución de la calcopirita. La disolución de la calcopirita aumenta con un aumento en el potencial de la solución alcanzando un valor máximo en un potencial crítico. A valores mayores a este potencial la velocidad de disolución de la calcopirita comienza a disminuir. Hiroyoshi et al.

(2008) observaron que el potencial crítico es apenas dependiente de la concentración de ácido sulfúrico y la concentración de iones ferrosos y aumenta significativamente con un aumento en la concentración de iones cúpricos.

Velásquez et al. (2010c) en sus estudios utilizando soluciones cloruradas a 35°C, 0,5 g/L Cu^{2+} , 0,2 M HCl y con control de potencial mediante inyección de nitrógeno y oxígeno, observaron que a potenciales de la solución entre 560 - 620 mV (SHE) la calcopirita lixiviaba a velocidades aceptable. Sin embargo, a valores de potencial de la solución mayores a estos, la calcopirita se pasivaba y valores más bajos no se lixiviaba. Por lo que es esencial considerar el control de potencial de la solución al momento de proponer un proceso a escala industrial. Otro punto importante que mencionan estos autores es la reversibilidad de la pasivación. Observaron que la velocidad de disolución de la calcopirita a potenciales de solución de 450 mV (SHE) era muy baja y al aumentar el potencial de esta misma experiencia a valores de 550 mV (SHE), la velocidad era mejorada notablemente. Situación similar ocurría al disminuir el potencial desde 650 a 550 mV (SHE), mejorándose la cinética de disolución a este último valor de potencial.

2.3.2. Etapa limitante de la velocidad de disolución de la calcopirita

No existe claridad con respecto a la etapa limitante de la velocidad de disolución de la calcopirita. Varias son las teorías planteadas como es el caso de Carneiro y Leño (2007), quienes observaron que cuando el NaCl no está presente en la disolución de la calcopirita en un medio de sulfato férrico el transporte difusional de iones a través de la capa producto es lento por lo que estaríamos frente a un control por transporte y en presencia de NaCl ambos controles, químico y por transporte, serían los involucrados por lo que sugiere que existe un cambio en el mecanismo de la reacción. Lu et al. (2000b) en sus

estudios de disolución de la calcopirita en un medio mixto (sulfato-cloruro) indicaron que existe una atapa controlada químicamente (por la oxidación de iones ferrosos a férricos) y otra controlada por la difusión de los iones ferrosos a través de los poros de la capa. Al contrario, Hackl et al. (1995) reportaron un mecanismo de dos etapas, el primero es un control difusional inicial a través del espesor de una capa pasivante la cual se descompone pero a velocidades mucho más lentas que la calcopirita y alcanza un espesor de estado estable, y una segunda donde este mecanismo se revierte a un control químico donde la velocidad es controlada por la velocidad a la cual se descompone esta capa pasivante. Esta capa estaría compuesta de polisulfuros de cobre de composición CuS_n ($n > 2$).

Pareciera haber un acuerdo general con respecto a que, las energías de activación son mayores en medios sulfatados que en medios clorurados (ver Tabla 1) siendo esto consistente con el bajo poder lixivante de las soluciones sulfatadas. Según la información publicada por Córdoba et al. (2008a) es posible observar que en general las cinéticas asociadas a los medios clorurados son lineales y cuando se utilizan medios sulfatados la curva es parabólica.

Sin embargo existen contradicciones entre las energías de activación reportadas y el tipo de control cinético. Un ejemplo es Dutrizac et al. (1969) (ver Tabla 1) quien concluye la existencia de un control difusional junto con una energía de activación de 71 kJ/mol la cual es considerada alta para ser indicadora de este tipo de control cinético.

Estas diferentes conclusiones en parte se deben a las diferentes condiciones de lixiviación utilizadas.

Tabla 1: Control cinético y energías de activación durante la lixiviación de la calcopirita con iones férricos (Modificado desde Córdoba et al., 2008a).

Medio	T (°C)	E _a (kJ/mol)	Control cinético	Referencia
Sulfato férrico	50-94	71,0	Cinética parabólica, control difusional	Dutrizac et al., 1969
	60-90	84,0	Cinética parabólica, control electroquímico	Muñoz et al., 1979
	50-78	88,0	Cinética parabólica-lineal, control químico	Hirato et al., 1987
	35-68	130,7	Cinética parabólica-lineal, control químico	Córdoba et al., 2008
Cloruro férrico	60-90	60,0	Cinética lineal, control electroquímico	Hirato et al., 1986
	55-84	69,0	Cinética lineal, control electroquímico	Majima et al., 1985
	50-100	47,0	Cinética lineal, control difusional	Dutrizac, 1978
Sulfato-cloruro	25-75	72,0	Cinética lineal, control químico	Velásquez et al., 2010b
	60-95	48,0 < 85°C 20,0 > 85°C	Control químico < 85°C Control difusional > 85°C	Lu et al., 2000b

2.3.3. Naturaleza de la capa pasivante

Existe un consenso con respecto a que la capa pasivante sobre la superficie de la calcopirita es la responsable de disminuir la velocidad de reacción de oxidación (Córdoba et al., 2008a). Pero no existe un acuerdo respecto a las condiciones las cuales se forma y la naturaleza de esta capa a pesar de que se han realizado varios estudios. Esto se debe en gran parte a las diferentes condiciones experimentales utilizadas. En general las tres teorías establecidas son descritas a continuación.

2.3.3.1. Azufre elemental

Varios son los investigadores que han responsabilizado al azufre de la pasivación de la calcopirita. Por ejemplo Carneiro y Leão (2007) en sus pruebas de lixiviación utilizando soluciones oxigenadas de sulfato férrico con y sin NaCl y a 95°C, encontraron en sus estudios en SEM que los residuos de lixiviación en ausencia de cloruro contenían azufre poco poroso y este pasivaba la disolución. Midieron el área de la superficie y el volumen de los microporos obteniéndose valores más bajos para las pruebas en ausencia de cloruro.

Al contrario, Lu et al. (2000a) en sus estudios electroquímicos reportaron que la pasivación de la calcopirita se debía a la presencia de polisulfuros de cobre que se formaba por un cambio de estado sólido. En estos trabajos descartaron la posibilidad de que la capa pasivante estuviera compuesta por azufre elemental ya que sumergieron sus residuos en CS₂ y el mineral continuó pasivado, situación que confirmaba su primera teoría. Cabe mencionar que esta investigación no fue apoyada con estudios mineralógicos que demostraran la presencia de polisulfuros de cobre. Sin embargo en un trabajo posterior (Lu et al. 2000b), donde realizaron estudios en SEM, observaron que las partículas de calcopirita en los residuos de lixiviación a 95°C con H₂SO₄ sin NaCl presentaban azufre amorfo o criptocristalino y en presencia de NaCl y H₂SO₄ esta capa de azufre era porosa y cristalina por lo que era la responsable de la mejoría en las velocidades de disolución.

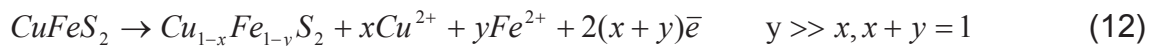
Buttinelli et al. (1992) (citado en Hackl et al., 1995) también notó que la calcopirita lixiviaba lentamente incluso cuando se eliminó el S⁰ durante la disolución con un solvente orgánico. Sin embargo Parker (2005) (citado en

Velásquez et al., 2008) declara que hay una forma de azufre elemental que es incluso insoluble en CS₂ a 20°C.

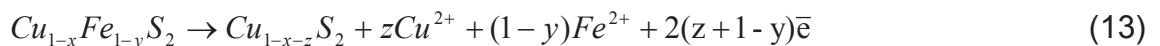
En un estudio de simulaciones computacionales en 2D basado en la teoría de percolación se intentó explicar la morfología de la lixiviación de la calcopirita bajo condiciones atmosféricas en soluciones de sulfato férrico. En una de las simulaciones realizadas en la cual se asignó una razón de disolución de hierro y cobre igual a 1 se obtuvo una pequeña disolución de ambos metales y además la superficie de la calcopirita estaba pasivada sólo por azufre. Al contrario, una segunda simulación con una razón de disolución de hierro/cobre de 2, cobre y azufre cubrieron la superficie de la calcopirita, formando una capa de polisulfuros de cobre la cual pasivaba las partículas del mineral y por lo tanto las extracciones obtenidas eran bajas (Nazari y Asselin, 2009). Sus simulaciones estaban en acuerdo con las micrografías de SEM de la morfología de los residuos de lixiviación de la calcopirita.

2.3.3.2. Polisulfuros de cobre o sulfuro de cobre enriquecido

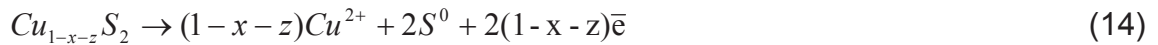
Hackl et al. (1995) de acuerdo a sus estudios cinéticos y de superficie propusieron lo siguiente: la lixiviación oxidante de la calcopirita y su pasivación en un medio de sulfato puede ser descrito según las siguientes reacciones:



(Muy rápida)



(Muy lenta)



(Demasiado lenta)

La reacción inicial es muy rápida y el hierro se lixivia preferencialmente antes que el cobre a la forma de un disulfuro y subsecuentemente es oxidado a la forma de un polisulfuro de cobre. Este polisulfuro de cobre pasiva a la calcopirita. La etapa determinante del proceso es la descomposición del polisulfuro de cobre a iones cúpricos y azufre elemental. Este azufre elemental es poroso por lo que la velocidad no está limitada por la difusión de los reactantes y productos a través de la capa de azufre (a temperaturas más bajas al punto de fusión del azufre). Este polisulfuro de cobre, de composición CuS_n ($n > 2$), es el resultado de una transformación de estado sólido que ocurre en el mineral durante la lixiviación.

Elsherief., (2002) también asoció la pasivación de la calcopirita a la formación de polisulfuros enriquecido de cobre y libres de hierro. En las micrográficas de los residuos observaron la presencia de azufre elemental poroso por lo que descartaron la posibilidad de que fuera causante de la pasivación de la calcopirita. Cabe mencionar que ellos no mencionan la existencia de estos polisulfuros en sus análisis mineralógicos.

2.3.3.3. Precipitados de hierro

Córdoba et al. (2008b) en un estudio de SEM y DRX de los residuos de sus pruebas de lixiviación en sulfato férrico a 68°C y E_{inicial} 600 mV observaron que las partículas de calcopirita estaban cubiertas por una capa de baja porosidad y su composición era principalmente jarosita potásica. Esta situación la asociaron a que la precipitación de Fe^{3+} como jarosita es más rápida a potenciales mayores a un potencial crítico (400 - 500 mV Ag/AgCl) y esto

provoca la pasivación de la calcopirita. Además en uno de sus trabajos posteriores (Córdoba et al., 2009a) descartaron que la pasivación se deba a la presencia de azufre ya que en sus residuos este compuesto era poroso.

Stott et al. (2000) asociaron la pasivación de la calcopirita durante la biolixiviación a la precipitación de componentes de hidróxidos de hierro particularmente jarosita sobre la superficie del mineral. No descartaron la posibilidad de que la precipitación de azufre o la formación de polisulfuros de cobre sean también responsables de la pasivación de la calcopirita. Encontraron que era posible una bio-reducción de los iones férricos en la jarosita por las bacterias *acidófilas termófilas* y así solubilizar estos precipitados pero sólo parcialmente. Además observaron que no se mejoraba la velocidad de disolución del cobre después de la eliminación parcial de estos compuestos lo cual indica que una capa delgada de jarosita es suficiente para disminuir la velocidad de lixiviación significativamente.

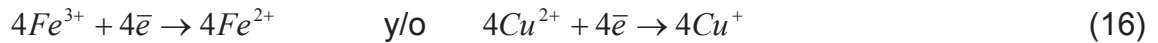
Lu et al. (2000b) reportaron la formación de natrojarosita a pH 0,9 debido a la disminución de la concentración de hierro total en la solución y esto fue comprobado con análisis DRX.

2.3.4. Mecanismos de disolución de la calcopirita

A continuación se describen los mecanismos sugeridos por diferentes autores los cuales involucran reacciones oxidantes, reductora/oxidante, y no oxidante/oxidante.

2.3.4.1. Disolución oxidante

La disolución oxidante de la calcopirita en soluciones de ácido férrico y cloruro cúprico pueden describirse mediante un modelo electroquímico basado en las siguientes reacciones:



La característica de este modelo es la rápida disolución inicial la cual se vuelve lenta en tiempos prolongados debido a la formación de una capa pasivante de azufre elemental sobre la superficie de la calcopirita (ver Figura 2). La formación de esta capa pasivante sobre la superficie de la calcopirita se ha asociado a los altos valores de potencial de solución.

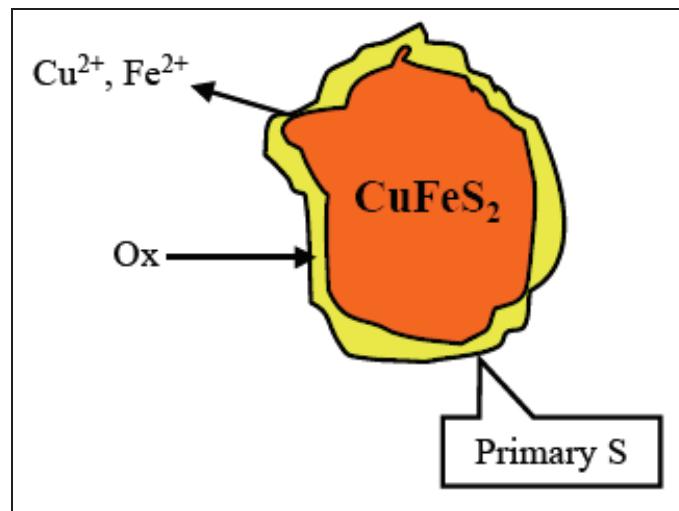


Figura 2: Esquema del Mecanismo de disolución oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico (Velásquez, 2008)

2.3.4.2. Disolución reductora/oxidante

Modelo propuesto por Hiroyoshi et al. (2000,2001), se basa en la lixiviación de la calcopirita en medio de soluciones ácidas con sulfato férrico.

Según estos investigadores, basándose en el modelo convencional (disolución oxidante) se puede esperar que la extracción de cobre se interrumpe por los iones Cu^{2+} y Fe^{2+} debido a que son productos de la Ecuación 15, además la fuerza motriz de la lixiviación de la calcopirita en este mecanismo es

la diferencia entre el potencial de la calcopirita y el potencial de la solución, el cual está determinado por la razón de la concentración de iones oxidantes Fe^{3+} e iones reductores Fe^{2+} . Si la diferencia de potencial se redujera con una disminución en el potencial de la solución, se podría predecir una lenta extracción de cobre. Esta situación no estaba de acuerdo con sus observaciones en pruebas de disolución de calcopirita.

Es por esto que ellos propusieron un nuevo modelo basándose en una disolución reductora/oxidante. Esta disolución de dos etapas es descrita a través de las Ecuaciones 17 y 18:



La primera etapa consiste en la reducción de la calcopirita a calcosina y la segunda a la oxidación de la calcosina a iones cúpricos. La primera etapa podía interpretar el efecto positivo que tenían los iones cúpricos y ferrosos en la cinética de disolución de la calcopirita en sus pruebas experimentales. La oxidación de la calcosina ocurre mediante oxígeno disuelto y/o iones férricos. Debido a que la disolución de la calcosina es más fácil que la lixiviación de la calcopirita, causa un aumento en la extracción de cobre en presencia de altas concentraciones de iones ferrosos y cúpricos. Si se suman las Ecuaciones 17 y 18 se obtiene la Ecuación 15 que representa al modelo de disolución oxidante.

En este proceso, la reducción y oxidación ocurren simultáneamente en la solución debido a que el reductor Fe^{2+} puede coexistir con los oxidantes. Para que esto suceda es necesario que ocurra dentro de una región de potencial de solución donde la reducción de la calcopirita a calcosina y la oxidación de la calcosina puedan ocurrir simultáneamente.

El criterio utilizado para la rápida disolución de la calcopirita es: $E_c > E_n > E_{ox}$

Donde E_c es el potencial crítico de reducción de la calcopirita a calcosina según la siguiente expresión:

$$E_c = E_c^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{(a_{Cu^{2+}})^3}{(a_{Fe^{2+}})} \quad (19)$$

Y E_{ox} es el potencial de oxidación de la calcosina a iones cúpricos y su ecuación es:

$$E_{ox} = E_{ox}^0 + \frac{RT}{4F} \ln (a_{Cu^{2+}})^2 \quad (20)$$

A potenciales de solución mayores que E_c , la calcosina no se forma y la calcopirita es directamente oxidada por iones férricos y la extracción de cobre es más lenta.

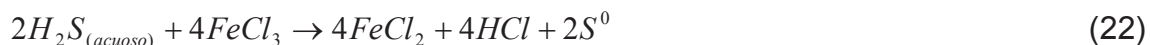
Kyooungkeun et al. (2010) realizaron experimentos de lixiviación de la calcopirita utilizando medios clorurados, sulfatados y mixtos. Ellos investigaron el efecto de los iones cuprosos sobre el potencial crítico basándose en el modelo propuesto por Hiroyoshi et al. (2000,2001). Encontraron que las especies de cuprosos existen como cloruro-Cu(I) y el potencial crítico aumenta más rápido en soluciones cloruradas que en sulfatadas ya que los iones cuprosos llegan a ser más dominantes con un aumento en la concentración de cloruro. Este aumento en el potencial crítico debido a la presencia de especies Cu(I) en soluciones cloruradas se traduce en una mejor velocidad de disolución de la calcopirita.

2.3.4.3. Disolución no oxidante/oxidante

Este modelo fue propuesto por Dutrizac (1990) basándose en los resultados obtenidos de sus estudios de lixiviación de calcopirita en un medio de cloruro férrico. A través de sus estudios realizados en SEM observó el desarrollo de cristales bien formados de azufre durante la lixiviación de la calcopirita. Según él, esto sugiere que el S se deposita desde especies disueltas en la solución de la lixiviación y no de forma directa por el ataque de $FeCl_3$ a la calcopirita. La reacción más probable implica la formación de H_2S disuelto según la siguiente ecuación:



El H_2S formado se disuelve con el lixivante en la superficie de la calcopirita y es posteriormente oxidado por $FeCl_3$ según la Ecuación 22.



Al sumar las ecuaciones 21 y 22 se obtiene la ecuación que representa el ataque directo de la calcopirita por el $FeCl_3$. En la Figura 3 se representa el mecanismo no oxidante/oxidante.

Otros investigadores que estudiaron este mecanismo fueron Velásquez et al. (2010c). Ellos propusieron un mecanismo alternativo, el cual se basó de pruebas de lixiviación en soluciones cloruradas (0.2 M HCl. 0,5 g/L de Cu^{2+} a $35^\circ C$) bajo presión atmosférica dentro de una rango o ventana de potencial de 560 - 620 mV (SHE) en presencia de iones de cobre y oxígeno disuelto.

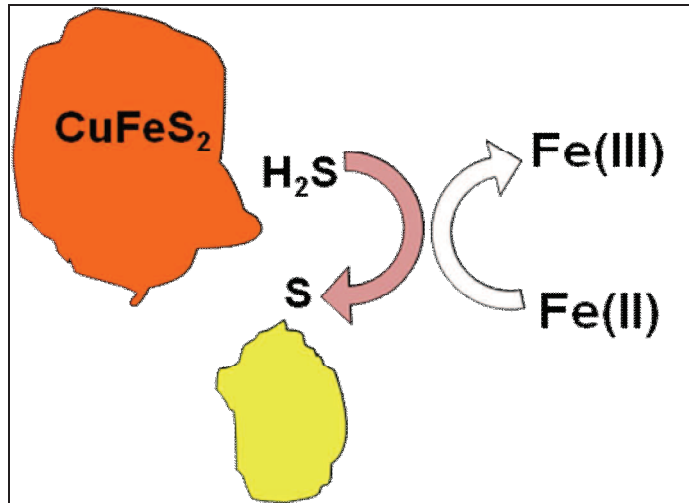


Figura 3: Esquema del Mecanismo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante (Velásquez, 2008)

Plantearon que la calcopirita disuelve en dos etapas. La primera etapa la calcopirita se convierte a covelina o se disuelve liberando iones cúpricos y sulfuro de hidrógeno como se presenta en las siguientes reacciones:



Y una segunda etapa donde el sulfuro de hidrógeno disuelto es oxidado por las siguientes reacciones:



La ecuación global:



La oxidación de H_2S en soluciones ácidas cloruradas por oxígeno disuelto es muy lenta en ausencia de un catalizador. Además el azufre elemental se formará sobre la superficie de la calcopirita si la velocidad de la Ecuación 27 es más rápida en comparación al transporte de masa del H_2S desde la superficie, en este caso se llamará azufre primario. Si la situación es lo contrario, el azufre se forma fuera de la superficie de la calcopirita y es llamado azufre secundario. En sus análisis mineralógicos de MLA siempre observaron la presencia de azufre en su forma secundaria. En la Figura 4 se encuentra un esquema del mecanismo alternativo ya descrito.

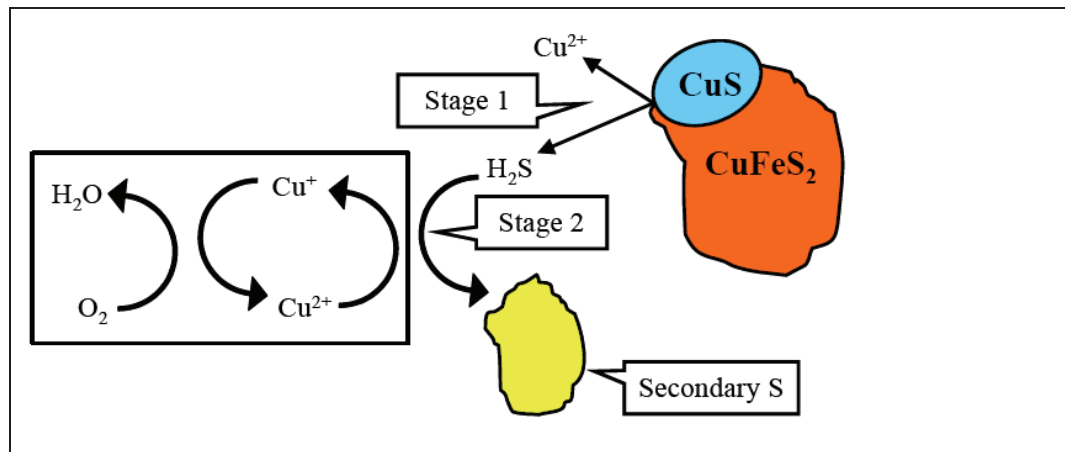


Figura 4: Esquema del Mecanismo alternativo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante (Velásquez, 2008).

Velásquez et al. (2010c) afirma que este modelo provee un mecanismo alternativo el cual es más consistente con los datos obtenidos. Adicionalmente, Nicol y Lazaro (2003) (citado en Velásquez et al. 2010c) explicaron que el modelo propuesto por el grupo japonés (reductor/oxidante) falla al explicar como la formación de la calcosina se puede alcanzar a potenciales en los que este proceso es poco probable a partir de un punto de vista termodinámico y

cinético en especial dado los sobrepotenciales asociados a estas reacciones en la superficie de la calcopirita. Además no existe evidencia experimental para apoyar la reducción de la calcopirita a potenciales superiores a los 0,5 V.

Por otra parte, la termodinámica de la reacción de oxidación de la Cu_2S a iones cúpricos no es apropiada ya que la oxidación de esta especie se produce a través de la formación de un producto intermedio, CuS , y el potencial de equilibrio para la oxidación de la covelina es de unos 70 mV más positivo que el de la oxidación de la Cu_2S .

Finalmente, un mecanismo en el que el hierro (II) actúa como un agente reductor y simultáneamente el hierro (III) es un oxidante es poco probable.

2.3.5. Efecto de aditivos en la disolución

A pesar que las cinéticas de disolución son mejoradas mediante la utilización de medios clorurados, estas aún continúan siendo lentas. Es por esto que se ha planteado el uso de varios aditivos catalizadores tales como: sílice de nano tamaño, carbón activado, pirita y los iones Ag(I) , Sn(II) , Co(II) , Hg(II) y Mn(II) . Debido a que en este trabajo de investigación se propone la utilización de pirita, iones de plata y óxido de manganeso (IV), los mecanismos de acción asociados a ellos son descritos a continuación.

2.3.5.1. Pirita

La pirita es un sulfuro de hierro de composición 46,5% de hierro y 53,6% de azufre. Su sistema cristalino es cúbico y es uno de los minerales que cristaliza con mayor facilidad. Posee una dureza en la escala de Mohs entre 6 - 6,5 con una textura irregular y concoidea de densidad $5,02 \text{ g/cm}^3$. Su color es amarillo con un brillo metálico intenso. Debido a que se puede formar en

ambientes muy variado, es posible encontrarlo con frecuencia. Los ambientes los cuales es posible que se forme son: en segregación magmática, accesorio en rocas ígneas, metamorfismo de contacto, sedimentario, depósitos vulcano-sedimentarios masivos e hidrotermal de baja temperatura. Se emplea para extraer azufre para la producción de ácido sulfúrico y sulfato ferroso.

Su utilización en la lixiviación de la calcopirita como catalizador ha sido investigada por años. El mecanismo asociado a este efecto catalizador aún no está bien definido pero existe una teoría aceptada por varios investigadores. Esta teoría se basa en una interacción galvánica entre ambas especies minerales.

La interacción galvánica ocurre cuando minerales que conducen la electricidad están en contacto y presentes en un medio el cual facilita la transferencia de carga, provocando un cambio en las velocidades de las semireacciones catódica y anódica que ocurren en la superficie de cada mineral. Este tipo de fenómeno puede ocurrir en varios sistemas de procesamiento de minerales, especialmente en flotación y lixiviación (Holmes y Crundwell, 1995).

Mehta y Murr (1983) (citado en Holmes y Crundwell, 1995) explican este fenómeno en término de los potenciales de reposo de cada mineral. Entiéndase por potencial de reposo al alcanzado espontáneamente por el mineral en una solución acuosa. Los minerales más nobles o con potenciales de reposo más positivos actúan como un cátodo en un par galvánico, mientras que los minerales con potenciales de reposo más negativo o menos nobles actúan como un ánodo. En la Tabla 2 se encuentran los potenciales de reposo de algunas especies sulfuradas reportadas por estos autores.

Tabla 2: Potenciales de reposo de algunos minerales sulfurados en ácido sulfúrico (Tomado de Mehta y Murr, 1983 en Holmes y Crundwell, 1995).

<i>Mineral</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>E_e vs SHE (V)</i>
Pirita	FeS ₂	0,63
Calcopirita	CuFeS ₂	0,52
Calcosina	Cu ₂ S	0,44
Covelina	CuS	0,42
Galena	PbS	0,28
Esfalerita	ZnS	-0,24

Esta sería la razón por la cual sulfuros como la galena (E_e : 0,28 V) o calcopirita (E_e : 0,52 V) al estar en contacto con pirita (E_e : 0,63 V) en un medio lixivante las velocidades de disolución de ambas especies aumentan.

La magnitud de la diferencia entre los potenciales de reposo catódico y anódico han sido utilizados como una medida de la magnitud de la interacción galvánica, la cual es una aproximación que se basa sólo en la termodinámica del fenómeno dejando de lado los factores cinéticos (Holmes y Crundwell, 1995).

Una descripción de la interacción galvánica basada en la cinética de las reacciones electroquímicas que ocurren en un par como galena-pirita se muestra en la Figura 5. La disolución de la galena en soluciones oxidantes puede ser representada por la combinación de las semireacciones catódica y anódica. La reacción catódica es la reducción de los iones férricos a iones ferrosos y la anódica es la oxidación de la galena. Ambas semireacciones ocurren sobre la superficie de la galena. Cuando este mineral está en contacto con pirita, la reacción catódica ocurre sobre la superficie de la pirita y su velocidad es mayor que cuando sucede sobre la superficie de la galena. Por lo tanto existe un aumento en la disolución de la galena. En ausencia del par

galvánico la velocidad de disolución de la galena está determinada por la condición que la corriente anódica (I_{a1}) es igual a la corriente catódica (I_{c1}), en el potencial mixto/corrosión (E_{cor}). Sin embargo, la pirita cuando está en contacto con la galena provee un sitio más favorable para la reducción de los iones férricos causando que el potencial de corrosión cambie a potencial galvánico (E_g). Esto da como resultado un aumento en las corrientes catódicas y anódicas a I_{a2} y I_{c2} (Holmes y Crundwell, 1995). La densidad de corriente establecida a ese potencial, I_{a2} , está directamente relacionada con la velocidad de lixiviación del mineral por la Ecuación 28 (Velasco, 2009).

$$\tau_{MS} = \frac{i_a}{n * F} \quad (28)$$

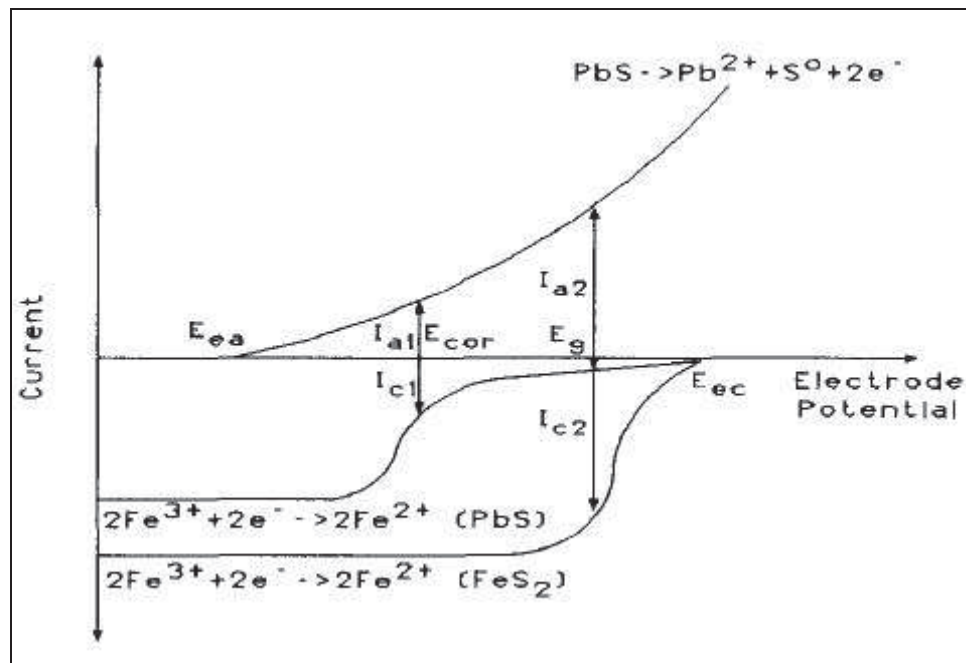


Figura 5: Teoría electroquímica de la interacción galvánica entre la galena y la pirita (Holmes y Crundwell, 1995).

Donde τ_{MS} es la velocidad de disolución, i_a la densidad de corriente, n el número de electrones y F la constante de Faraday.

En el potencial galvánico, la suma de las corrientes parciales en el ánodo es igual a la suma de las corrientes parciales en el cátodo y la corriente galvánica es igual a cualquiera de las dos.

Koleini et al. (2010), Koleini et al. (2011), Dixon et al. (2008), Nazari y Asselin (2009), y Nazari et al. (2011) han concluido en sus trabajos que el efecto catalítico de la pirita sobre la disolución de la calcopirita se debe a una interacción galvánica. Dixon et al. (2008) proponen que la lixiviación de la calcopirita en medio sulfato férrico es lenta debido a que la velocidad de la semireacción catódica (reducción de los iones férricos a ferrosos) es lenta sobre la superficie de la calcopirita y que esta situación cambia cuando esta especie se encuentra en contacto con la pirita ya que la semireacción ocurriría sobre la superficie de la pirita (Ver Figura 6). Mencionan que la presencia de una superficie catalítica alternativa para la reducción del ión férrico en contacto eléctrico con la calcopirita podría ayudar a mitigar el comportamiento pasivo en una solución de sulfato férrico.

Basándose en sus estudios propusieron un innovador proceso conocido como GalvanoxTM. En el, la clave es la presencia de la pirita a niveles entre 2 a 4 veces la masa de la calcopirita. Ellos señalan que la pirita es un proveedor conveniente y efectivo de esta superficie alternativa. Conveniente porque los niveles de pirita necesarios son con frecuencia encontrados con la calcopirita y efectivo porque asegura la rápida y completa disolución del cobre. En caso que no se encuentren tales niveles, es posible alcanzarlos mediante flotación, y además se tiene la ventaja adicional que se minimizarían las pérdidas de cobre en el circuito de flotación.

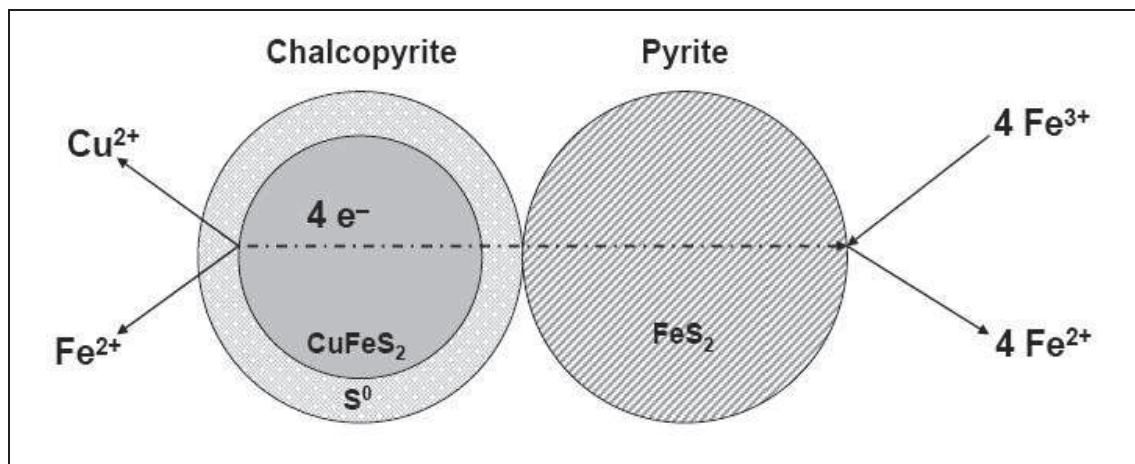


Figura 6: Interacción galvánica en la lixiviación de la calcopirita en presencia de pirita (Dixon et al. 2008).

Esta lixiviación es realizada a bajos potenciales de solución con una producción de azufre sólido. El PLS es enviado a un autoclave para oxidar y precipitar el hierro como hematita y luego pasar por la tradicional SX-EW para obtener cátodos de alta pureza.

Ninguno de los autores mencionados ha comprobado en sus estudios tal efecto galvánico. Además, cabe mencionar que según el mecanismo explicado por Dixon et al. (2008) y los resultados de los estudios en SEM realizados por Koleini et al. (2010) existe como producto de lixiviación, azufre sólido sobre las partículas de calcopirita lo cual dificultaría el contacto eléctrico entre ambas especies.

En los trabajos realizados por Koleini et al. (2010), evaluaron la disolución de la calcopirita a presión atmosférica y en un medio de sulfato férrico utilizando pirita. En ellos encontraron que cuando la razón pirita/calcopirita aumenta, la recuperación de cobre aumenta y a valores mayores a 4 en proporción, no existía un efecto significativo. Cabe mencionar

que las muestras de pirita y calcopirita usadas en este estudio tenían una granulometría de +53-75 μm . Koleini et al (2011) concluyeron que cuando no existe una cantidad extra de pirita, la calcopirita es rápidamente pasivada.

Al contrario, Velásquez (2008) en sus experimentos utilizando soluciones cloruradas para la lixiviación de la calcopirita a 35°C, 580 mV v/s SHE, 0,5 g/L Cu^{2+} y 0,2 M HCl, encontró que al utilizar diferentes razones de pirita y calcopirita en un rango de tamaño de 25-38 μm no afecta la lixiviación. Pero si se utiliza pirita fina (12 μm) en una razón 1:5 de CPy:Py la disolución mejoraba notablemente. Cuando el tamaño de partícula de la pirita fue 5 μm la disolución se vio afectada negativamente por lo que propone la existencia de un tamaño óptimo de partícula.

Koleini et al. (2010) estudiaron el efecto del potencial en sus pruebas de lixiviación en presencia de pirita. En ellas observaron que existe un efecto significativo, y además hay un máximo de cobre disuelto a un potencial de solución de 410 mV (Ag/AgCl) y éste disminuye considerablemente a 446 y 357 mV. Esto fue acompañado de un estudio en SEM-EDX. En los residuos correspondientes a la prueba a 410 mV se observó que la superficie de la calcopirita estaba cubierta de S elemental pero la superficie de la pirita se encontraba limpia, en cambio los residuos de la prueba a 446 mV las partículas de calcopirita se encontraba cubierta por azufre y las de pirita parecieran también estar cubiertas por un película. Con respecto a esto, ellos concluyeron que en presencia de pirita, el azufre elemental cubría la superficie de la calcopirita pero no inhibía la disolución del cobre, por lo que la permeabilidad y porosidad de la capa era alta.

Nazari y Asselin (2009) realizaron simulaciones computacionales basadas en la teoría de percolación y las utilizaron para explicar la morfología asociada con la lixiviación de la calcopirita en soluciones de sulfato férrico bajo condiciones atmosféricas. En una de sus simulaciones incluyeron la presencia de pirita en la lixiviación de cobre. Los resultados que obtuvieron indicaron que la mayoría de los átomos de cobre y hierro se disolvieron y además se observó una forma dendrítica de las regiones intersticiales entre los átomos de azufre. Frente a esto, ellos concluyen que debido a que los átomos de S son insolubles, la única razón por la cual se observa esta morfología y las altas disoluciones de cobre, es debido a la movilidad de estos átomos. Sus resultados estaban de acuerdo con lo obtenido en micrográficas SEM.

Koleini et al. (2011) también menciona en sus estudios la importancia del potencial de la solución. Indica la existencia de una ventana de potencial entre 410 - 440 mV en la cual la extracción de cobre era mayor. Valores de potencial de la solución sobre el crítico la pasivación aumenta gradualmente y por otro lado la oxidación de la pirita comienza a ser significativa. La oxidación de la pirita es una reacción no deseada ya que es necesaria para lograr la interacción galvánica y además debido a los costos asociados al consumo del agente de oxidación y a su eliminación por precipitación posteriormente. Finalmente concluyeron que la mejor opción para minimizar la pasivación de la calcopirita y la oxidación de la pirita es trabajar bajo un potencial de la solución de 500 mV (Ag/AgCl).

Entre los factores que pueden afectar la lixiviación de la pirita se encuentra el tamaño de partícula. Mientras más finas son las partículas, más rápida es la disolución de la pirita. Según Ou et al. (2007) (citado en Koleine et al., 2011) el potencial de la pulpa está relacionado con el tamaño de partícula y además con la velocidad de lixiviación de la pirita.

En un estudio sobre la reactividad de la pirita natural asociada a diferentes minerales sulfurados, las cuales fueron posteriormente removidas químicamente para analizar el comportamiento de ésta con y sin su presencia, se encontró que pequeñas cantidades de estas impurezas provocan un efecto significativo sobre la reactividad de este mineral. Estas modificaciones en la reactividad fueron asociadas directamente con las pérdidas de la interacción galvánica. Se concluyó que las distintas impurezas aumentan o disminuyen la reactividad de la pirita dependiendo de sus valores de potenciales de reposo o equilibrio. Por lo que las interacciones galvánicas dependen de las asociaciones mineralógicas de las fases presentes en el concentrado (Cruz et al., 2005).

Existe una propuesta diferente a la interacción galvánica para el mecanismo de acción de la pirita sobre la disolución de la calcopirita. Esta corresponde al trabajo de Velásquez et al. (2010c), los cuales encontraron que en sus análisis mineralógicos de los residuos de lixiviación de calcopirita en presencia de pirita, el azufre estaba asociado a partículas finas de pirita por lo que se cree que el efecto catalítico de ésta en el sistema utilizado (0,5 g/L Cu^{2+} , 0,2 M HCl, 35°C y 580 mV v/s SHE) es sobre la cinética de oxidación del H_2S el cual se forma durante la disolución de la calcopirita (Mecanismo no oxidante/oxidante ya descrito en la sección 2.3.4.3). La Figura 7 muestra una explicación gráfica del mecanismo.

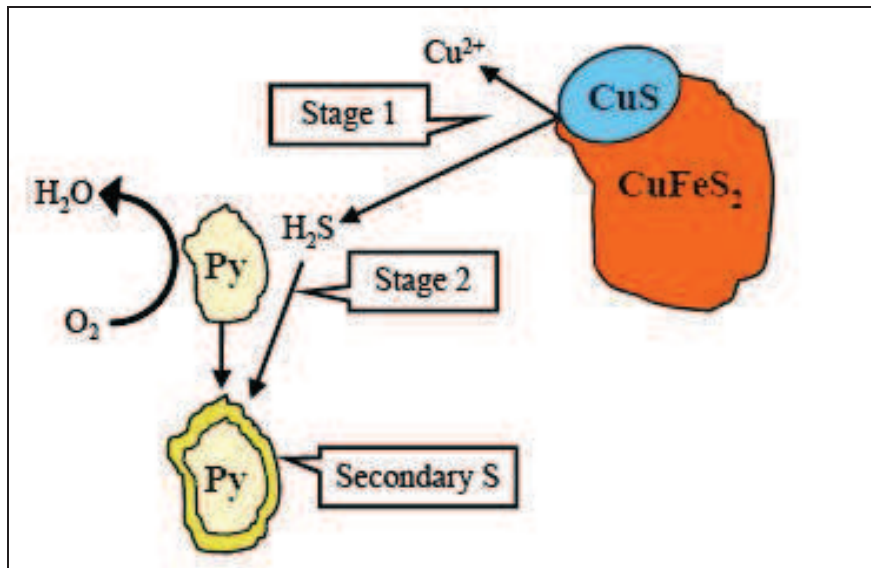


Figura 7: Mecanismo de acción de la piritita sobre la disolución de la calcopirita basándose en el modelo No oxidante/oxidante.

2.3.5.2. Iones de plata (Ag^+)

Los iones de plata son considerados por varios investigadores (Romero et al., 2003; Córdoba et al., 2008c; Hiroyoshi et al., 2002) como los más efectivos para catalizar la lixiviación de la calcopirita. El principal inconveniente es el costo asociado a este reactivo, por lo que a menos que esté presente en el mineral su utilización no será posible. A pesar de esto, para poder desarrollar catalizadores más efectivos y baratos es necesario establecer el mecanismo del efecto catalizador de los iones de plata (Hiroyoshi et al., 2002).

Según Dutrizac (1992) el efecto catalizador de la plata parece ser más efectivo en soluciones de sulfato férrico que en un medio clorurado.

Existen dos mecanismos principales para explicar la acción catalizadora de los iones de plata, el modelo convencional de Miller y el propuesto por Hiroyoshi et al. (2002). Ambos propuestos bajo condiciones de lixiviación en soluciones sulfatadas.

El modelo convencional de Miller y Portillo (1979) (citado en Romero et al., 2003; Córdoba et al., 2008c) se basa en la lixiviación de calcopirita en soluciones ácidas y sulfato férrico en presencia de iones de plata. Es sabido que la lixiviación oxidante de la calcopirita con iones férricos es lenta por causa de una densa capa de azufre elemental formado sobre la superficie del mineral, la cual actúa como una barrera de difusión. Según estos autores en presencia de iones de plata la lixiviación tomaba lugar según las siguientes reacciones:



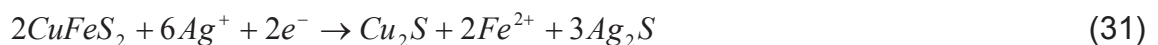
La disolución de cobre es más rápida debido a que se forma una capa sobre la superficie de la calcopirita, mezcla de azufre elemental y Ag_2S , la cual es porosa por lo que no actúa como una barrera de difusión.

Según Miller et al. (1981) la velocidad de lixiviación global parece estar gobernada por la reacción electroquímica intermedia de Fe^{3+} con Ag_2S . Determinó una energía de activación de 15,7 kcal/mol la cual era consistente para un control por reacción electroquímica. Además menciona que a diferencia de la capa que se forma en una lixiviación no catalizada por los iones de plata, tenaz, fuerte y resistente al transporte, la capa que se formaba en la lixiviación catalizada era porosa, no protectora debido al crecimiento de azufre sobre los cristales de Ag_2S . Y después de un tiempo prolongado de la reacción (>50%), el azufre se formaba para provocar una significativa resistencia a la disolución.

Según Hiroyoshi et al. (2002), el modelo propuesto por Miller y Portillo (1979) no puede interpretar fácilmente la dependencia de la lixiviación de la calcopirita con el potencial de la solución en ausencia de iones de plata y explicar el efecto de ellos en esta. Por lo que propone un modelo más general que este modelo convencional.

Los autores se basaron en el modelo previamente propuesto por Hiroyoshi et al. (2000) y que fue descrito anteriormente en la sección 2.3.4.2, en el cual la lixiviación de la calcopirita en soluciones de sulfato férrico, en ausencia de iones de plata, depende del potencial de la solución y este está determinado por la razón $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$. A bajos potenciales la calcopirita es reducida por iones férricos, en presencia de iones Cu^{2+} , a Cu_2S y este producto intermedio se oxida debido al oxígeno disuelto o iones férricos en solución liberando iones cúpricos. Todo esto bajo el criterio termodinámico de $E_c > E_h > E_{ox}$. Bajo el potencial crítico (E_c) se forma la calcosina y sobre el potencial de oxidación se oxida (E_{ox}).

Ellos comprobaron que en presencia de iones de plata el potencial crítico aumentaba incluso a bajas actividades de Ag^+ , por lo que los iones de plata determinarían el potencial crítico de formación de Cu_2S en un sistema que los contiene. Cuando el potencial de la solución es mayor que el nuevo potencial crítico no se forma calcosina y la extracción de cobre es lenta. A potenciales entre el crítico (en el sistema que contiene Ag^+) y el de oxidación, la calcosina se forma y la extracción de cobre es rápida. Las reacciones involucradas en este proceso son:





El nuevo potencial crítico es:

$$E_c(Ag^+) = E_c^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag^+})^3}{(a_{Fe^{2+}})}; \quad E_c^0 = 2,365V \quad (34)$$

Una parte de Ag_2S formada en la Ecuación 31 es disuelta por iones férricos u oxígeno disuelto y la reacción es la siguiente:



Al igual que en el modelo de Miller y Portillo (1979) se menciona la regeneración de iones de plata para volver a ser utilizados, en este caso en la reducción de la calcopirita, Ecuación 31.

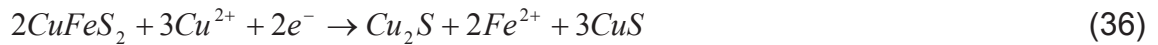
Cuando el potencial es más bajo que el potencial de oxidación, no ocurre la disolución de cobre ya que la calcosina no se oxida.

Observaron que un aumento en la concentración de los iones de plata produce un aumento en el potencial crítico ($E_c(Ag^+)$), no así en el E_{ox} . Esto provocaría un aumento en la velocidad de disolución de la calcopirita. Además, el potencial crítico disminuye con un aumento en la concentración de iones ferroso y cuando la concentración de iones de plata disminuye debido a la formación de plata metálica.

En los análisis de DRX de los residuos de lixiviación observaron la presencia de Ag_2S y no hubo peaks de calcosina. Existía un peak a $2\theta = 28,5^\circ$, el cual creen que puede corresponder a Cu_8S_5 u otras especies de Cu-Fe-S que tienen peaks cercanos a ese valor de 2θ . Aceptaron la posibilidad de que se trate de alguna de las especies mencionadas ya que es razonable asumir que coexisten varios productos intermedios sobre la calcopirita en el sistema

estudiado pero por simplicidad el modelo asume sólo a Cu_2S como el producto intermedio.

Frente a la posibilidad de que exista como un producto intermedio CuS Hiroyoshi et al. (2002) indican que es difícil justificar su presencia para describir la dependencia de la lixiviación de la calcopirita con el potencial de la solución ya que el potencial crítico de esta reacción (Ecuación 36) es mucho mayor que el obtenido en sus pruebas experimentales.



Sin embargo Córdoba et al. (2008b) en sus análisis de DRX de los residuos de lixiviación realizados a 68°C a $\text{Fe}_{\text{Total}} = 5 \text{ g/L}$, $E_{\text{inicial}} = 400 \text{ mV}$ (Ag/AgCl) encontraron la presencia de CuS en periodos cortos de disolución y sugirieron que la calcopirita disuelve en dos etapas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Ellos no excluyeron la posibilidad de reducción de la calcopirita como la propuesta por Hiroyoshi et al. (2001). Cabe mencionar que la presencia de CuS en la disolución de la calcopirita en dos etapas también fue propuesto por Velásquez et al. (2010a,b y c)

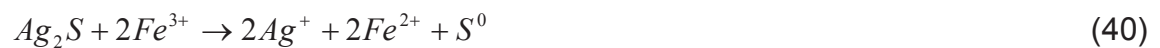
Córdoba et al. (2009c) también estudiaron el efecto catalizador de los iones de plata en soluciones de sulfato férrico a 35 y 68°C . Observaron que la presencia de esta aumentaba considerablemente la disolución de cobre y además el sistema era dependiente del potencial inicial de la solución para ambas temperaturas estudiadas. Sugirieron que el efecto catalizador de la plata

influye en la formación del par galvánico sobre la superficie de la calcopirita, $Ag_2S - CuFeS_2$, favoreciendo su disolución y que la alta reactividad de la superficie de las partículas evita la nucleación de los productos de la hidrólisis de Fe^{3+} sobre ellas, especialmente la jarosita. Un factor que afecta la reactividad de la superficie de las partículas es la pérdida de plata en el producto de la reacción debido a la tendencia de Ag_2S de reducirse a plata metálica.

En sus estudios de los residuos de lixiviación mediante DRX mostraron la presencia de covelina, la cual se debe a un cambio de estado sólido de la calcopirita durante la lixiviación. Esto contradice a lo postulado por Hiroyoshi et al (2002), pero ambas experiencias se realizaron bajo condiciones diferentes por lo que es necesario analizar termodinámicamente su existencia en este sistema.

Concluyeron que un aumento del potencial inicial de la solución o de la $[Fe^{3+}]$ aumenta la extracción de cobre durante la lixiviación de la calcopirita catalizada por iones de plata ya que a mayores proporciones de $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ se favorece la regeneración de iones de plata.

La lixiviación de la calcopirita catalizada por iones de plata la describieron mediante las siguientes reacciones:



En sus estudios realizados en el 2009, mencionan la importancia del oxígeno disuelto en este sistema. Ya que la solubilidad de la capa de Ag_2S es termodinámicamente más favorable por el oxígeno que por los iones férricos (Ecuación 43).



Observaron que un exceso de plata favorece la transformación de la calcopirita a sulfuros rico en cobre como CuS y Cu_8S_5 y esta transformación evitaría el contacto galvánico entre la calcopirita y el sulfuro de plata y a su vez la regeneración de los iones de plata. Bajo estas condiciones la plata no catalizaría la disolución de la calcopirita.

En los trabajos realizados por Velásquez (2008) en un sistema clorurado a $35^\circ C$, $0,5 \text{ g/L } Cu^{2+}$, $0,2 \text{ M HCl}$ y 580 mV (SHE) la adición de plata no pareciera afectar significativamente la velocidad de disolución. Sólo cuando se utilizaron altas concentraciones de cloruro (50 g/L) se observó una rápida disolución para uno de los concentrados utilizados.

Encontraron que en presencia de pirita y plata adicionada después de un cierto tiempo de lixiviación la velocidad de lixiviación de cobre aumenta.

Otro investigador que realizó pruebas con plata y pirita fue Nazari et al. (2011). Propusieron un proceso mejorado del ya mencionado Galvanox™ debido a que las diferentes muestras de pirita poseen diferentes efectos catalíticos y que al adicionar iones de plata, las diferentes pruebas de lixiviación se comportaron de manera similar y mejoraron bastante la disolución de cobre desde la calcopirita.

Antes de introducir la pirita al reactor de lixiviación, esta es pretratada con iones de plata. Ambos son mezclados hasta que no se detecte la presencia de plata en solución. Después de esto, se ponen en contacto con la calcopirita y la solución de sulfato férrico.

En este estudio también se observó una dependencia de la lixiviación con el potencial de solución. Se encontró que a 450 mV (Ag/AgCl) la velocidad de lixiviación era más rápida, además disminuía la oxidación de la pirita (la cual sí ocurría a potenciales mayores) y por lo tanto las pérdidas de plata adsorbida a la solución. A potenciales bajos (420 mV (Ag/AgCl)) la velocidad de disolución fue lenta y la atribuyen a que la descomposición anódica de la calcopirita es lenta.

Evaluaron la posibilidad de recircular los residuos de lixiviación que contenían pirita y plata adsorbida a ella, y observaron que el efecto catalizador de los residuos se mantenía pero el tiempo de lixiviación para lograr similares disoluciones de cobre aumentaba. Esto lo relacionaron a que las recirculaciones de pirita contenían menos plata adsorbida en comparación a la inicial, por lo que agregando un 10% de carga fresca esto se compensaba y se lograban tiempos menores de lixiviación.

Al realizar pruebas con sólo iones de plata como aditivo, se encontraron que los tiempos de lixiviación eran mayores en comparación a una prueba bajo las mismas condiciones pero con pirita pretratada con plata. Además al evaluar la posibilidad de recirculación de los residuos de la experiencia sólo con iones de plata observaron que la recirculación no retuvo su habilidad catalizadora, por lo que no habría una regeneración de plata como ya han mencionado otros autores (Hiroyoshi et al., 2002; Córdoba et al., 2008c).

En los trabajos realizados por Romero et al. (2003) se propone la utilización de los iones de plata en el proceso BRISA, el cual es una biolixiviación de sulfuros y está dividido en dos etapas, una química (oxidación de la calcopirita) y otra biológica (biooxidación de los iones férricos). La plata se utiliza para catalizar la etapa química y la presencia de estos iones en la etapa biológica provoca la inhibición del crecimiento de la bacteria ferrooxidante usada para la regeneración de férrico. Frente a esto es necesario asegurar que no existen iones de plata en la solución proveniente de la etapa química. Sus resultados indicaron que nunca se contó con la presencia de ellos por lo que no existió una regeneración de la plata. La plata se encontraba en los residuos sólidos de la forma Ag_2S por lo que fue necesaria su recuperación. Para hacer este proceso económicamente atractivo es necesario que su recuperación sea a bajos costos y esta recuperación puede lograrse por la lixiviación de los residuos en un medio que contenga ácido (HCl o H_2SO_4) y sal (NaCl) con la previa remoción de azufre elemental.

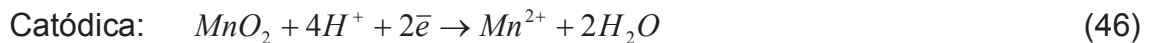
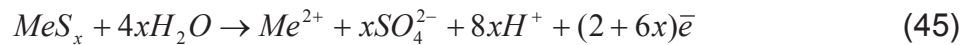
Cabe mencionar que el exitoso efecto catalizador de los iones de plata en la etapa química puede que se deba también a la presencia de pirita en los concentrados evaluados en alrededor 1,3 y 1,6 veces la cantidad de calcopirita.

2.3.5.3. Óxido de manganeso (IV)

La pirolusita u óxido de manganeso (IV) es un mineral muy común en el mundo y es una de las principales menas de manganeso. Su fórmula química es MnO_2 y es de color gris metálico. La dureza en escala de Mohs es 6 - 6,5 y su densidad es $5,1 \text{ g/cm}^3$. Es comúnmente de origen sedimentario y generalmente se encuentra asociado a la limonita, hematita, cuarzo, manganita y otros minerales oxidados de hierro y manganeso.

Su efecto catalizador en la disolución de la calcopirita ha sido reportado por varios autores incluso en la disolución de otros sulfuros metálicos tales como la galena, esfalerita y pirita. En general, es aceptado que este efecto catalítico se debe a una interacción galvánica entre la pirolusita y estos sulfuros metálicos.

Nayak et al. (1999); Madhuchhanda et al. (2000) y Gantayat et al. (2000) en sus publicaciones demuestran tal fenómeno y las reacciones que lo representan son:



Debido a las diferencias entre los potenciales de reposo entre estas especies, se espera que formen un par galvánico. Estos potenciales pueden ser descritos por la ecuación de Nernst. En las ecuaciones 47 y 48 se encuentran los potenciales para $CuFeS_2$ y MnO_2 (Gantayat et al., 2000):

$$E_a = E_a^0 + 2,303 \frac{RT}{4F} \text{Log} [Cu^{2+}][Fe^{2+}] \quad (47)$$

$$E_c = E_c^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \text{Log} \left[\frac{[H^+]}{[Mn^{2+}]} \right] \quad (48)$$

Donde E_a^0 y E_c^0 son los potenciales de equilibrio estándar, R, T y F son la constante universal de los gases, temperatura y constante de Faraday respectivamente. Según estas ecuaciones se espera que el potencial de

reposo de la calcopirita sea independiente de la $[H^+]$, y el potencial de reposo del MnO_2 dependería de $[Mn^{2+}]$ y $[H^+]$, (Gantayat et al., 2000).

En las pruebas de polarización realizadas por Madhuchhanda et al. (2000) entre FeS_2 , $CuFeS_2$, ZnS , PbS y MnO_2 a temperatura ambiente, encontraron los valores de potenciales de reposo de estas especies y son presentados en la Tabla 3 (valores sin paréntesis en un medio de HCl y valores con paréntesis en un medio de H_2SO_4):

Tabla 3: Potenciales de reposo para algunas especies minerales (Tomado de Madhuchhanda et al. 2000).

<i>Mineral</i>	<i>E (V) (SCE)</i>
FeS_2	0,34 (0,33)
$CuFeS_2$	0,36 (0,38)
ZnS	0,19 (0,20)
PbS	0,08
MnO_2	0,95 (0,94)

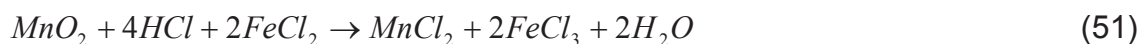
A partir de ella es posible concluir que el carácter noble de estas especies aumenta según $PbS - ZnS - FeS_2 - CuFeS_2 - MnO_2$. El mayor valor del potencial de la calcopirita con respecto a la pirita los autores lo relacionaron a la presencia de esta última como impureza en el electrodo de calcopirita, lo que llevó a que el potencial aumentara. Además, en las curvas de polarización obtenidas se observa un comportamiento más noble de la pirita con respecto a los otros sulfuros metálicos.

Gantayat et al. (2000) en sus estudios electroquímicos en un medio de ácido sulfúrico, observó que el valor de la corriente galvánica de la MnO_2 y $CuFeS_2$ es aproximadamente $2,40 \text{ mA/cm}^2$, siendo este valor casi 18 veces mayor que la corriente de corrosión de MnO_2 y más de 65 veces mayor que la $CuFeS_2$ lo cual indicaría que la interacción galvánica entre ambas especies

predomina sobre sus procesos individuales de corrosión. Sin embargo Madhuchhanda et al. (2000) mencionan que en este tipo de estudios existe una interacción galvánica ideal ya que tales tipos de contactos puede que no sean posibles en operaciones Hidrometalúrgicas como la lixiviación. La lixiviación involucra partículas sólidas en suspensión en un medio líquido por lo que sólo es posible que existan contactos momentáneos entre ambas especies. Estos contactos momentáneos dependerían de la razón sólido-líquido, agitación y la presencia de sólidos conductores como el grafito. Al aumentar la razón sólido - líquido se mejora el contacto galvánico entre dos especies y además la disminución de tamaño de partícula provee una gran área para el mismo. Además, en sus estudios de lixiviación con un medio de HCl observaron que se produjo Cl₂ gaseoso el cual disolvió a la calcopirita de acuerdo a la siguiente reacción:



Devi et al. (2000) concluyeron que la calcopirita en un medio de HCl en presencia de MnO₂ se disuelve a través de tres rutas: la acción cíclica del par Fe³⁺/Fe²⁺ o Cu²⁺/Cu⁺ (Ecuaciones 51 y 52), la interacción galvánica entre MnO₂ y CuFeS₂ (Ecuaciones 46 y 50) y la acción del gas cloro generado (Ecuación 49). Esta última es la ruta principal de disolución de la calcopirita en este sistema ya que la interacción galvánica en un sistema particulado no puede ser total debido a las razones ya mencionadas. Al igual que los autores anteriores ellos concluyeron que la interacción galvánica puede ser significativa a mayores concentraciones de sólidos.





Además mencionan que la presencia de pirita como impureza provocó la formación de otro par galvánico FeS₂-MnO₂ (Ecuaciones 53 y 54).



Xueyi (1995) estudió la lixiviación de nódulos marinos en presencia de calcopirita en un medio de HCl. Los nódulos marinos se encuentran principalmente en lo profundo de los océanos, excepto en el Ártico, los cuales contienen principalmente óxidos de manganeso y hierro hidratados, además de especies metálicas de valor como Cu, Ni, Co, Ca, Zn, Mo, etc. los cuales se encuentran presente en cantidades considerables. Debido a esto es que su procesamiento es atractivo y han sido investigados por mucho tiempo para su futura extracción. En este estudio se utilizó a la calcopirita como un reductor para la lixiviación en HCl de nódulos marinos logrando efectivamente la liberación de los metales mencionados y además la lixiviación de cobre a partir de la calcopirita. Havlik et al. (2005) utilizó a los nódulos marinos como un oxidante para la calcopirita en soluciones ácidas. El mecanismo de acción es el ya descrito por otros autores y se representa en las Ecuaciones (49) y (55). Además mencionan que bajas concentraciones de HCl la lixiviación no es efectiva y sobre 4 M no existe una diferencia significativa por lo que parece ser óptima a 4 M y a 20°C. El procesamiento de estas fases minerales se hace muy atractivo debido a que se recuperan especies de valor a partir de ambas y además la presencia de ellas tiene un efecto catalizador en su disolución la cual es lenta en ausencia de alguna de ellas.



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y MATERIALES

3.1. Materiales y reactivos

A continuación se describen los materiales y reactivos utilizados en las diferentes pruebas de lixiviación realizadas en este estudio.

3.1.1. Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico utilizado para las pruebas de lixiviación es de grado P.A, de marca Merck, pureza 95-97%, densidad 1,84 kg/L y peso molecular de 98,08 g/mol.

3.1.2. Cloruro de sodio

El cloruro de sodio utilizado en las pruebas de lixiviación en agitador termo calefaccionado y reactores instrumentados es grado P.A y de marca Merck con peso molecular de 58,44 g/mol.

El cloruro de sodio utilizado en pruebas de columnas proviene de la empresa SQM y su análisis químico se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4: Análisis químico de la sal utilizada en las pruebas en columnas.

<i>Componente</i>	<i>%</i>
K	1,10
Na	33,70
Mg	0,18
Ca	1,00
SO ₄	2,50
Li	0,04
Cl	54,00
H ₂ O	5,90

3.1.3. Sulfato de cobre (II) pentahidratado

El sulfato de cobre (II) pentahidratado utilizado en las pruebas de lixiviación es de grado P.A de marca Merck y con un peso molecular de 249,68 g/mol.

3.1.4. Calcopirita natural

Alrededor de 20 g aproximadamente de calcopirita natural fueron molidos en húmedo en un mortero y luego se utilizaron en pruebas de lixiviación en matraces agitados, en caracterización granulométrica y mineralógica.

La distribución granulométrica de la calcopirita natural se presenta en la Figura 8 y en el Anexo 1 es posible encontrar la tabla de valores. A partir de ellas observamos que el P_{80} de este material es 28,4 μm y el 90% está bajo 38 μm .

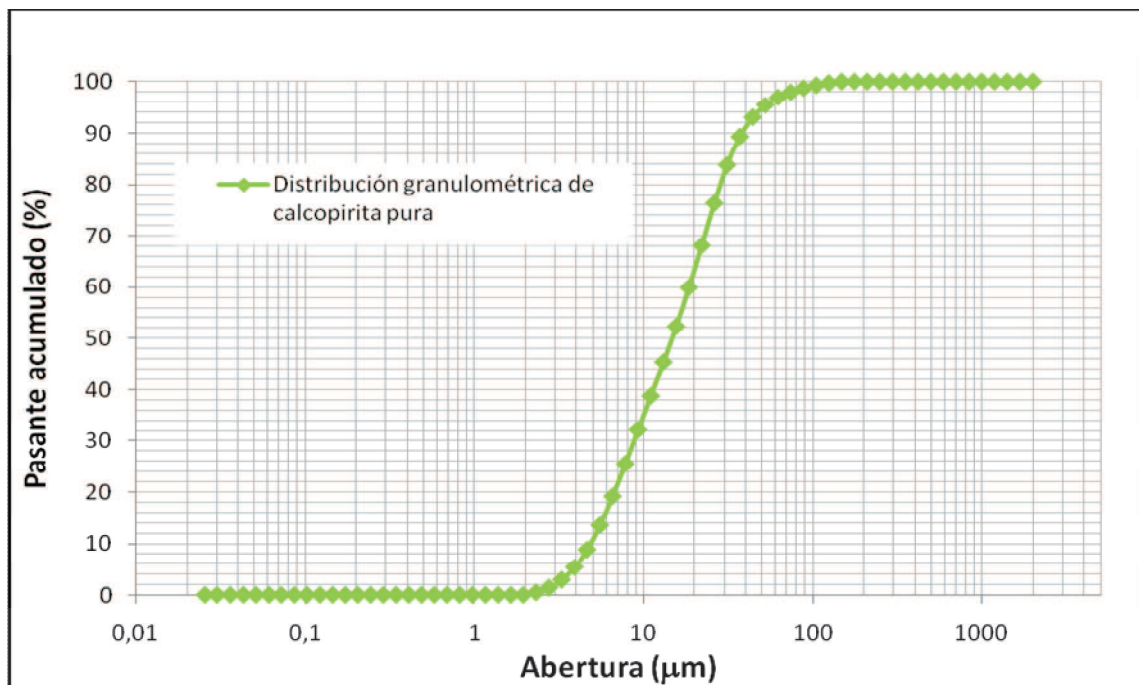


Figura 8: Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita natural.

En la Figura 9 se encuentra el análisis realizado en QEMSCAN para este material. A partir de ella se observa que el componente principal es calcopirita con un 85,39% seguida por un 10,41% de pirita. Existen sulfuros de cobre presentes en la muestra pero en baja proporción (2,39%).

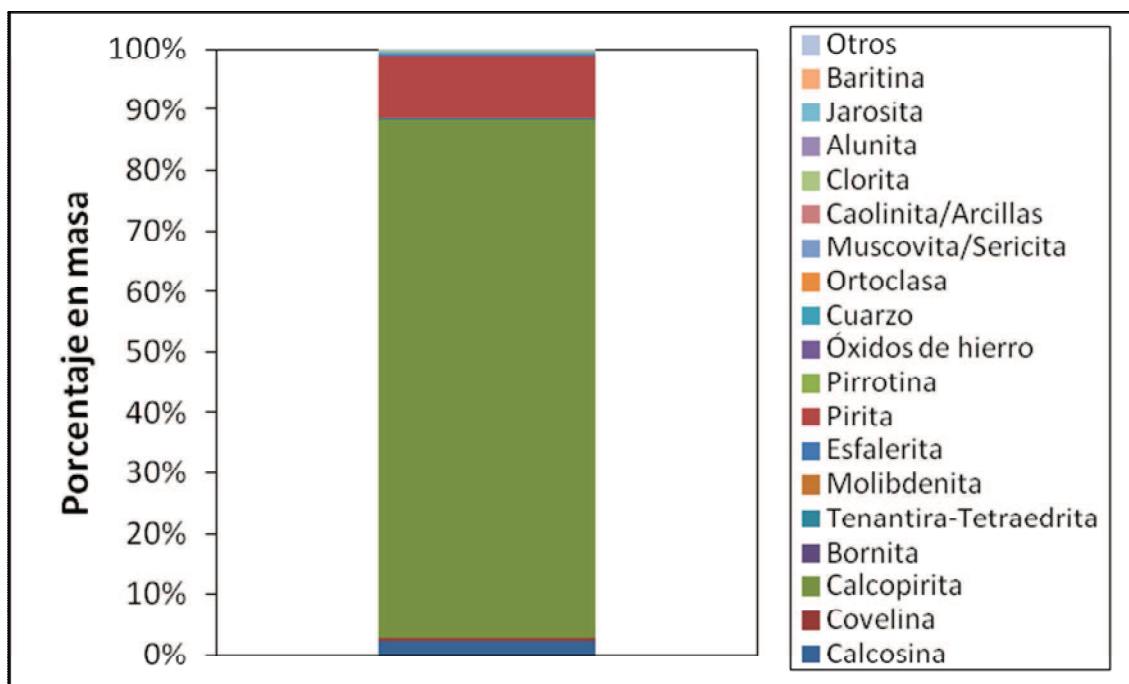


Figura 9: Análisis realizado en QEMSCAN para la muestra de calcopirita natural utilizada en pruebas de lixiviación.

En la Tabla 5 se observa que la muestra contiene 31,22% de cobre, 31,52% de hierro y 36,44% de azufre.

Tabla 5: Análisis químico de la muestra de calcopirita natural.

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en masa</i>
Fe	31,43
Cu	31,24
S	36,11

3.1.5. Concentrado de calcopirita

Alrededor de 20 kg de concentrado de calcopirita proveniente de Pinto Valley fueron divididos en bolsas de aproximadamente un kilo utilizando un cortador tipo carrusel. A partir de ellas se obtuvieron dos muestras de distinta granulometría para pruebas de lixiviación.

• *Primera muestra:* se tamizó a través de la 70 # Ty para eliminar residuos que puedan interferir en el estudio. El material obtenido -70 # Ty fue lavado con agua y luego con acetona con el objetivo de eliminar el reactivo de flotación utilizado para su concentración. A partir de él, se obtuvieron muestras para realizar análisis químico, mineralógico y granulométrico. El material restante fue utilizado en pruebas de lixiviación. Los resultados del análisis granulométrico se presentan en la Figura 10 y en el Anexo 2 se encuentran la tabla de valores. Estos resultados indican que el material tiene un P_{80} de $72,44 \mu\text{m}$ y el 50,22% se encuentra -400 # Ty ($-38 \mu\text{m}$).

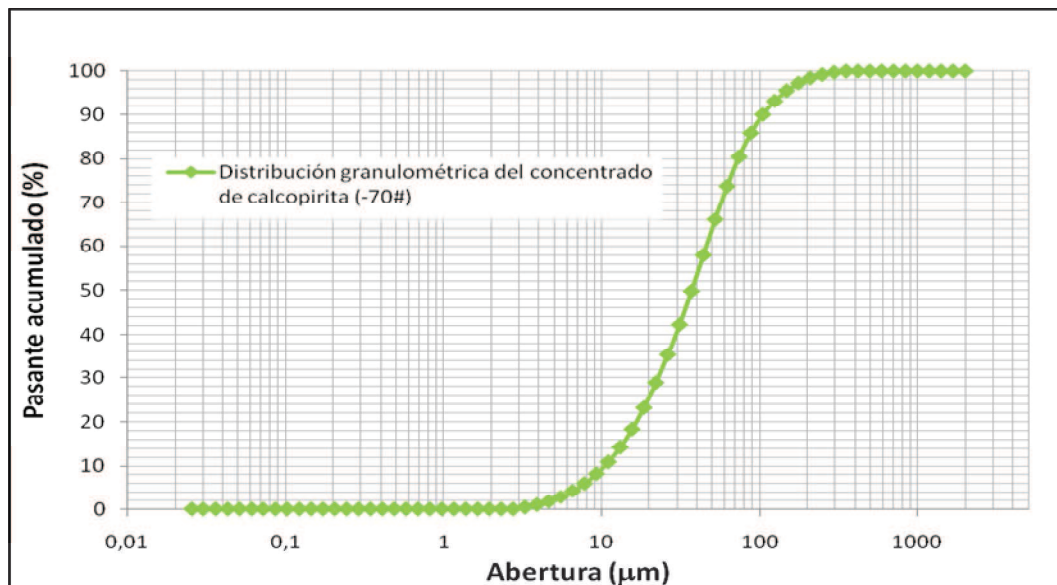


Figura 10: Curva de distribución granulométrica del concentrado de calcopirita (-70 # Ty).

Los resultados en la Tabla 6 muestran una comparación de los valores obtenidos en un análisis químico versus los de QEMSCAN para el concentrado de calcopirita 70 # Ty, ambos son similares y se puede decir que el concentrado de calcopirita contiene un 26,29 y 28,77% de Cu y Fe aproximadamente.

Tabla 6: Porcentaje de cobre y hierro presentes en el concentrado de calcopirita.

<i>Masa elemental (%)</i>	
Cu (QEMSCAN)	26,29
Cu (Químico)	26,62
Fe (QEMSCAN)	28,77
Fe (Químico)	27,90

En la Figura 11 se presentan las principales especies del concentrado, de las cuales se obtiene que la calcopirita se encuentra en un 72,98%; calcosina 4,10%; covelina 0,11%; minerales oxidados de cobre 0,08% y la pirita 10,10%. Con respecto a las especies de la ganga se puede observar que el cuarzo se encuentra en un 2,71% aproximadamente; feldespatos en 3,82%; muscovita/sericita en 1,55%.

- *Segunda muestra:* se tamizó a través de la malla 70 con el mismo objetivo anterior y luego fue deslamado en húmedo para obtener una granulometría entre -38 + 25 μm . Finalmente fue lavado con agua y acetona antes de realizar las pruebas de lixiviación. Se envió parte de esta muestra a análisis químico por cobre y hierro y los resultados fueron: 28,21% Cu_{Total} ; 0,06% $\text{Cu}_{\text{soluble}}$ y 28,9% de Fe_{Total} .

En la Tabla 7 se encuentra el análisis químico realizado a esta muestra.. A partir de ella observamos que existe un mayor porcentaje de cobre dentro de esa fracción. Cabe mencionar que a esta muestra no se realizó un análisis en QEMSCAN

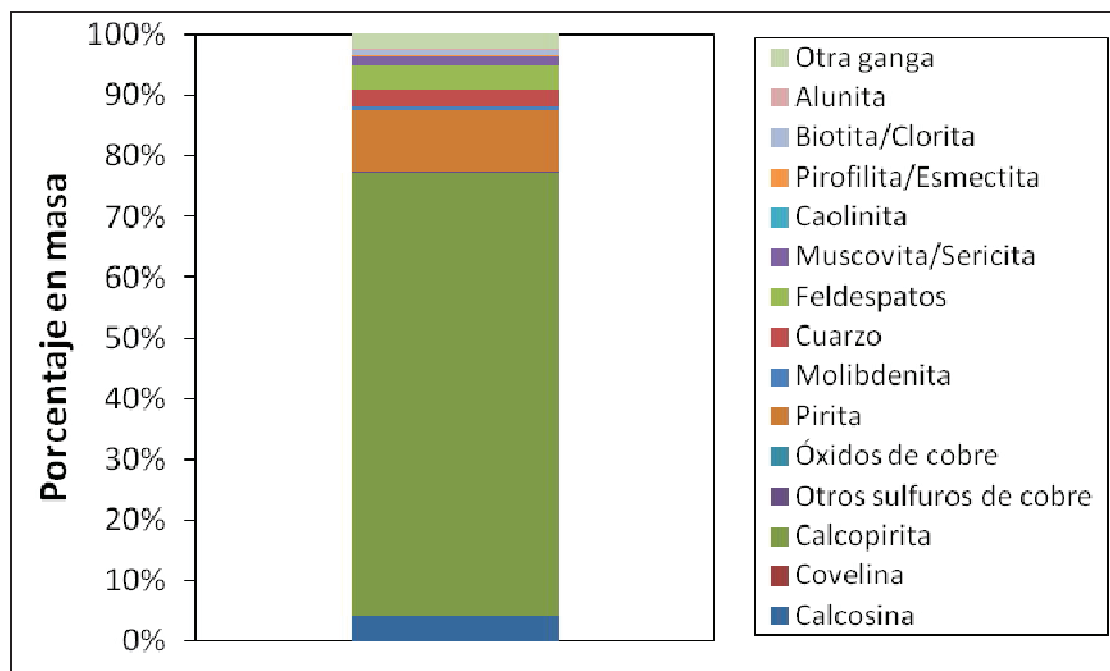


Figura 11: Análisis realizado en QEMSCAN para el concentrado de calcopirita (-70# Ty) utilizado en pruebas de lixiviación.

Tabla 7: Análisis químico realizado a la segunda muestra de concentrado de calcopirita (-38+25µm).

<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje másico</i>
Cu _T	28,21
Cu _S	0,06
Fe _T	28,9

3.1.6. Concentrado de calcosina

El concentrado de calcosina utilizado en una de las pruebas de lixiviación realizadas en el presente trabajo de investigación posee la composición mineralógica y química presentada en la Tabla 8. A partir de ella observamos que el principal componente mineralógico es la calcosina con un 38,6% y la piritita con un 39,6%. Además existe calcopirita en un 8,9%.

El análisis granulométrico realizado para este concentrado se encuentra en la Figura 12, donde se compara con la distribución granulométrica del concentrado de calcopirita. Ambas son bastante similares con P_{80} de $81,93 \mu\text{m}$ y $72,44 \mu\text{m}$ (concentrado de calcosina y calcopirita respectivamente).

Tabla 8: Composición mineralógica y química del concentrado de calcosina.

<i>Especie</i>	<i>Composición</i>
<i>Calcosina</i>	38,6
<i>Covelina</i>	2,7
<i>Calcopirita</i>	8,9
<i>Pirita</i>	39,6
<i>Azufre</i>	31,8
<i>Hierro</i>	21,2
<i>Cobre</i>	31,8

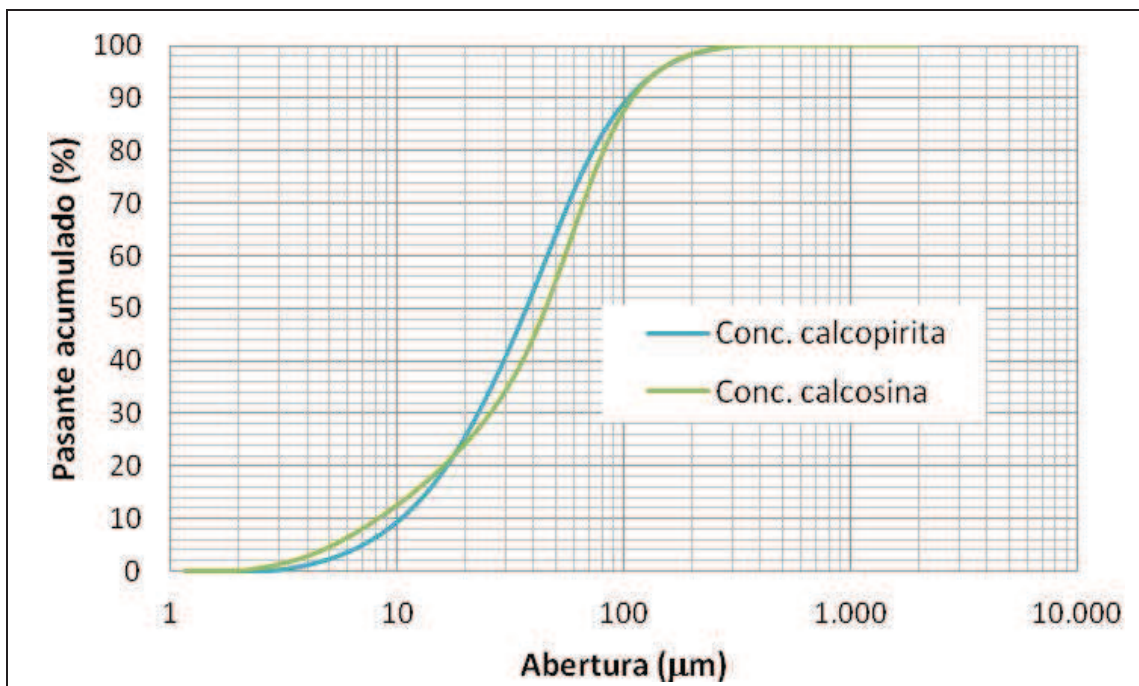


Figura 12: Comparación de la distribución granulométrica de los concentrados de calcosina y calcopirita.

3.1.7. Mineral de calcopirita

Alrededor de 90 kg del mineral de calcopirita proveniente de Pinto Valley fueron divididos utilizando cortador Riffle para pruebas de lixiviación en columnas, análisis mineralógico y granulométrico.

El análisis granulométrico se encuentra en la Figura 13. A partir de ella se obtiene que el 81,97% se encuentra bajo la malla ½.

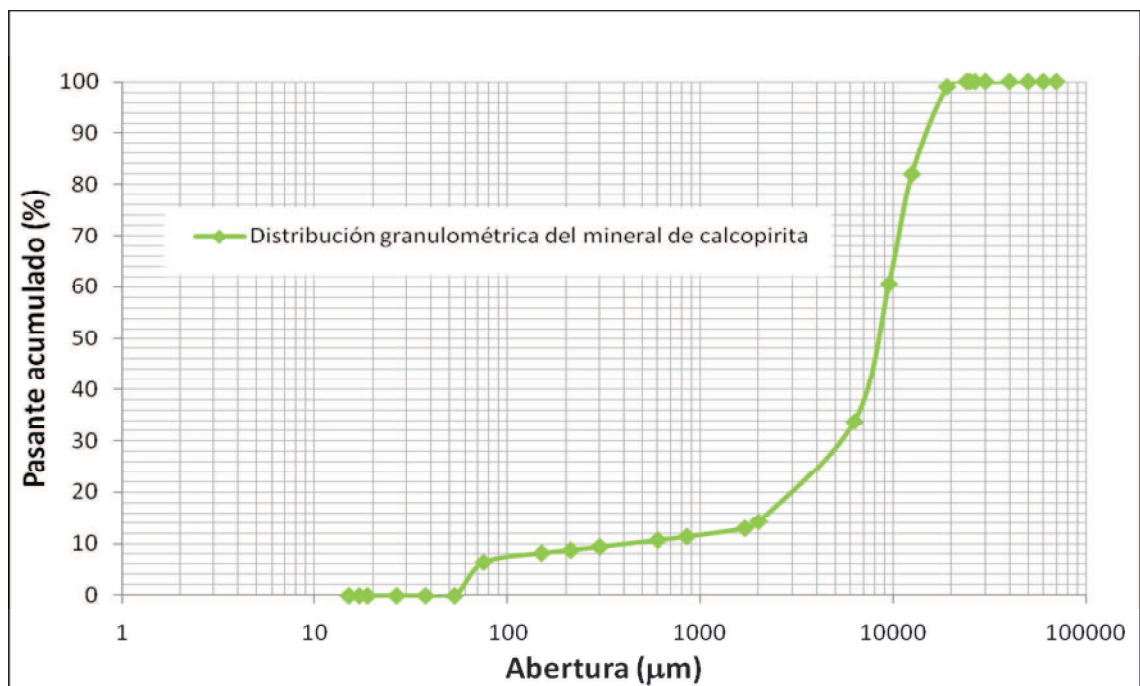


Figura 13: Curva de distribución granulométrica del mineral de calcopirita.

El análisis mineralógico del mineral de calcopirita es presentado en la Figura 14 y Figura 15. De ellas se puede observar que los minerales de ganga mayoritarios son cuarzo y feldespatos. En menor proporción se encuentran la muscovita, biotita y caolinita. La calcopirita se encuentra en porcentajes

menores al 5% del total de mineral. Con respecto a la cantidad de cobre total (0,38%) presente en la muestra, la mayor cantidad proviene de la calcopirita (90,9%) y la menor a la calcosina, covelina y óxidos de cobre. La pirita se encuentra en baja proporción, con 0,94% en peso del porcentaje total del mineral.

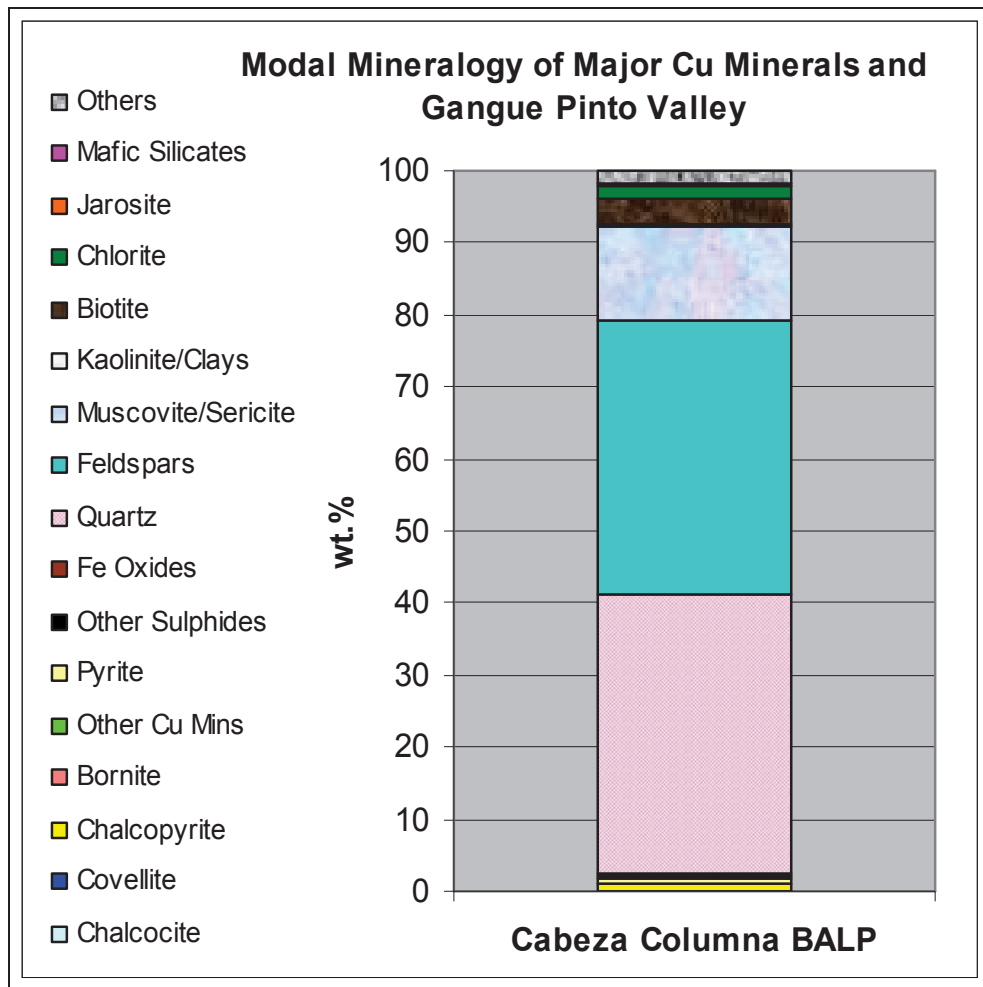


Figura 14: Minerales de cobre y ganga del mineral de calcopirita.

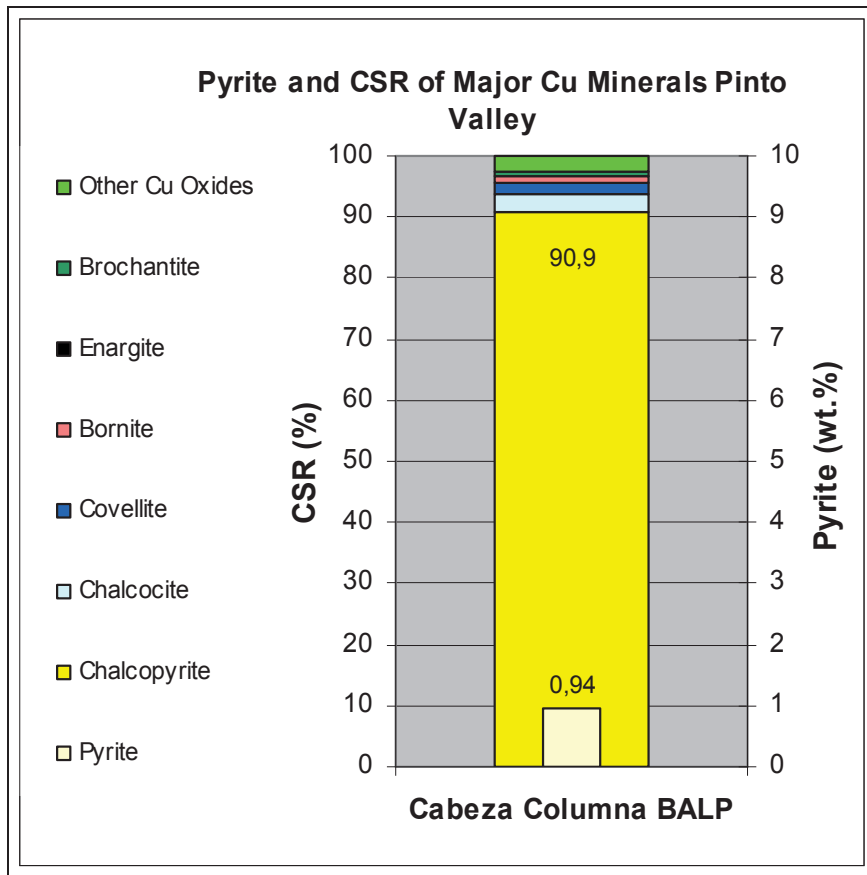


Figura 15: Minerales de cobre presentes en el mineral de calcopirita.

3.1.8. Pirita

La pirita utilizada es de origen natural y proviene de la mina Navajún en España. Esta localidad es conocida mundialmente por las minas de este mineral. (Ver Figura 16).

Aproximadamente 1,2 kg de pirita fueron reducidas de tamaño en chancador mandíbula (primario) y de conos (secundario y terciario) y luego se pulverizaron.

El análisis mineralógico de pirita se encuentra en la Figura 17. Se observa que el principal componente es este mineral con un 98,84%.



Figura 16: Cristales de pirita utilizados en las pruebas de lixiviación.

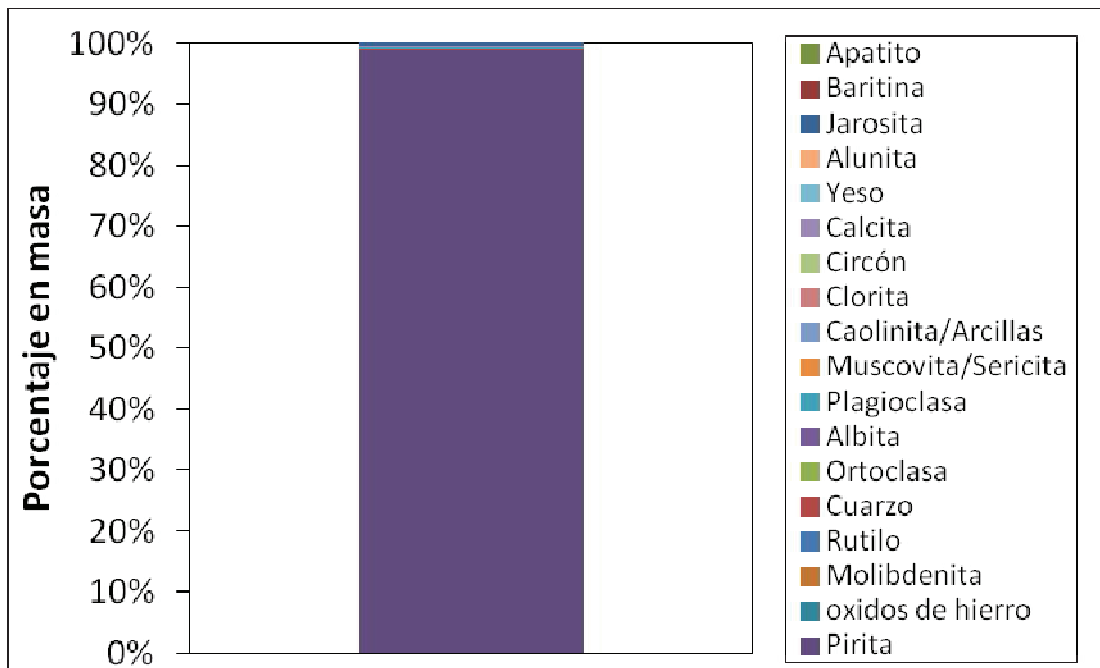


Figura 17: Análisis de QEMSCAN para la pirita natural utilizada en pruebas de lixiviación.

La distribución granulométrica de la muestra se encuentra en la Figura 18 y en el Anexo 4 la tabla de este análisis. La granulometría de la pirita utilizada en las pruebas de lixiviación es: 95,95% < 25 μm y P_{80} 13,8 μm .

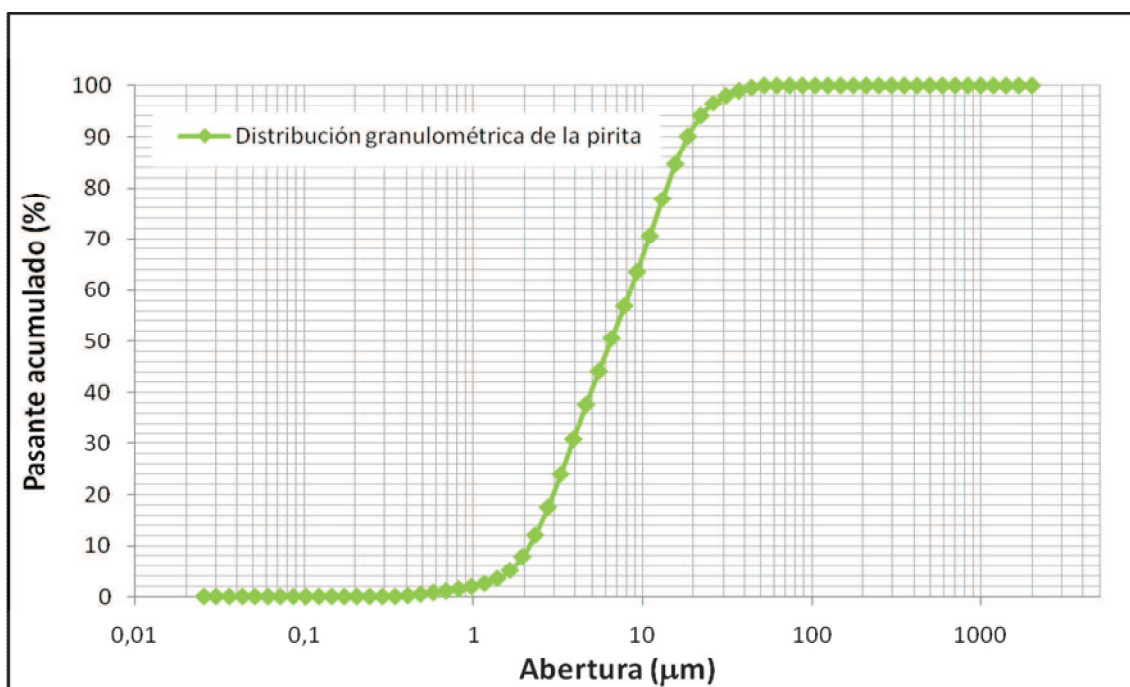


Figura 18: Análisis granulométrico de la pirita utilizada en pruebas de lixiviación.

3.1.9. Iones de plata

La plata utilizada en las pruebas de lixiviación es un estándar para AAS de la marca Sigma-Aldrich y de 1000 mg/L en Ag^+ en 2% de ácido nítrico.

3.1.10. Óxido de manganeso (IV)

El óxido de manganeso (IV) utilizado es sintético y de la marca Sigma-Aldrich y 60 - 230 mallas > 99%. Su pureza es 99,98%.

3.2. Análisis

Los análisis mineralógicos y granulométricos se realizaron utilizando las siguientes técnicas:

3.2.1. QEMSCAN

QEMSCAN es un método instrumental de carácter semi-cuantitativo que se basa en la identificación de fases/minerales a través de la combinación de señales entregadas por electrones retrodispersados y/o energía dispersiva de rayos X, debido a la interacción de la muestra con un haz de electrones (obtenido desde apuntes del curso de mineralogía avanzada dictada para alumnos de Magister en ciencias de la ingeniería con mención en procesos metalúrgicos). Las señales captadas punto a punto sobre una malla de muestreo en el mineral a través de los detectores, son convertidas a partir de un software en mapas o imágenes coloreadas de fases, permitiéndonos un mejor reconocimiento de las especies en comparación a las imágenes creadas a partir de electrones retrodispersados.

QEMSCAN identifica composición elemental a través de los espectros obtenidos por la energía de rayos X. Luego, a partir de una SIP (Protocolo de identificación de especies) son asociados a especies minerales y de acuerdo a los peaks presentes en los espectros, estos son cuantificados (Ver Figura 19).

Posee 4 diferentes métodos de análisis (BMA, PMA, SMS y TMS), los cuales se basan en mediciones a nivel de píxeles y que pueden llegar a entregar datos de tamaño de partícula, forma, identificación de fase, abundancia, asociación de las fases y liberación.

QEMSCAN es un instrumento poderoso para la industria minera, ya que a partir de ella es posible lograr un análisis detallado del proceso permitiéndonos proponer soluciones a los problemas enfrentados en plantas. Además es una excelente herramienta para la Geometalurgia.

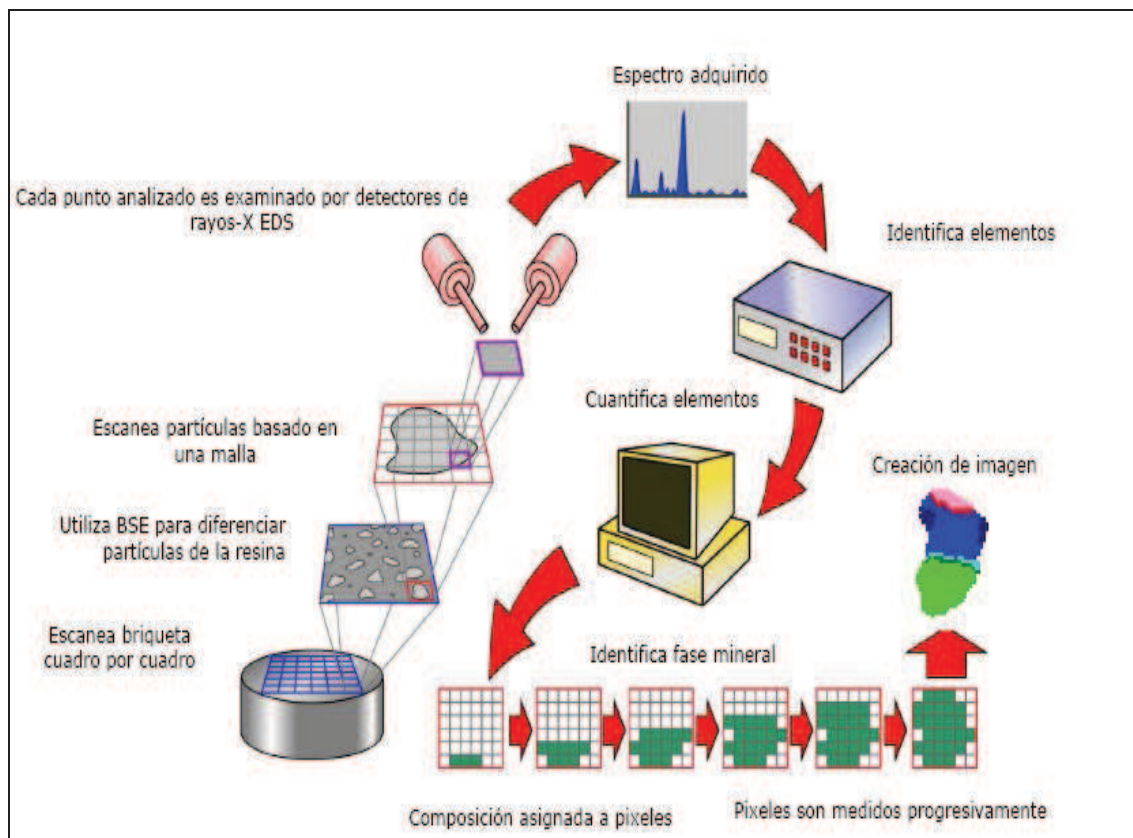


Figura 19: Colección de información en QEMSCAN. (Tomado desde apuntes del curso de mineralogía avanzada dictada para alumnos de Magister en ciencias de la ingeniería con mención en procesos metalúrgicos).

Una de sus desventajas, a parte de los costos asociados, es el estricto requerimiento de una adecuada preparación de muestra y además la ineficiencia al momento de reconocer especies minerales de composición similar como son el ejemplo de la tenantita – tetraedrita y enargita, ya que no identifica de acuerdo a estructura cristalina sino según composición elemental.

Los análisis mineralógicos realizados en el presente estudio de investigación fueron realizados por el Centro Mineralógico de Antofagasta perteneciente a BHP Billiton ubicado en las dependencias de la Universidad Católica del Norte mediante la utilización de QEMSCAN.

3.2.2. Microtrac

El Microtrac es conocido y utilizado a partir de los años 70 y se basa en un análisis del patrón de dispersión generado al interactuar la luz (laser) con la muestra. Este patrón de dispersión está formado por la intensidad de la luz como función del ángulo de dispersión. Para poder calcular la distribución de tamaño, el patrón de dispersión es transformado en un número de funciones individuales pero aditivas, una por cada clasificación de tamaño y la amplitud relativa de cada patrón se usa para medir el volumen relativo de partículas esféricas de ese tamaño. Esta descomposición está basada en las teorías de dispersión de la luz de Fraunhofer o de Mie (Comunicación verbal Matus, 2010).

Es una herramienta que permite obtener resultados de distribución de tamaños de partícula en corto tiempo y con buena confiabilidad. Como el principio de medición se basa en principios ópticos, como la refracción de luz, el valor de las propiedades ópticas de los materiales se debe definir muy claramente (índice de refracción). Como en toda técnica de caracterización, la representatividad de los resultados depende directamente de la calidad del muestreo.

La compañía Microtrac, cuenta con una serie de equipos destinados al análisis del tamaño de partículas en el cual se encuentra el dispositivo que lleva su nombre (ver Figura 20).

Los análisis granulométricos realizados en el presente estudio de investigación para las pruebas en reactores instrumentados y matraces agitados fueron hechos utilizando esta técnica. El equipo pertenece a CICITEM (Centro de Investigación Científico Tecnológico para la Minería) y se encuentra en las dependencias de la Universidad Católica del Norte en el Laboratorio de Metalurgia quienes nos permitieron su utilización. Al contrario, la caracterización

granulométrica de las pruebas en columnas fueron realizados a través de un harnero tamaño laboratorio y rotap.

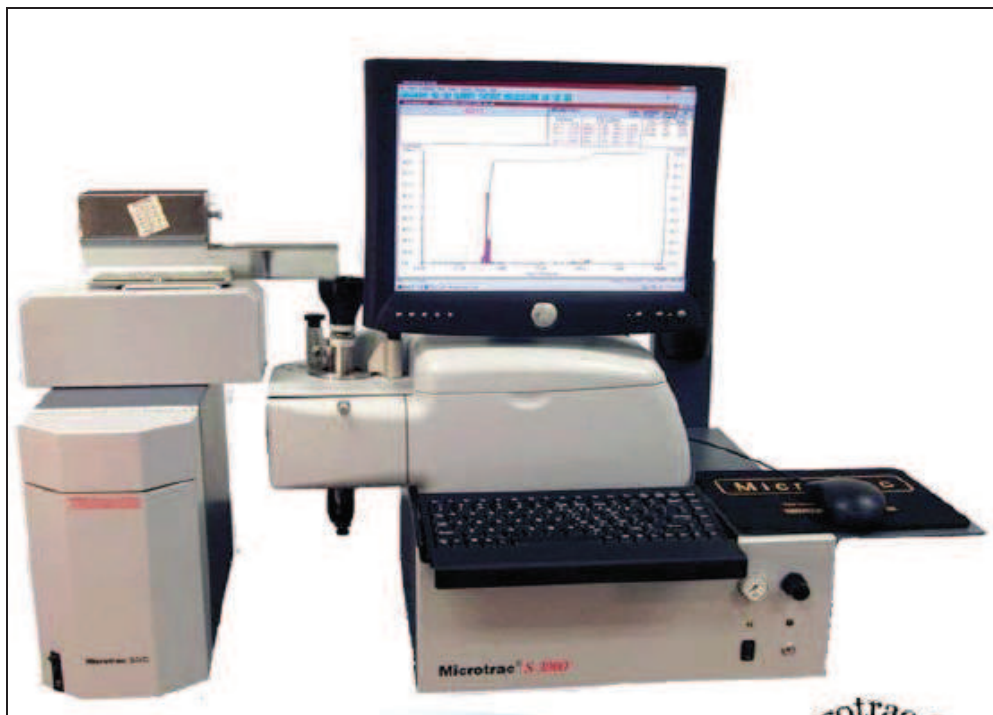


Figura 20: Modelo de Microtrac S3500. (Matus, 2010)

3.3. Métodos experimentales

A continuación se describen las pruebas de lixiviación realizadas con calcopirita natural, concentrado de calcopirita y mineral de calcopirita.

3.3.1. Lixiviación en agitador termo calefaccionado

Las pruebas descritas a continuación se realizaron en matraces Erlenmeyer de 250 mL en un agitador termo calefaccionado (Ver Figura 21 y Figura 22).



Figura 21: Equipo utilizado para pruebas en matraces agitados.



Figura 22: Vista desde adentro del agitador termo calefaccionado.

Se realizaron pruebas en matraces agitados de 250 mL a 50°C, 140 rpm con calcopirita natural y con un tiempo de duración de 40 días aproximadamente. Las soluciones de lixiviación contenían un volumen de 100 mL, 50 g/L de Cl⁻, 0,2 M de H₂SO₄ y 0,5 g/L de Cu²⁺, todas fueron preparadas utilizando agua destilada. La masa de calcopirita adicionada fue 1,11 g. Se varió el tipo de aditivo y sus concentraciones. En la Tabla 9 se presenta el detalle de cada una de ellas.

Las soluciones de lixiviación fueron adicionadas en los matraces y estos fueron colocados dentro del agitador. Una vez alcanzada la temperatura deseada se midió pH y potencial de las soluciones. Luego se procedió a agregar la muestra de calcopirita dejándolo un periodo aproximadamente de una hora para finalmente volver a medir pH y potencial de la solución.

Todas las pruebas en matraces agitados se cubrieron con algodón para disminuir las pérdidas por evaporación y permitir el acceso de oxígeno a la solución. Además, se adicionó agua destilada para mantener el volumen inicial de pulpa. Se tomaron muestras líquidas y se enviaron a análisis químico (previamente filtradas) por Cu_{total}, Fe_{total} y Mn o Ag según corresponda, reponiendo siempre una solución de igual volumen a la retirada y de la misma concentración a la solución inicial.

Se realizaron mediciones de pH, potencial de las soluciones (Ag/AgCl) para todas las pruebas realizadas. Cabe mencionar que todos los potenciales fueron convertidos a la escala estándar de hidrógeno (SHE).

Tabla 9: Detalle de las pruebas con aditivos realizadas en matraces agitados.

Prueba	CPy:Py	CPy:MnO ₂	Ag ⁺ (ppm)	Cl ⁻ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (M)
1	0	0	0	50	0,5	0,2
2	1:1	0	0	50	0,5	0,2
3	1:3	0	0	50	0,5	0,2
4	1:5	0	0	50	0,5	0,2
5	0	1:1	0	50	0,5	0,2
6	0	1:3	0	50	0,5	0,2
7	0	1:5	0	50	0,5	0,2
8	1:5	1:5	0	50	0,5	0,2
9	0	0	1	50	0,5	0,2
10	0	0	2	50	0,5	0,2
11	0	0	5	50	0,5	0,2
12	1:5	0	5	50	0,5	0,2
13	0	5 g/L Mn	0	50	0,5	0,2
14	1:5	0	2	0	0	0,2

3.3.2. Lixiviación en reactores instrumentados

Se realizaron 23 pruebas en reactores instrumentados y cuyas condiciones de trabajo se encuentran en la Tabla 10. Los reactores son cilíndricos y de vidrio de un volumen de 1000 mL y se cubre con una tapa multipuerto de PVC en el que está montado un motor con un agitador de titanio y además es posible controlar la temperatura en el reactor (Ver Figura 23).

Los procedimientos para el inicio y durante el transcurso de las pruebas fueron idénticos a los mencionados en las pruebas en matraces agitados.

Las muestras fueron enviadas para analizar por Cu_{total}, Fe_{total}, Ag o Mn según corresponda (muestras previamente filtradas).

Se intentó disminuir el potencial de la solución utilizando dos métodos los cuales no fueron aplicados a todas las pruebas.

- Mediante la adición de viruta de hierro.
- Mediante la inyección de N_2 gaseoso.

Cabe mencionar que nunca se logró controlar de forma satisfactoria el potencial de solución dentro de la ventana deseada utilizando estos métodos.

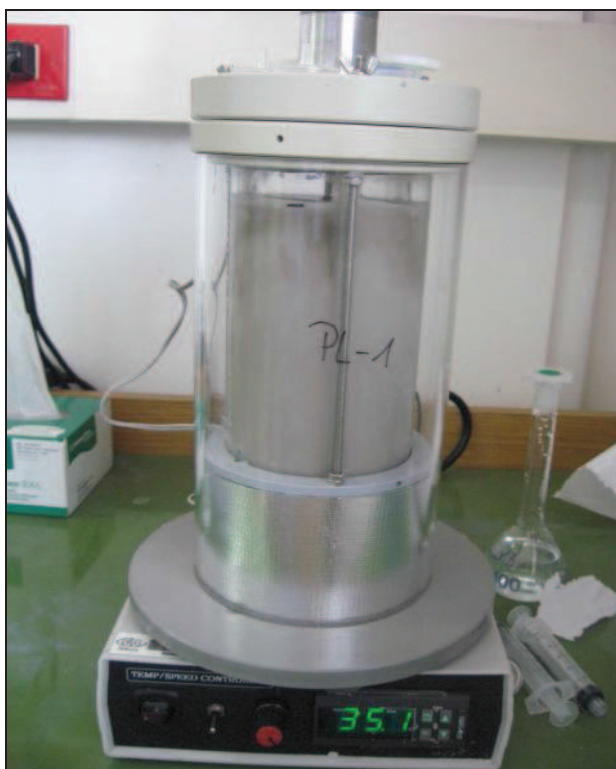


Figura 23: Reactor instrumentado para pruebas de lixiviación.

Tabla 10: Resumen de pruebas realizadas en reactores instrumentados.

<i>Pruebas</i>	<i>Material</i>	<i>Masa (g)</i>	<i>V_s (mL)</i>	<i>H₂SO₄ (M)</i>	<i>Cu²⁺ (g/L)</i>	<i>Cl⁻ (g/L)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>CPy:Py</i>	<i>Ag⁺ (ppm)</i>	<i>Mn (g/L)</i>
1	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	20,0	900	0,2	0,5	10	35	0	0	0
2	Conc. Calcosina (P ₈₀ 81,93 μm)	20,0	900	0,2	0,5	10	35	0	0	0
3	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	3,6	0
4	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	36	0
5	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	126	0
6	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	0	0,5
7	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	0	2,5
8	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	0	5
9	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	0	0
10	Conc. P.V (P ₈₀ 72,44 μm)	13,7	900	0,2	0	0	50	0	0	0
11	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	10	50	0	0	0
12	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	30	50	0	0	0
13	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	0	0	0
14	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0	50	50	0	0	0
15	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	1:1	0	0
16	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	1:3	0	0
17	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	1:5	0	0
18	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	35	0	0	0
19	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	75	0	0	0
20	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	90	0	0	0
21	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	pH>2	0,5	50	50	0	0	0
22	Conc. P.V (-38+25μm)	13,7	900	0,2	0,5	50	50	1:1	5	0
23	Pirita	50	900	0,2	0,5	50	50	0	0	0

3.3.3. Lixiviación en reactor agitado magnéticamente

Se realizó una prueba en un reactor agitado magnéticamente (ver Figura 24). El material utilizado es concentrado de calcopirita ($-38+25 \mu\text{m}$) con una masa de 13.7 g en 900 mL de solución que contiene 50 g/L de Cl^- , 0.5 g/L de Cu^{2+} y 0.2 M de H_2SO_4 . El procedimiento utilizado es el mismo al descrito para las pruebas en reactores instrumentado. Esta prueba se realizó con el objetivo de obtener una comparación del tipo de agitación en la disolución de la calcopirita.



Figura 24: Prueba realizada en agitador magnético.

3.3.4. Lixiviación en columnas

Las pruebas en columnas se realizaron utilizando mineral de calcopirita proveniente de Pinto Valley. Estas pruebas se realizaron en columnas de acrílico transparentes de 115 mm de diámetro exterior por 40 cm de altura, con fondo roscado a ¼" NPT y doble fondo permeable. Las columnas fueron cubiertas con papel aluminio y enrolladas con una manguera negra (tipo serpentín) con el fin de aumentar la temperatura dentro de ellas (ver Figura 25). Se cubrieron con papel arrugado para aislar el serpentín y finalmente se envolvieron con un panel reflectante para autos (Ver Figura 26).



Figura 25: Sistema de calentamiento de las columnas.

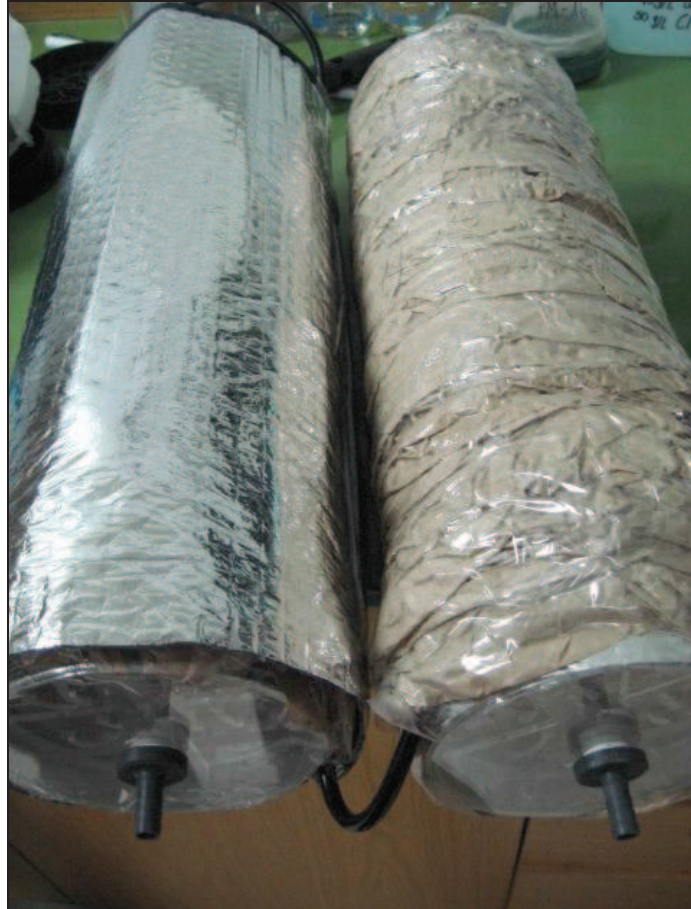


Figura 26: Sistema de aislamiento de columnas.

El serpentín fue conectado al agitador termocalefaccionado formando un circuito cerrado. Al succionar el agua caliente del baño y recorrer por las columnas, estas aumentan su temperatura. Además, los bidones de recepción de solución de riego fueron ubicados dentro del agitador para aumentar también la temperatura (Figura 27).



Figura 27: Sistema de riego y calentamiento de columnas de lixiviación.

El riego se realizó a través de bombas mediante un gotero de micro-riego como el presentado en la Figura 28. Se colocó un pedazo de arpillera sobre la superficie del mineral dentro de la columna con el fin de distribuir de forma homogénea el riego.

Se realizaron pruebas preliminares de humedad con 500 g de material idéntico al que se utilizó en las pruebas en columnas, para decidir la cantidad de agua a agregar en el aglomerado. Las condiciones utilizadas se presentan en la Tabla 11. El tiempo de reposo fueron 4 días.



Figura 28: Gotero utilizado para riego en columnas de lixiviación.

Tabla 11: Condiciones utilizadas para pruebas de humedad.

Prueba	%H	Cl ⁻ (g/L)	H ₂ SO ₄ (Kg ácido/tonelada Mx)
1	8	50	20
	10	50	20
2	8	50	20
	10	50	20
3	8	90	20
	10	90	20
4	8	50	pH=2,5
	10	50	pH=2,5
5	8	50	20
	10	50	20

Una vez obtenida esta información se procedió a realizar las pruebas en columnas. Estas pruebas fueron realizadas todas bajo una tasa de riego de 1,6 mL/min o 10 L/m²h, tiempo de reposo de la aglomeración igual a 4 días y con una masa de mineral total de 4 kg aproximadamente. Las pruebas 2 y 3 (Tabla 12) contenían una relación másica de 5:1 de mineral de calcopirita y concentrado de calcopirita.

Las condiciones utilizadas se encuentran en la Tabla 12. Además, las soluciones obtenidas de PLS fueron recirculadas.

Tabla 12: Condiciones utilizadas en pruebas en columnas.

Prueba	Material	Masa de Mx en la columna (g)	Aglomerado			Solución de riego		
			Cl ⁻ (g/L)	H ₂ SO ₄ (Kg ácido/tonelada mx)	%H	Cl ⁻ (g/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ₂ SO ₄ (M)
1	Mx	3818,5	50	20	2	50	0,5	0,2
2	Mx+Conc.	3632,7	50	20	5	50	0,5	0,2
3	Mx+Conc.	3520,5	90	20	5	90	0,5	0,2
4	Mx	4104,2	50	pH = 2,5	3	50	0,5	pH = 2,5
5	Óxidos	3772,3	50	20	2	50	0,5	0,2
6	Mx (T° ambiente)	4000,0	50	20	2	50	0,5	0,2

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Disolución de sulfuros de cobre

En la Figura 29 se presenta la disolución de dos concentrados de cobre, el primero contiene principalmente calcosina y el segundo calcopirita. A partir de ella podemos observar que en las mismas condiciones la cinética de disolución del concentrado de calcosina es más rápida en comparación a la obtenida para el concentrado de calcopirita, tal como se esperaba. Esta situación está en acuerdo con lo presentado por Velásquez et al. (2010b) quienes reportaron que la calcosina lixivía más rápido seguida por la covelina y bornita, y la calcopirita es la más lenta.

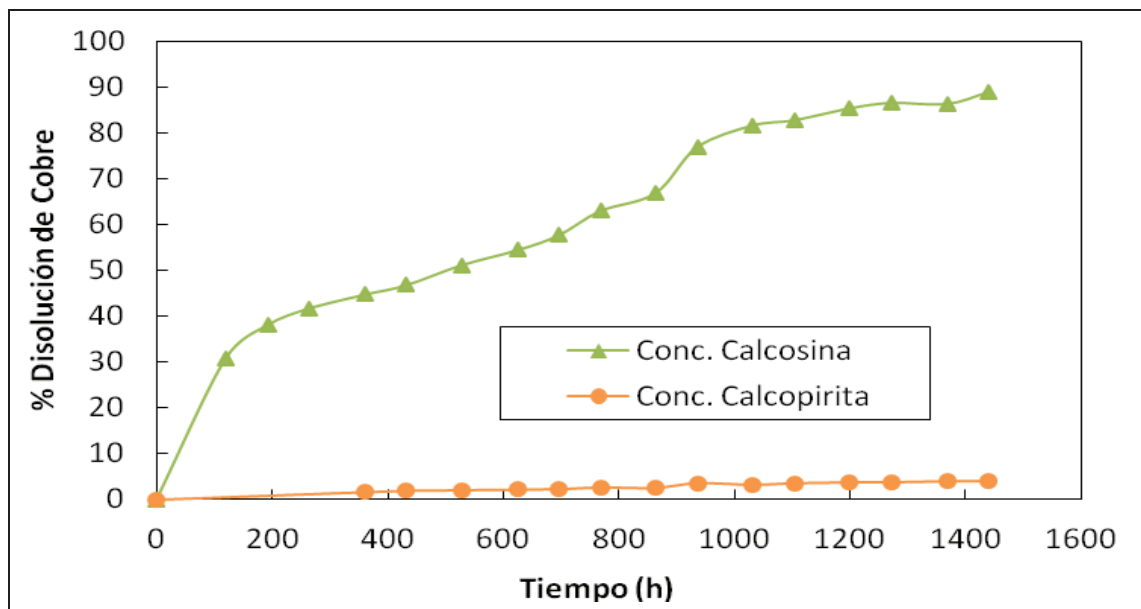


Figura 29: Lixiviación de concentrados de calcosina (P_{80} 81,93 μm) y calcopirita (P_{80} 72,44 μm) en reactores agitados a 35°C, 10 g/L de Cl^- ; 0,2 M de H_2SO_4 y 0,5 g/L de Cu^{2+} .

4.2. Evaluación de parámetros en la cinética de disolución de la calcopirita

A continuación se presenta el efecto de distintas variables en la cinética de disolución de la calcopirita.

4.2.1. Efecto de los iones cloruro en la cinética de disolución de la calcopirita.

En la Figura 30 se observa que la presencia de los iones cloruros posee un efecto positivo en la cinética de disolución del concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm). La disolución de cobre aumenta desde 3,33% sin iones cloruros a 9,71% en presencia de estos, en 384 horas. Esta situación está en acuerdo con lo reportado por varios investigadores (Carneiro y Leão, 2007; Lu et al., 2000a, 2000b y Dutrizac, 1990), quienes aseguran que las velocidades de disolución de la calcopirita son mayores en soluciones que contienen iones cloruro que en soluciones sulfatadas.

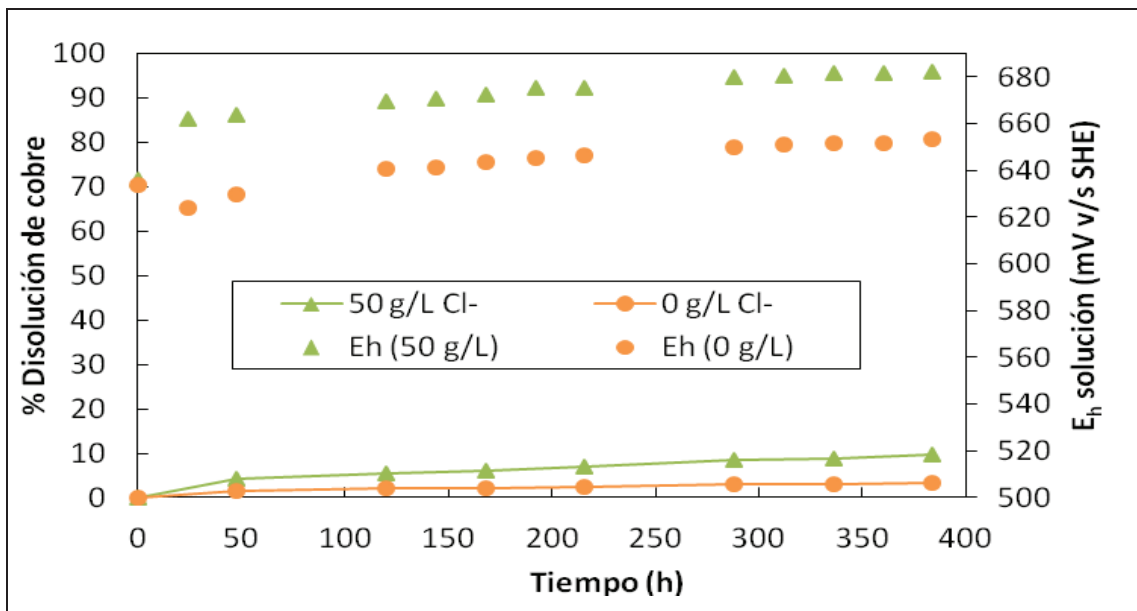


Figura 30: Disolución de cobre en reactores instrumentados a partir de un concentrado que contiene principalmente calcopirita (P_{80} 72,44 μm), en presencia y ausencia de iones cloruro. Condiciones utilizadas: 50°C, 0,2 M de H_2SO_4 con y sin iones cloruros.

Con respecto al efecto de la concentración de los iones cloruros, en la Figura 31 se observa que no existe un aumento significativo en la disolución de cobre bajo las concentraciones evaluadas, esto está de acuerdo con lo reportado por otros autores (Lu et al., 2000b, Carneiro y Leão, 2007, Velásquez et al, 2010b).

Las bajas disoluciones obtenidas probablemente se deben a los altos E_h alcanzados (>640 mV (SHE)). Varios autores son los que han reportado la dependencia de la disolución de la calcopirita con el potencial (Velásquez et al., 2010a y c; Córdoba et al., 2008b; Hiroyoshi et al., 2000, 2001) y coinciden en que el aumento del E_h provoca una disminución de la velocidad debido a la pasivación del mineral, sin embargo esto sólo se puede comprobar mediante estudios mineralógicos de los cuales se hablará más adelante.

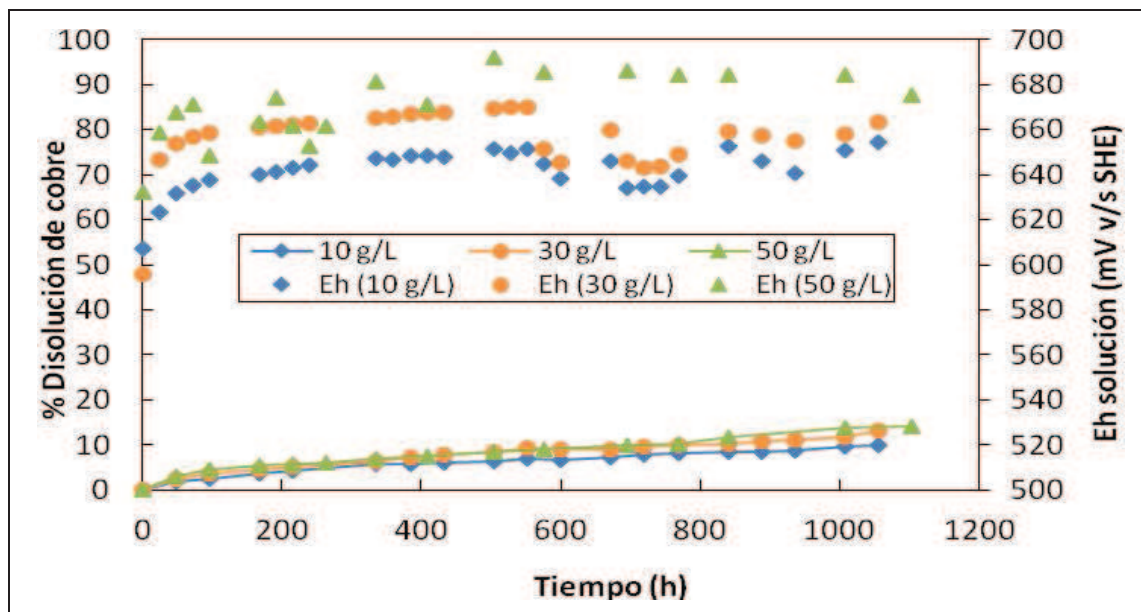


Figura 31: Efecto de la concentración de iones cloruro en la cinética de disolución de un concentrado de calcopirita. Condiciones utilizadas: concentrado calcopirita (-38+25 μm) en reactor instrumentado, 50°C; 0,5 g/L Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4

4.2.2. Efecto de la presencia de iones cúpricos iniciales

En la Figura 32 se presenta el efecto que posee la presencia inicial de iones cúpricos en la disolución de cobre desde un concentrado que contiene principalmente calcopirita. Al contrario de lo reportado por Velásquez et al. (2010b), quienes aseguran que es necesaria la presencia de iones cúpricos sobre 0,1 g/L para poder alcanzar cinéticas aceptables, se observa que no existe diferencia entre las pruebas que contienen inicialmente iones cúpricos con la que no los contienen (14,06% y 13,82% respectivamente), por lo que su presencia inicial no es relevante bajo las condiciones estudiadas.

Al igual que el caso anterior, las bajas disoluciones alcanzadas para estas pruebas probablemente se deben a los altos potenciales de solución, (>640 mV (SHE)).

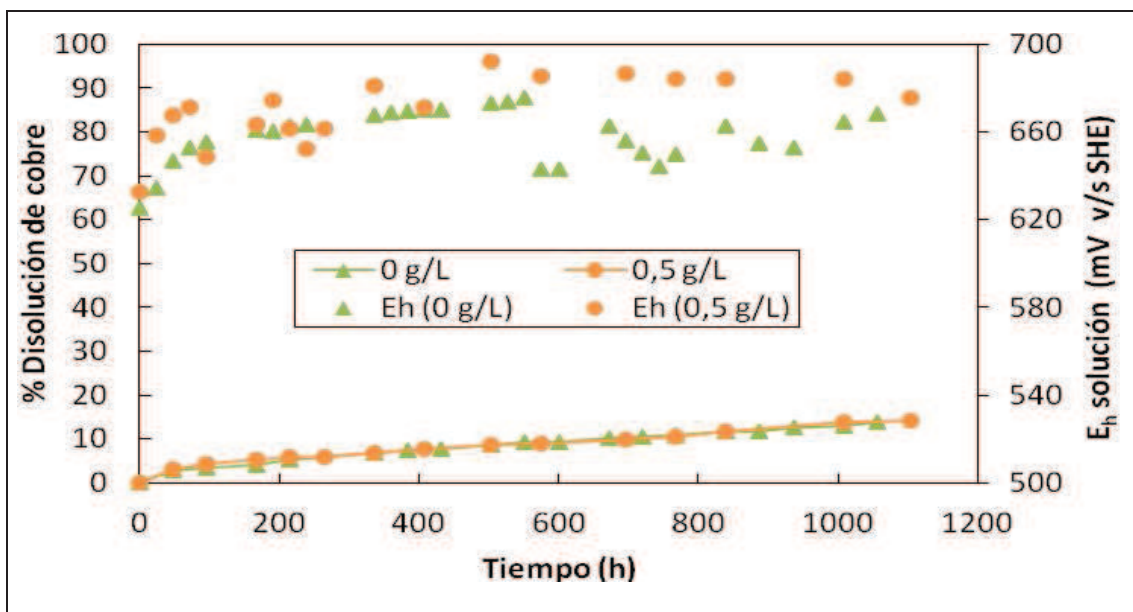


Figura 32: Efecto de la presencia inicial de iones cúpricos en la disolución de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (-38+25 μm). Condiciones utilizadas: reactor instrumentado a 50°C, 50 g/L de Cl^- y 0,2 M H_2SO_4 .

4.2.3. Efecto del tipo de agitación

En la Figura 33 se presenta la disolución de cobre obtenida para la prueba en la cual se utilizó un agitador del tipo magnético. A partir de ella se observa que a pesar de los altos potenciales de solución alcanzados (sobre los 650 mV) la disolución de cobre es alta (70%). Esta situación se puede explicar debido a que las partículas de mineral sufren abrasión debido al tipo de agitación utilizada y como es sabido a menor tamaño de partícula mayor es la extracción de cobre porque el área superficial es mayor.

A pesar de que las temperaturas alcanzadas en esta prueba son mayores a los 50°C usados en el presente trabajo, los altos valores de disolución de cobre no se espera que se deban principalmente a esto ya que el máximo valor logrado fueron 60°C, por lo que esta diferencia no debiese ser significativa.

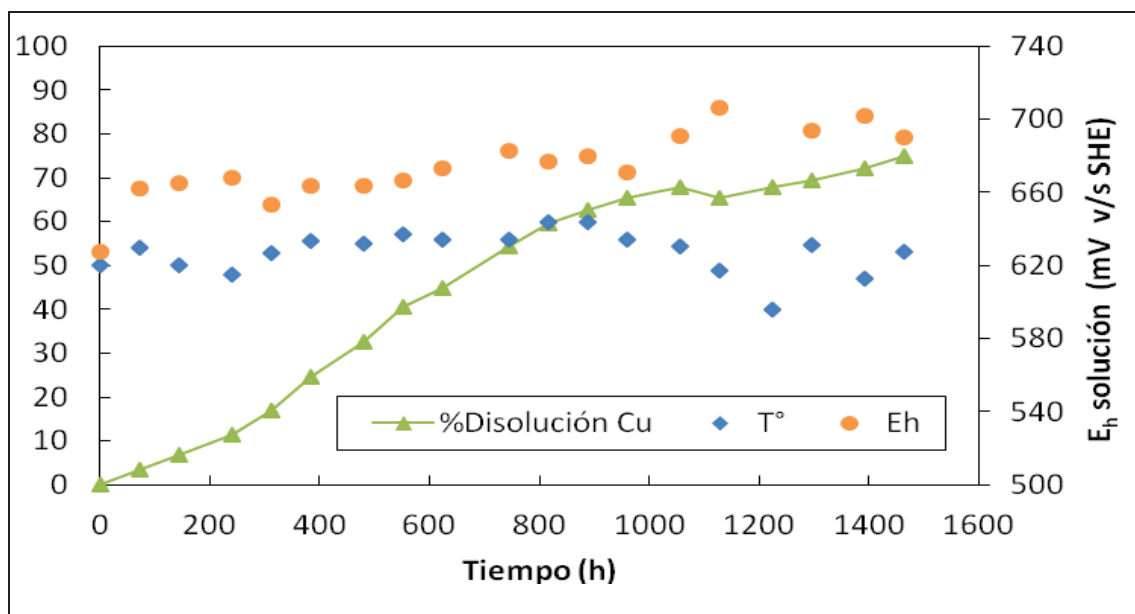


Figura 33: Efecto del tipo de agitación en la disolución de un concentrado de calcopirita (-38+25 μm). Condiciones utilizadas: agitación magnética, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2M H_2SO_4 .

El análisis granulométrico realizado a la cabeza y residuos es presentado en la Figura 34. A partir de este se puede decir que la disminución de tamaño de los residuos con respecto a la cabeza se debe tanto a la disolución de calcopirita como a la abrasión que sufren las partículas.

Bajo las condiciones que se realizó la experiencia se esperaba que no existiese una diferencia significativa entre ambas distribuciones, debido a que a los altos potenciales de solución alcanzados disminuyen la disolución de la calcopirita, tal como se observó en las pruebas ya presentadas.

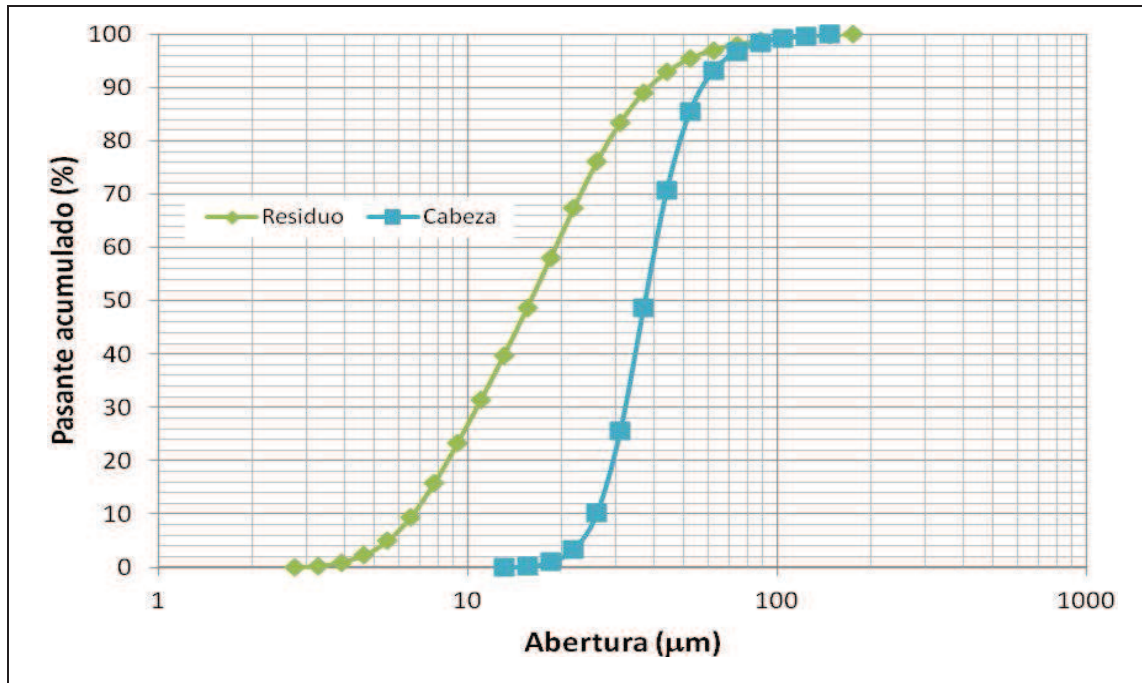


Figura 34: Distribución granulométrica de los residuos y cabeza para la prueba realizada con agitador magnético.

4.2.4. Efecto del pH de la solución

En la Figura 35 se observan los resultados para dos pruebas, la primera realizada a $\text{pH} < 2$ y la segunda a $2 < \text{pH} < 4,5$. A partir de ella se puede decir que a $2 < \text{pH} < 4,5$ la cinética de disolución del concentrado de calcopirita es alta (99,31%) y esto probablemente se debe a los potenciales de solución alcanzados, entre 540-630 mV (SHE). Sobre los 630 mV la velocidad disolución comienza a disminuir. Al contrario, para la prueba con $\text{pH} < 2$ los potenciales de solución se encuentran sobre los 660 mV por lo que la extracción de cobre es baja (14,06%). Esto confirmaría la dependencia de la disolución de este sulfuro primario con los potenciales de la solución. Los resultados obtenidos tendrían relación con lo reportado por Velásquez et al. (2010a) quienes mencionan la existencia de una ventana de potencial donde la calcopirita lixivía a velocidades aceptables la cual se encuentra entre los 560 - 620 mV (SHE).

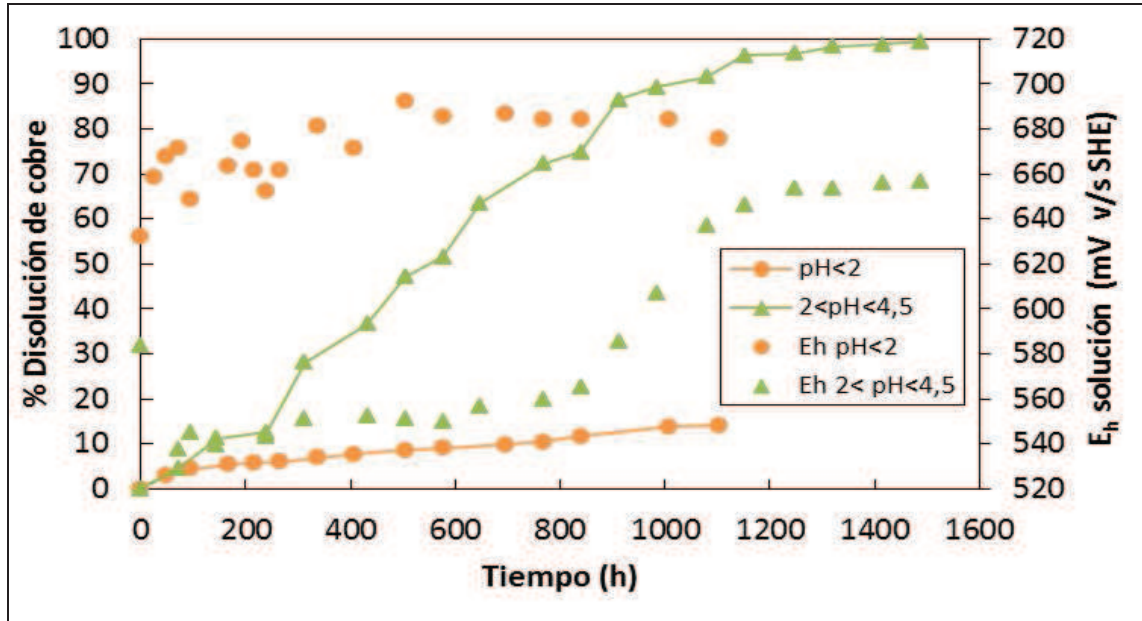


Figura 35: Efecto del pH de la solución en la cinética de disolución de un concentrado de calcopirita ($-38+25 \mu\text{m}$). Condiciones utilizadas: reactor instrumentado a 50°C , 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} .

Probablemente debido a que existió la precipitación de hierro en la prueba a $2 < \text{pH} < 4,5$, los valores de potenciales de solución alcanzados son más bajo en comparación a la prueba a $\text{pH} < 2$. Esta situación se puede corroborar con la Figura 36, donde los residuos de lixiviación tenían la tonalidad típica de los precipitados de hierro (color café rojizo), y con la Figura 37 donde se observa que a $2 < \text{pH} < 4,5$ no existe disolución de hierro excepto cuando este alcanza valores cercanos a 2,5. Caso contrario para la prueba realizada a $\text{pH} < 2$ (Figura 38). Por lo tanto aumentar el pH ayudaría a mantener la ventana de potencial donde la disolución de la calcopirita es máxima. Además, cabe mencionar que a pesar de la presencia de estos precipitados de hierro la velocidad de disolución no disminuyó por lo que bajo estas condiciones no se podría asegurar que la presencia de estas especies son las responsables de pasivar la calcopirita.



Figura 36: Imagen de la prueba realizada a $2 < \text{pH} < 4,5$, con concentrado de calcopirita ($-38+25 \mu\text{m}$) en reactor instrumentado a 50°C , 50 g/L de Cl^- y $0,5 \text{ g/L}$ de Cu^{2+} , donde se puede apreciar la tonalidad rojiza de los residuos.

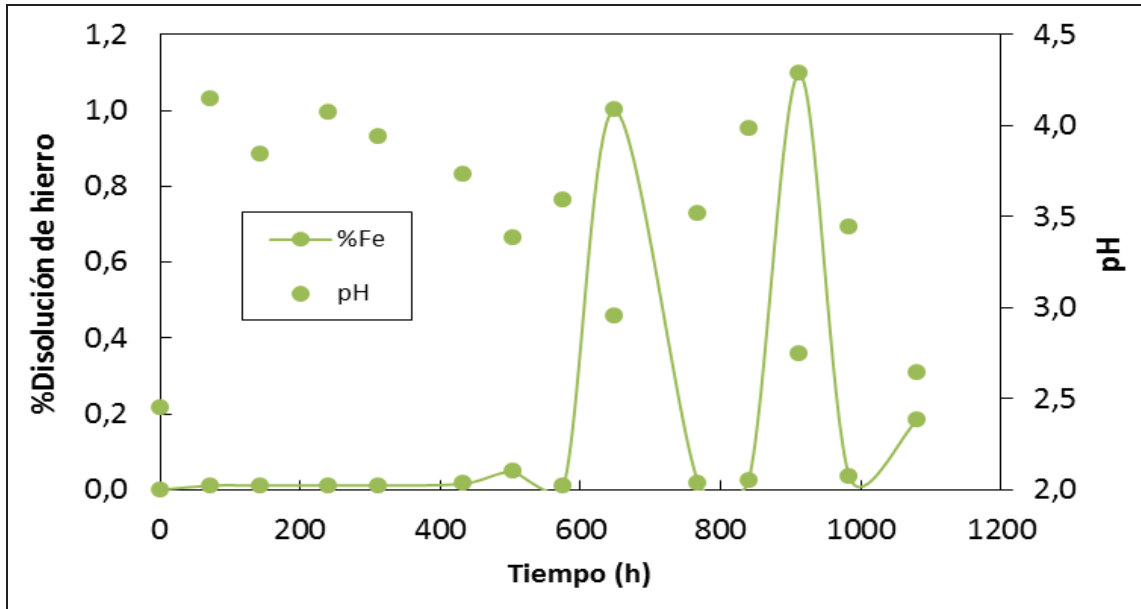


Figura 37: Disolución de hierro para la pruebas realizada a $2 < \text{pH} < 4,5$ en reactores instrumentados. Condiciones utilizadas: concentrado de calcopirita ($-38+25 \mu\text{m}$) a 50°C , 50 g/L de Cl^- , $0,5 \text{ g/L}$ de Cu^{2+}

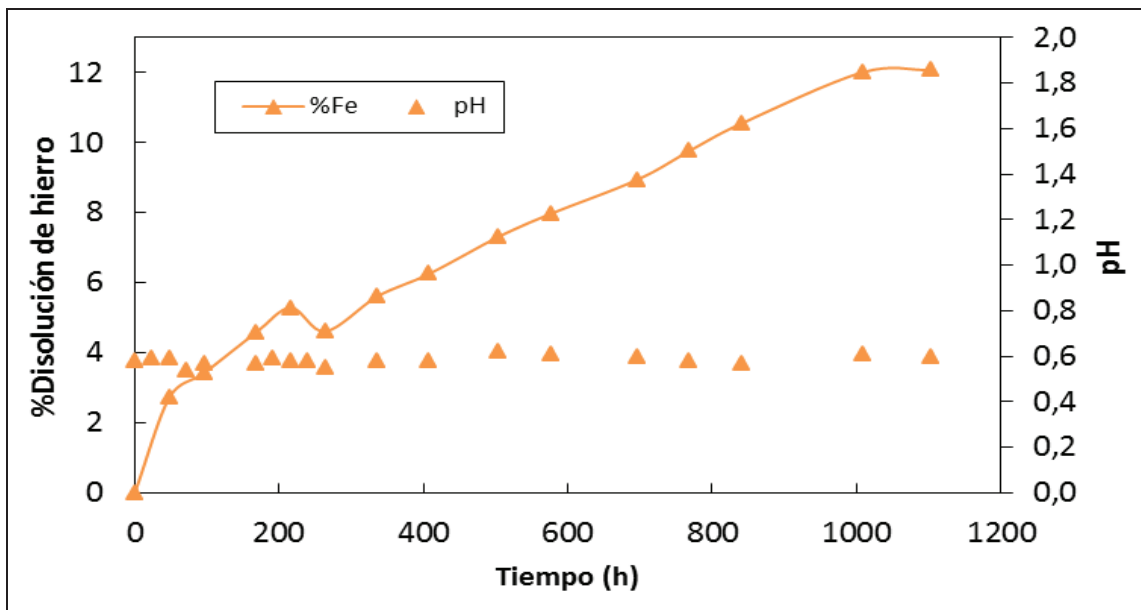


Figura 38: Disolución de hierro para la pruebas realizada a $\text{pH} < 2$ en reactores instrumentados. Condiciones utilizadas: concentrado de calcopirita ($-38+25 \mu\text{m}$) a 50°C , 50 g/L de Cl^- , $0,5 \text{ g/L}$ de Cu^{2+} .

4.2.5. Efecto de la temperatura

En la Figura 39 se presenta el efecto de la temperatura en la cinética de disolución de cobre a partir del concentrado de calcopirita (-38+25 μm). A partir de ella se puede observar que existe una tendencia aproximadamente lineal del porcentaje de disolución de cobre con el tiempo y además un efecto positivo de esta variable, excepto a 90°C, bajo las condiciones utilizadas (50 g/L Cl^- , 0,5 g/L Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4).

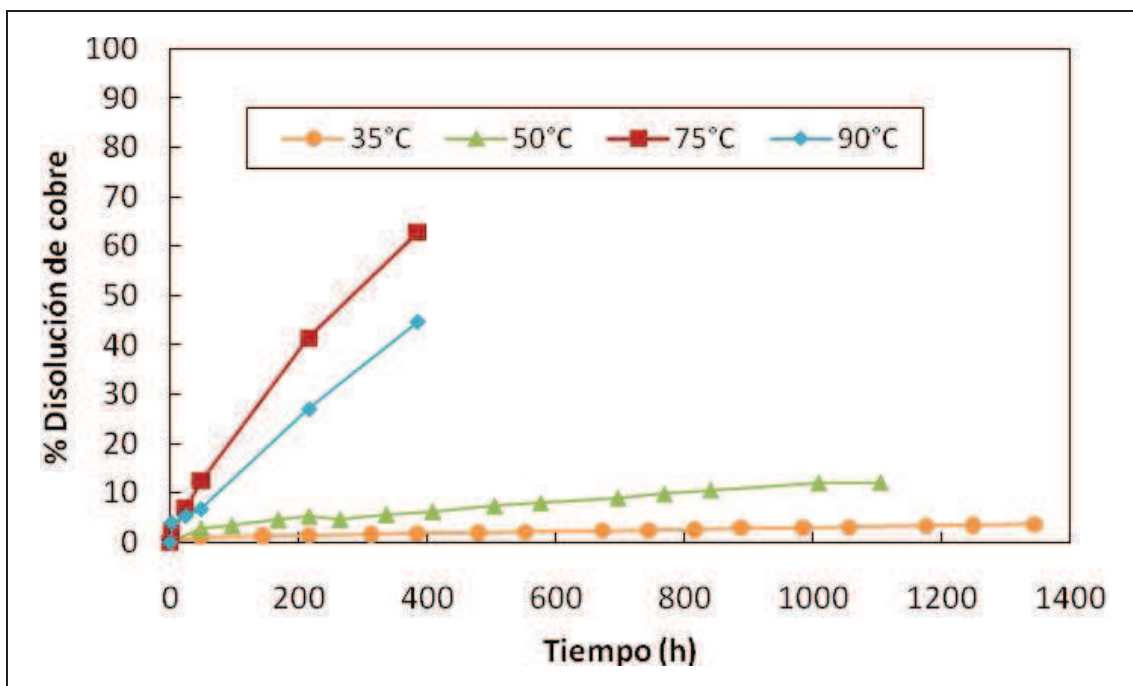


Figura 39: Efecto de la temperatura en la disolución del concentrado de calcopirita (-38+25 μm). Condiciones utilizadas: reactores instrumentados a 50°C, 50g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

La disminución de la disolución de cobre al aumentar la temperatura a 90°C se asocia a que bajo estas condiciones las partículas del concentrado sufrieron una aglomeración por lo que se cree que disminuyó la superficie de contacto con los reactantes.

A partir de la información entregada en la Figura 39 se obtuvieron los valores de las constantes cinéticas (Tabla 13) para cada temperatura estudiada (excepto a 90°C) y luego se determinó mediante el diagrama de Arrhenius (Figura 40) la energía de activación del concentrado de calcopirita.

La energía de activación para el concentrado de calcopirita es 96,55 kJ/mol entre 35 y 75°C y esto nos indica que la velocidad de disolución, bajo las condiciones estudiadas, es controlada por la reacción química.

Tabla 13: Constantes cinéticas para cada temperatura estudiada.

T (°C)	K (%Cu s ⁻¹)
35	0,0022
50	0,0097
75	0,1624

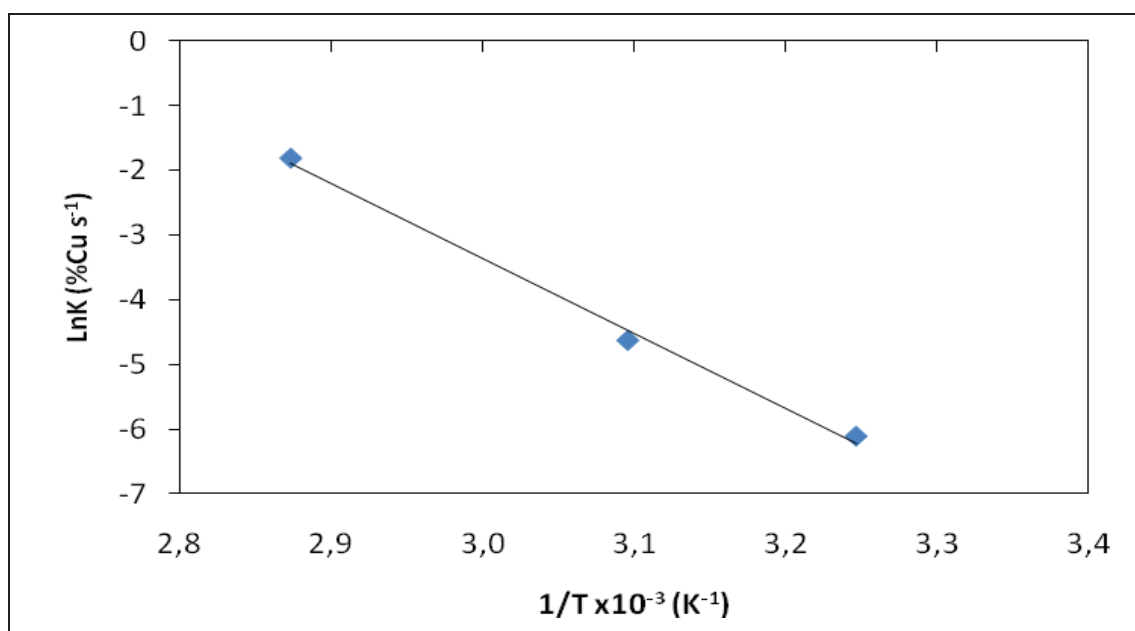


Figura 40: Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre desde el concentrado de calcopirita (-38+25 μm) entre 35 y 70°C. Condiciones utilizadas: reactores instrumentados con 50g/L de Cl⁻, 0,5g/L de Cu²⁺ y 0,2 M H₂SO₄.

4.3. Termodinámica de la disolución de cobre en medios clorurados a 50°C.

La termodinámica de disolución de cobre en medios clorurados será explicada a través de diagramas de potencial versus concentración de iones cloruros y diagramas de especies. Los análisis presentados a continuación se realizaron utilizando las herramientas entregadas en el curso de Hidrometalurgia realizado por el profesor Michael J. Nicol en junio y septiembre del presente año, donde los alumnos de Magister de la asignatura Lixiviación de minerales sulfurados fueron invitados. Las fórmulas y datos utilizados para sus cálculos es posible encontrarlos en el Anexo 5. Cabe mencionar que la información termodinámica, tales como constantes de equilibrio y potenciales redox estándar fueron obtenidos a través del programa HSC Chemistry 5.11 y los datos de concentraciones y potenciales de solución a través de datos experimentales.

4.3.1. Diagrama de potencial versus concentración de iones cloruros a 50°C.

Para que ocurra la oxidación espontánea de un mineral se requiere que el potencial del par oxidante sea mayor al de la oxidación de tal mineral (comunicación verbal en curso Hidrometalurgia, Michael J. Nicol, 26 y 27 de septiembre del 2011). Según la Figura 41, la oxidación de la calcopirita ocurre a cualquier concentración de iones cloruros tanto para el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ como para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, siendo el oxidante más fuerte el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ sobre los 15 g/L de Cl^- y bajo esta concentración, el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Para la reacción CuS/Cu^+ el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ actúa como un oxidante sobre los 5 g/L de iones cloruros y el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sobre los 3 g/L de cloruro. De igual forma el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ actúa como oxidante para la reacción $\text{CuS}/\text{Cu}^{2+}$ sobre los 5 g/L de Cl^- pero a cualquier concentración de cloruro con el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Para la reacción $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}^{2+}$ se observa que a cualquier concentración de iones cloruros el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ actúa como oxidante y sobre los 2 g/L el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

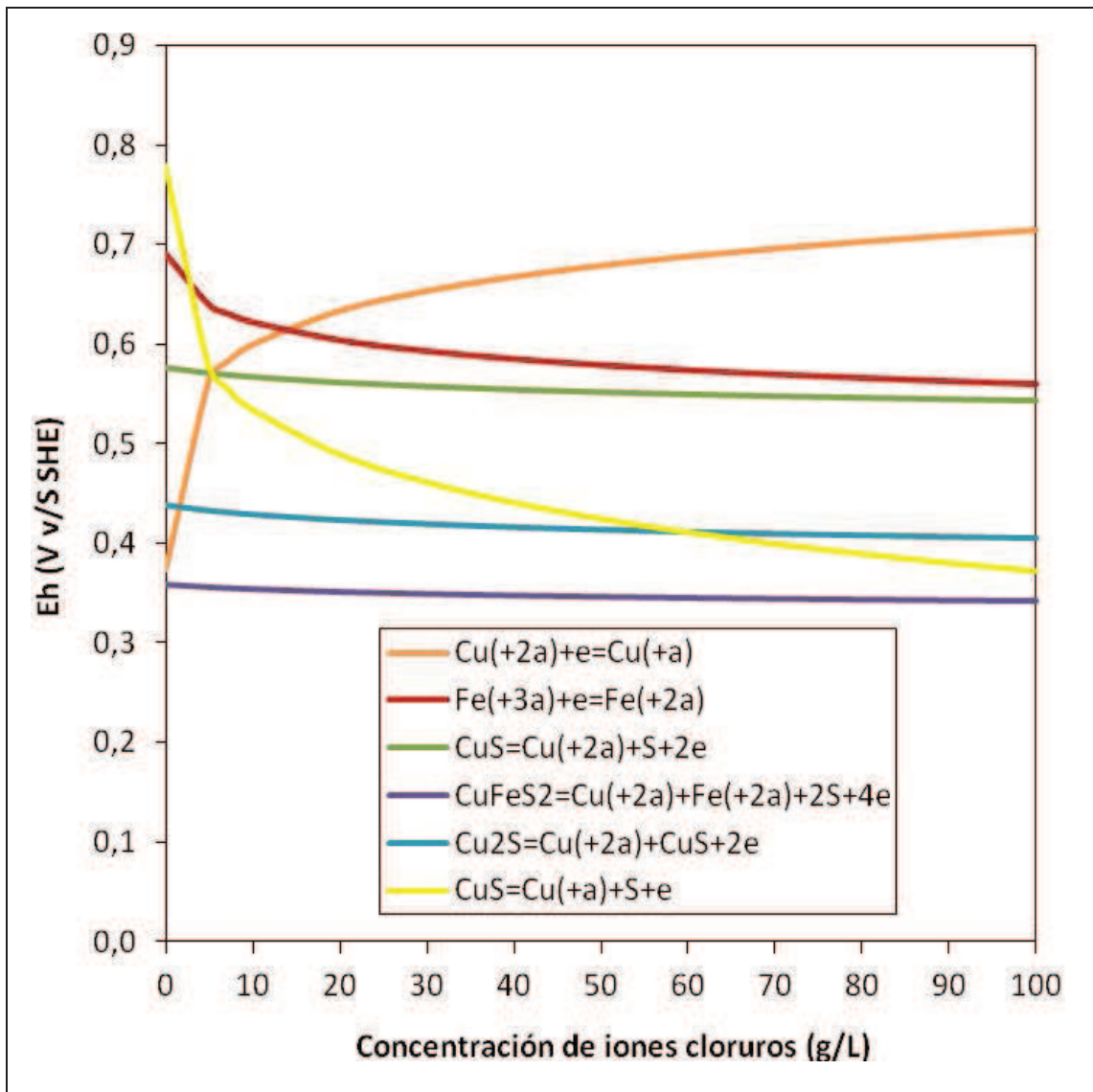


Figura 41: Diagrama de E_h de la solución versus la concentración de iones cloruros de varias reacciones redox a 50°C ; $1,08 \text{ g/L Cu}_{\text{Total}}$ y $0,51 \text{ g/L de Fe}_{\text{Total}}$.

La curva del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ aumenta al aumentar la concentración de iones cloruros debido a que los iones cuprosos forman complejos fuertes con los iones cloruros entonces su concentración disminuye y por ende los potenciales aumentan. Situación contraria ocurre con $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ya que es el ión férrico el que forma complejos fuertes con los iones cloruros, disminuyendo así los valores de potencial al aumentar la concentración de cloruro. Esta situación se observará en los diagramas de especies.

4.3.2. Diagrama de especies

A partir de una prueba realizada en un reactor instrumentado con concentrado de calcopirita (-38+25 μm) a 50°C; 0,5 g/L de Cu^{2+} ; 50 g/L de Cl^- y 0,2 M de H_2SO_4 cuyas concentraciones obtenidas fueron 1,08 g/L de Cu_{Total} y 0,51 g/L de Fe_{Total} y un potencial final de solución 675 mV, se realizó el siguiente análisis termodinámico:

- Todo el cobre (I) se encuentra formando complejos con los iones cloruro de la forma CuCl_2^- y CuCl_3^{-2} (ver Figura 42), las cuales son las especies predominantes dentro del rango de concentraciones de cloruro estudiadas (0 - 100 g/L). Para el caso del sistema Cu(II)-cloruro se observa que las especies predominantes son CuCl^+ y Cu^{2+} (ver Figura 43).
- En el caso del hierro, casi todo el hierro (III) se encuentra como FeCl_2^+ y sólo a bajas concentraciones de iones cloruros podemos encontrar los iones Fe^{3+} (ver Figura 44).

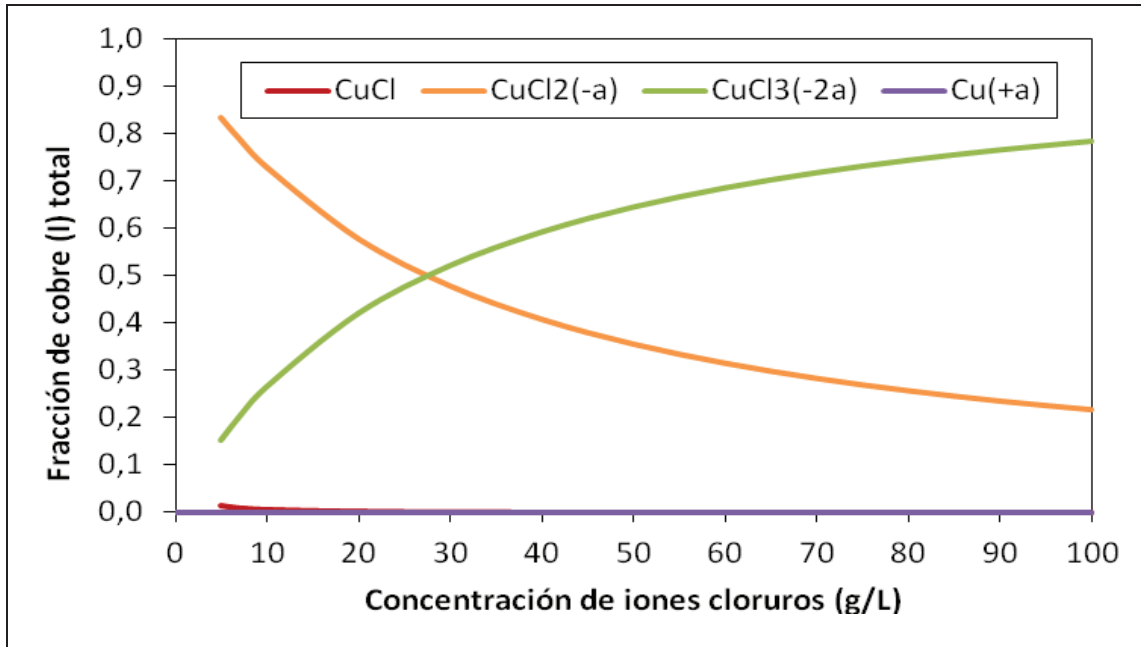


Figura 42: Diagrama de especies para los compuestos formados con Cu(I) en un medio clorurado. Cu_{Total} : 1,08 g/L; $Cu(I)_{Total}$: 0,001 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE).

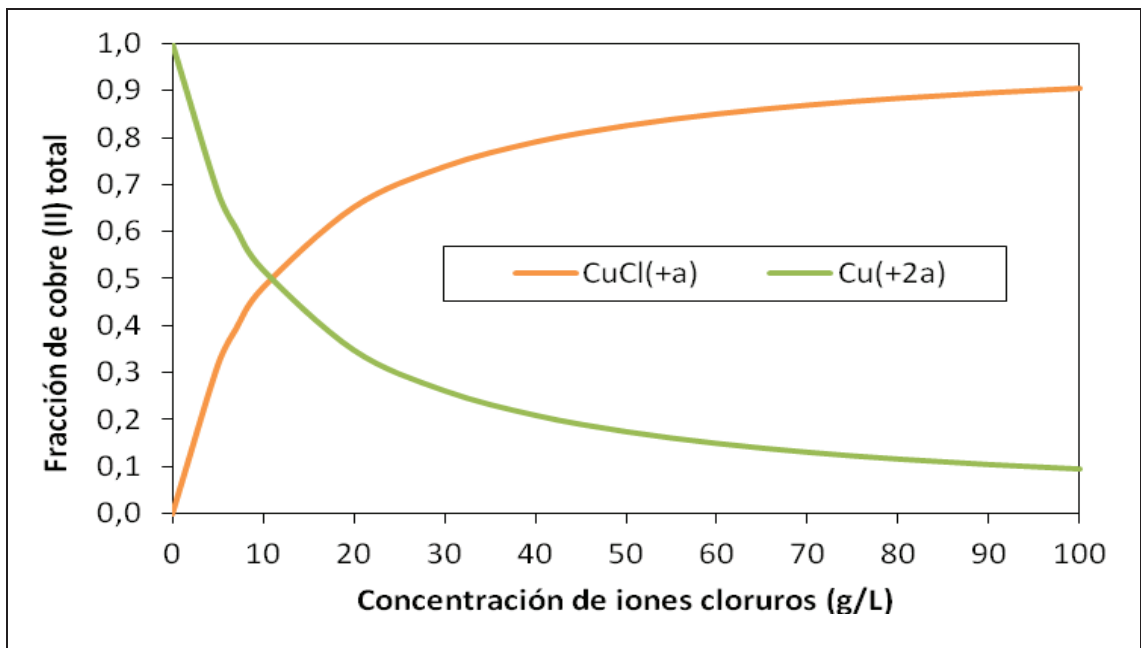


Figura 43: Diagrama de especies para los compuestos formados con Cu(II) en un medio clorurado. Cu_{Total} : 1,08 g/L; $Cu(II)_{Total}$: 1,079 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE).

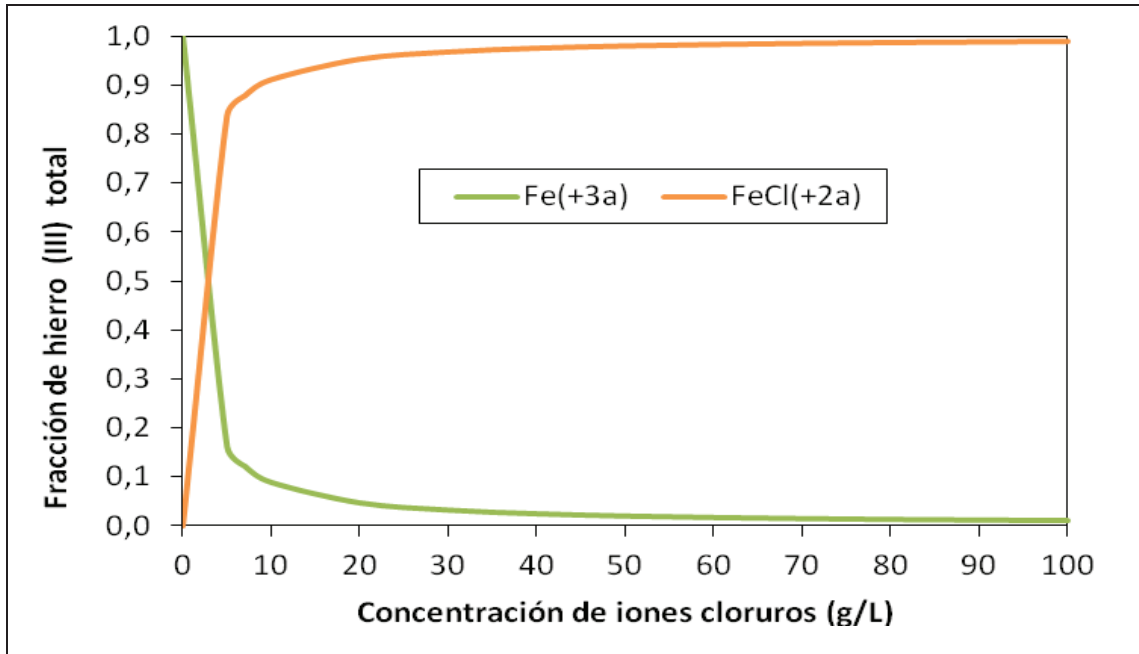


Figura 44: Diagrama de especies para los compuestos formados con Fe(III) en un medio clorurado. Fe_{Total} : 0,51 g/L; $Fe(III)_{Total}$: 0,01 g/L y E_h de solución 675 mV (SHE).

De acuerdo a la información termodinámica presentada, se puede decir que los iones Cu^+ son estabilizados en soluciones cloruradas formando complejos con los iones cloruros, como los mencionados, por lo que no existe Cu^+ disponible en solución. Debido a que los iones cloruros están formando iones complejos fuertes con los Cu^+ , se observa que a 50 g/L de cloruro existe Cu^{2+} disponible para ser utilizado en la disolución de la calcopirita.

De acuerdo a lo postulado por Dutrizac (1990), quien asegura que en el mecanismo no oxidante/oxidante son los iones férricos los que actúan como oxidante en un medio clorurado, se puede decir que bajo las condiciones utilizadas en este trabajo no es posible ya que a 50 g/L de iones cloruros casi todo el hierro (III) se encuentra de la forma $FeCl^{2+}$ por lo que casi no existe Fe^{3+} disponible para la reacción. Además cabe mencionar que la presencia de este

ión, eleva los potenciales de solución a valores donde, por lo que observamos en las pruebas de disolución ya presentadas, la disolución de la calcopirita disminuye considerablemente.

4.4. Evaluación del efecto de aditivos

4.4.1. Pirita

A continuación se presentan los resultados obtenidos en pruebas de lixiviación utilizando concentrado y calcopirita natural en presencia de pirita como aditivo.

4.4.1.1. Concentrado de calcopirita

La presencia de pirita en la cinética de disolución del concentrado de calcopirita posee un efecto catalizador como se puede observar en la Figura 45. A partir de ella se visualiza que el aumento de la cantidad de pirita en el sistema posee un efecto negativo. Esto se puede relacionar a los potenciales de solución, ya que para la prueba realizada con una proporción CPy:Py de 1:1 alcanza el rango de potencial (donde la calcopirita lixivia a mejores velocidades) más rápido en comparación a la prueba realizada con una proporción CPy: Py de 1:5 o 1:3 (ver Figura 46).

Es importante notar que cuando los potenciales de solución alcanzan valores mayores a los 620 mV la velocidad de disolución disminuye en comparación a cuando estos son menores, como se puede visualizar en las pruebas con 1:1 (sobre las 1200 h) y 1:5 (sobre las 1800 h) de proporción CPy:Py.

Además se observa un efecto positivo en la velocidad de disolución del concentrado de calcopirita al adicionar iones de plata y pirita. De igual manera, esto se relaciona a los potenciales de solución ya que rápidamente alcanza los potenciales entre 540 y 620 mV.

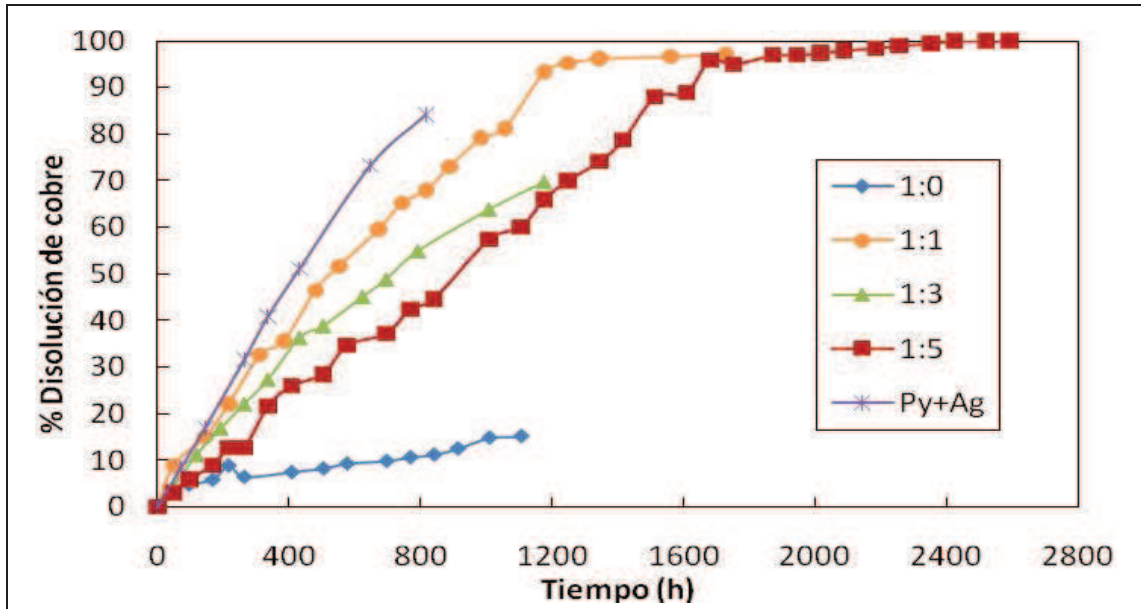


Figura 45: Efecto de la concentración de pirita en la disolución de la calcopirita. Condiciones utilizadas: lixiviación de concentrado de calcopirita (-38+25 μm) en reactores instrumentados a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

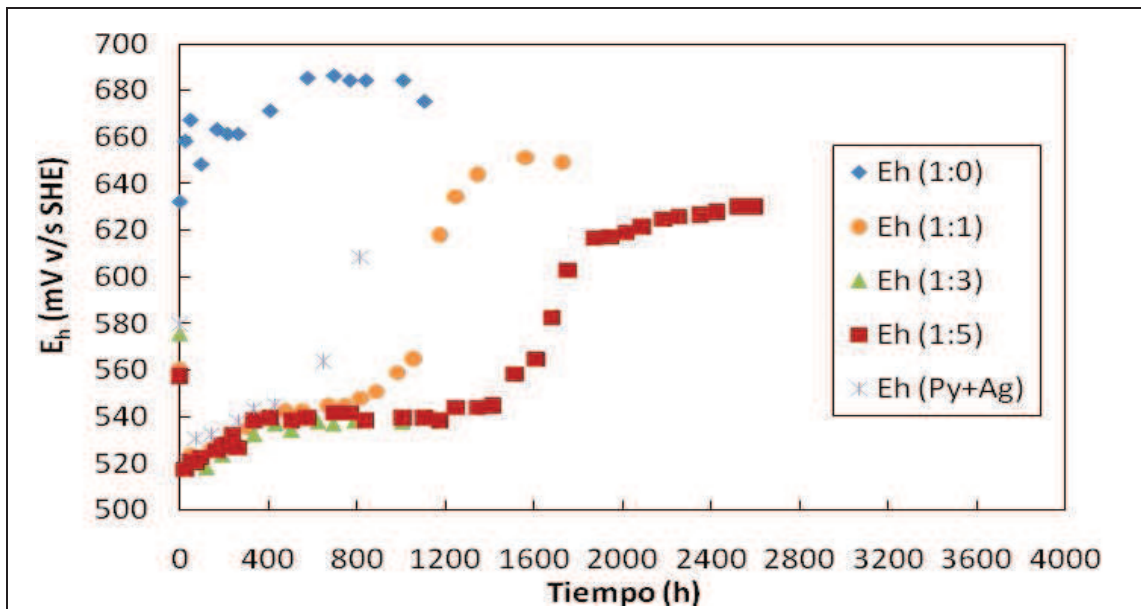


Figura 46: Potenciales de solución en pruebas realizadas con pirita como aditivo. Condiciones utilizadas: 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

Existen otros autores quienes también han reportado el efecto positivo de adicionar pirita e iones de plata en las velocidades de disolución de la calcopirita, tal como lo menciona Nazari et al. (2011) en sus estudios realizados en medios de sulfato férrico.

Con respecto a las disoluciones de Fe obtenidas se puede decir que existió disolución de la pirita debido a que los porcentajes son mayores al 100%, el cual corresponde al concentrado (Figura 47). Esto es un efecto no deseado ya que se pierde masa del aditivo catalizador. Pero debido a que la disolución de la pirita bajo los 600 mV es mínima (ver Figura 48), se espera que al inicio el hierro disuelto provenga principalmente de la calcopirita y una vez que los E_h se eleven, es decir cuando ya se lixivió la mayor cantidad de concentrado, comience una mayor oxidación de la pirita debido a las condiciones del ambiente (potencial de solución, pH y temperatura).

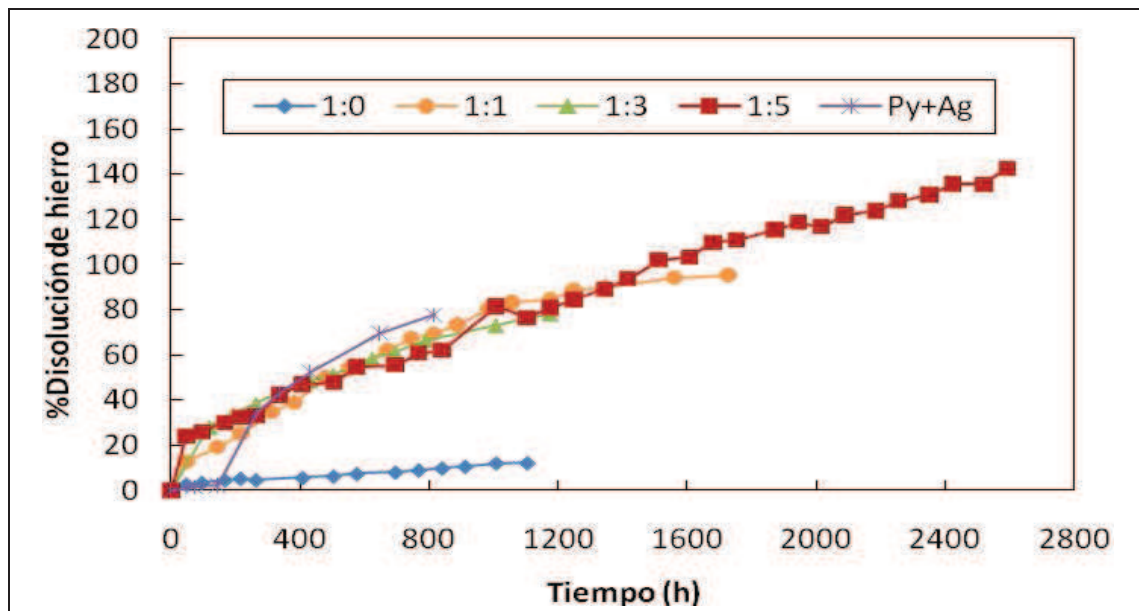


Figura 47: Disolución de hierro en pruebas con pirita como catalizador. Condiciones utilizadas: lixiviación de concentrado de calcopirita (-38+25 μm) en reactores instrumentados a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

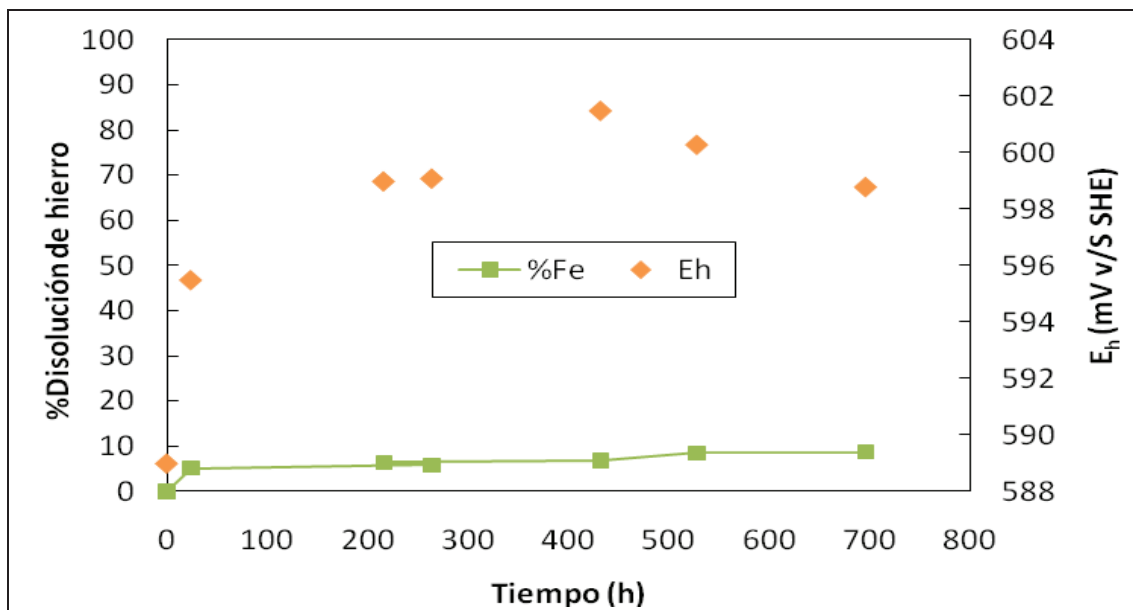


Figura 48: Disolución de hierro a partir de la pirita natural (50 g) a 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

4.4.1.2. Calcopirita natural

La presencia de pirita en la cinética de disolución de muestras de calcopirita natural posee un efecto catalizador como se observa en la Figura 49. El aumento de la concentración de pirita en el sistema aumenta la disolución de cobre. La presencia de pirita y plata (prueba realizada con una razón 1:5 de CPy:Py y además 5 ppm de iones de plata), mejora aún más la disolución de cobre. Esto está en acuerdo con lo publicado por Nazari et al. (2011) en sus estudios realizados en medios de sulfato férrico.

Esto también se puede relacionar a los potenciales de solución, ya que al aumentar la cantidad de pirita disminuye el potencial de solución (ver Figura 50) y como se observó en las pruebas anteriores la calcopirita lixivía a mejores cinéticas en potenciales de solución dentro de un rango, 540 - 630 mV, mientras que sobre estos valores la velocidad disminuye considerablemente.

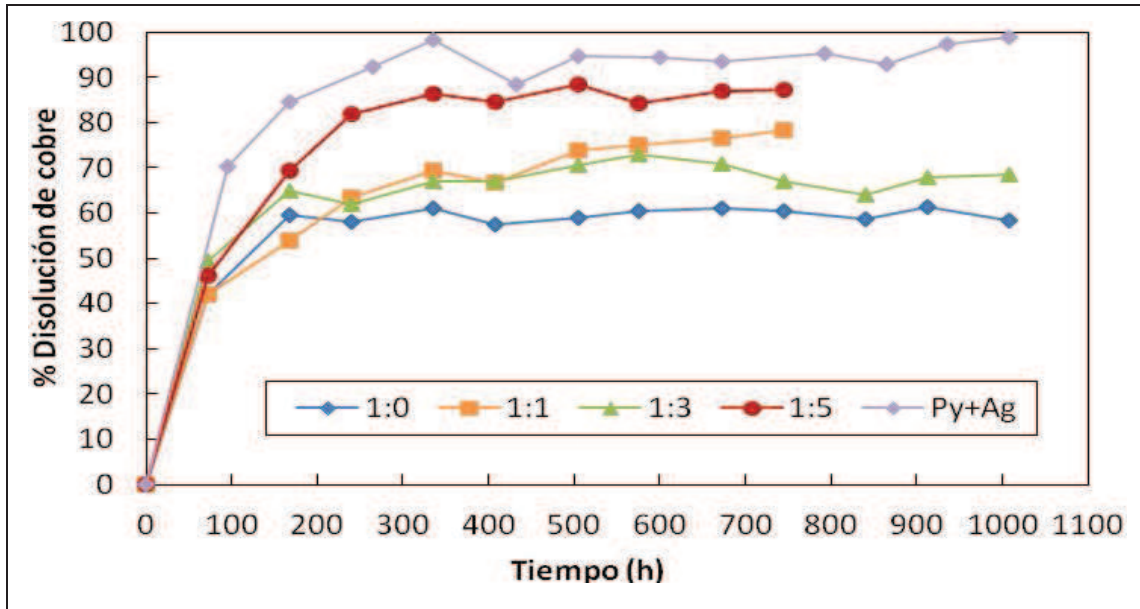


Figura 49: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de pirita. Condiciones utilizadas: pruebas en matraces agitados a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

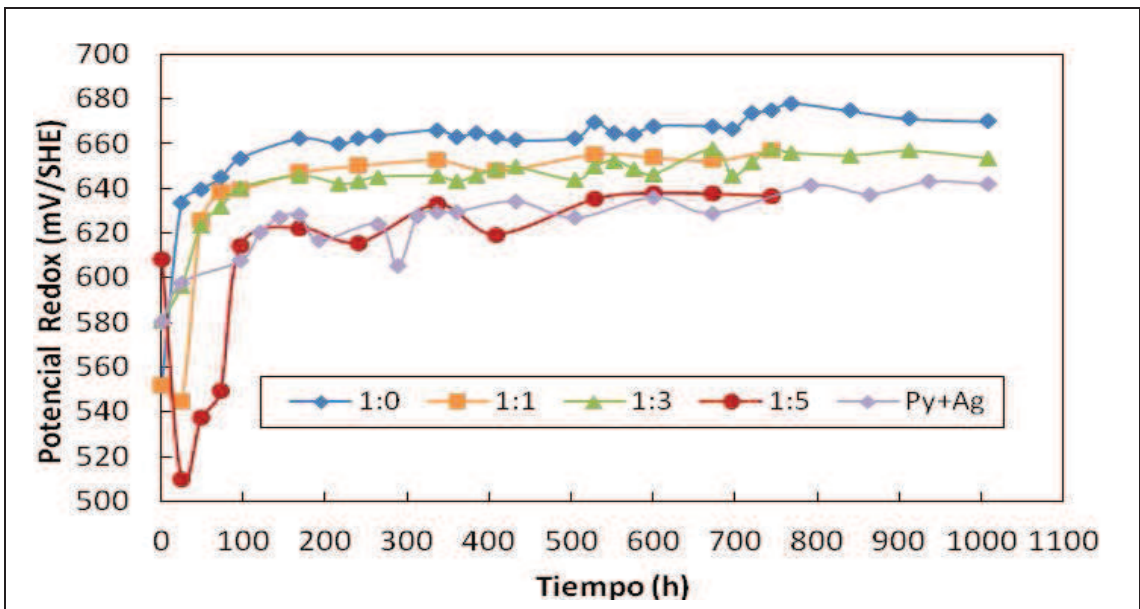


Figura 50: Potenciales de solución de las pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de pirita.

Es importante mencionar que existió disolución de piritita debido a las extracciones de hierro obtenidas, las cuales fueron mayores al 100% (ver Figura 51). Esto es un efecto no deseado ya que se estaría perdiendo masa del aditivo catalizador.

Esto se puede observar en el análisis realizado en QEMSCAN a los residuos de las pruebas a 1:1, 1:5 de CPy:Py presentados en la Figura 52C y D, donde claramente hubo una reducción de tamaño importante para la piritita después de la lixiviación (Figura 52E). Posiblemente, la disolución de la piritita se deba a las condiciones de trabajo utilizadas tales como temperatura (50°C), pH (< 1,2) y potencial de solución (> 640 mV).

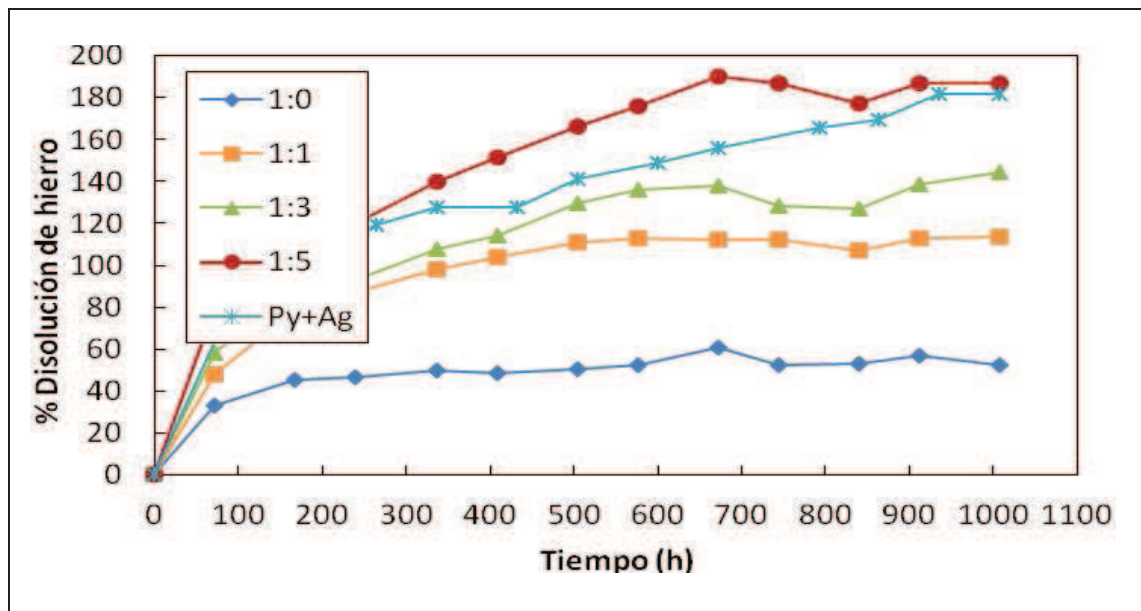


Figura 51: Disolución de hierro de las pruebas realizadas con calcopirita y piritita natural. Condiciones utilizadas: pruebas realizadas en matraces agitados a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

El mapa de minerales (Figura 52) confirma lo obtenido por los análisis químicos, donde es posible observar el efecto positivo de la pirita en la disolución de la calcopirita (Figura 52B, C y D). En ambos casos (1:1 y 1:5) se observa una disminución importante del tamaño de las partículas de los residuos con respecto a las de alimentación (Figura 52A, C y D).

Otra observación importante que se obtiene desde los análisis realizados en QEMSCAN es la presencia de sulfuros de cobre en los borde de las partícula de calcopirita, como se puede ver en el mapa mineral de los residuos (Figura 52B, C y D). Pero interesante es, que a pesar de la presencia de estas especies en los bordes de la calcopirita, estas no se encuentran cubriendo la superficie del mineral de tal forma que no permita el contacto de los reactantes con las partículas de este sulfuro, existiendo bastantes regiones liberadas. Por lo que a pesar de los altos potenciales de solución alcanzados, no se observa una clara evidencia de la presencia de alguna capa que sea la responsable de la disminución de la velocidad de disolución de la calcopirita.

Para poder afirmar lo recién mencionado es necesario realizar un estudio utilizando otra técnica de análisis ya que es posible que la capa no haya sido percibida debido al límite de detección del equipo. Además para saber específicamente a que sulfuro de cobre corresponde se recomienda realizar estudios utilizando DRX. Esto nos permitiría confirmar o descartar el mecanismo propuesto por Velásquez et al. (2010c) quienes aseguran la formación de CuS como un producto intermedio de la disolución de la calcopirita.

Cabe mencionar que en los residuos de lixiviación no existió un aumento de masa de los sulfuros de cobre, al contrario, disminuyeron por lo que es probable que una vez que se forman, estos reaccionan con el medio liberando cobre.

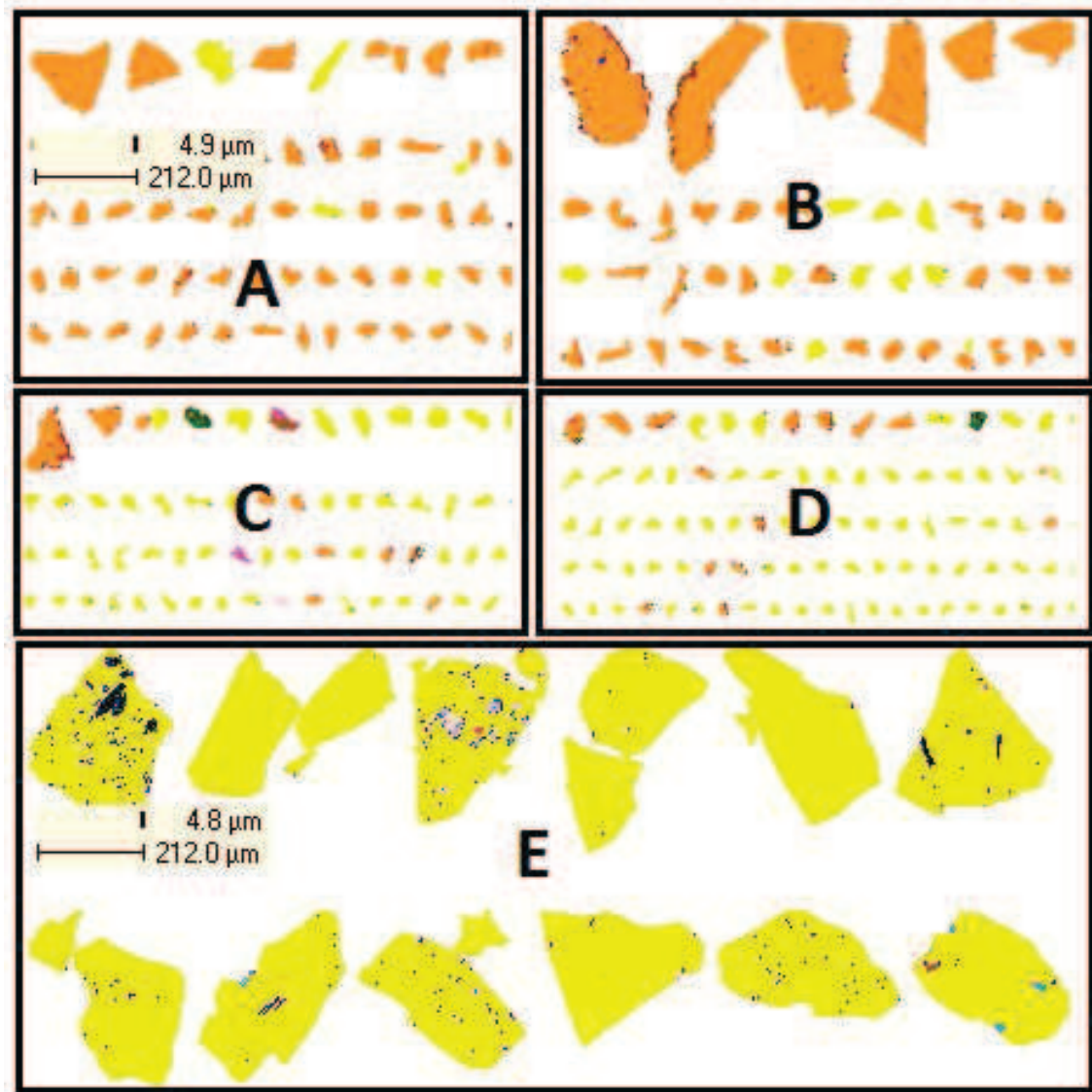


Figura 52: Mapa de minerales para: A.- Muestra de calcopirita natural; B.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:0 de CPy:Py; C.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:1 de CPy:Py. D.- Residuos de la prueba realizada con una razón 1:5 de CPy:Py. E.- Muestra de pirita natural; Colores de minerales: amarillo=Pirita, naranja=Calcopirita y negro=Azufre.

De igual manera que los sulfuros de cobre, se observó la presencia de otra especie en los bordes de las partículas de calcopirita la cual no está bien definida. El equipo las detectó como molibdenita pero debido al aumento de masa de esta especie en los residuos se cree que se debe a azufre proveniente de la disolución de la calcopirita (Figura 53). Además, debido a las características del funcionamiento del equipo y a la experiencia de otras investigaciones, es sabido que ambas especies pueden confundirse entre sí.

Con respecto al mecanismo de catalización de la pirita en la disolución de la calcopirita se puede decir que bajo las condiciones utilizadas (50°C , 50 g/L Cl^{-} , $0,5\text{ g/L Cu}^{2+}$, $\text{pH} < 1,2$ y $E_h > 620\text{ mV}$) no se observó asociación de esta especie con azufre elemental, encontrándose principalmente como partícula liberada por lo que no es posible confirmar el mecanismo propuesto por Velásquez (2008). Cabe mencionar que este mecanismo fue propuesto bajo condiciones diferentes de lixiviación.

En relación al mecanismo propuesto por varios autores, quienes aseguran que el efecto catalizador de la pirita sobre la disolución de la calcopirita se debe principalmente a que ambas especies forman un par galvánico lo que provocaría la protección de la pirita y la disolución de la calcopirita, se puede decir que ninguno de estos investigadores ha comprobado que realmente este es el mecanismo de acción en pruebas donde el contacto eléctrico, el cual es necesario en este tipo de fenómenos, es momentáneo debido a la agitación a la cual se someten las partículas de los minerales por lo que no es posible confirmar esta teoría.

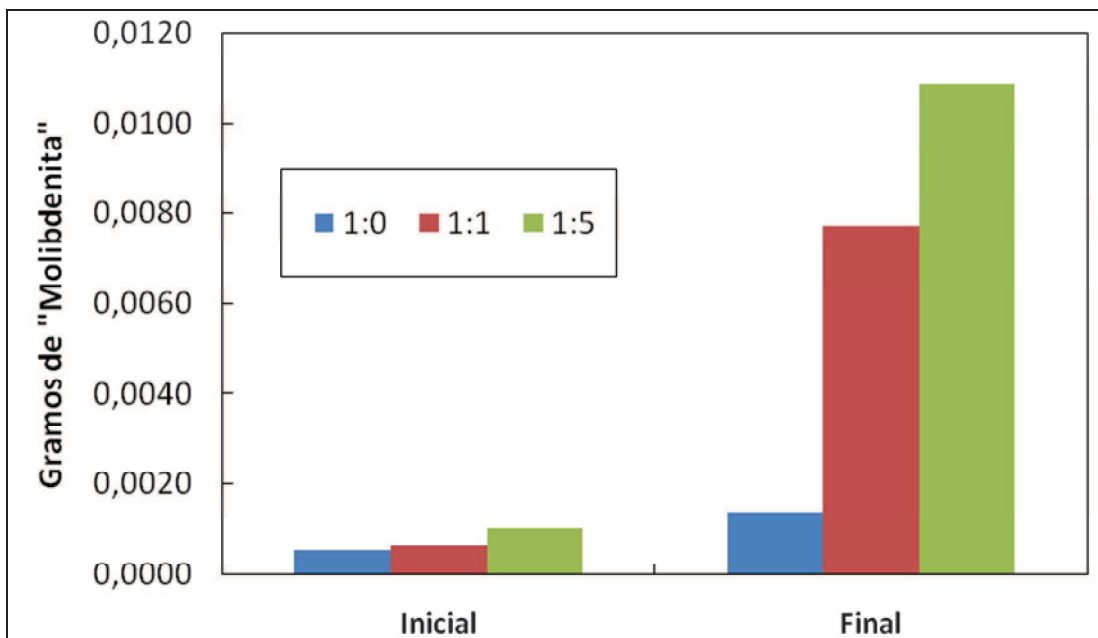


Figura 53: Aumento de masa de la “molibdenita” o “azufre” detectada por QEMSCAN.

4.4.2. Iones de plata

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las pruebas realizadas con concentrado y calcopirita natural en presencia de iones de plata.

4.4.2.1. Concentrado de calcopirita

En la Figura 54 se observa que no existe un efecto catalizador significativo de los iones de plata en la cinética de disolución del concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm). La disolución aumenta un 1% en presencia de estos aditivos. Estas lentas cinéticas alcanzadas (bajo 12%) se asocian a los altos E_h obtenidos en las soluciones (sobre los 640 mV). Es importante destacar que estas pruebas alcanzaron rápidamente altos potenciales de solución, a las 50 horas los E_h se encuentran sobre los 640 mV.

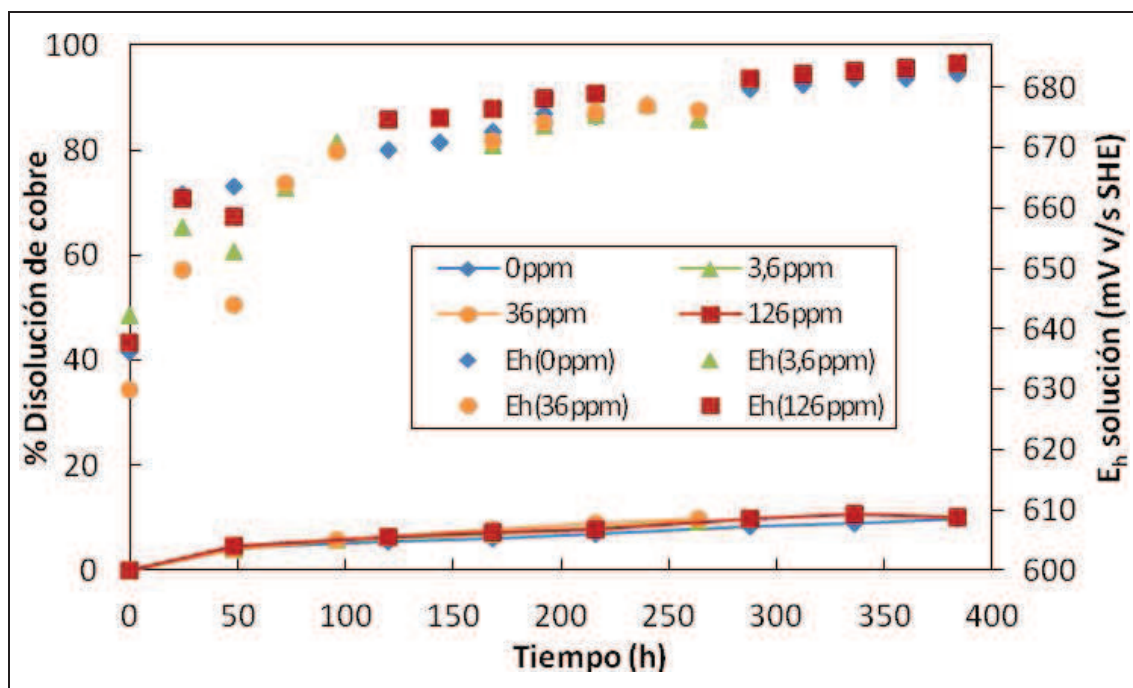


Figura 54: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas con concentrado de calcopirita (-38+25 μm) con distintas concentraciones de iones de plata. Condiciones utilizadas: pruebas en reactores instrumentados a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

La baja disolución del concentrado de calcopirita se observa también en los residuos de la prueba realizada con 36 ppm de iones de plata presentados en la Figura 55. Además no es posible visualizar precipitados de plata con cloruro (los cuales se espera que existan bajo esas concentraciones de plata) probablemente debido al límite de detección de QEMSCAN. De igual forma que en las pruebas realizadas con pirita, no se observa la presencia de una capa que sea la responsable de la baja cinética de disolución.

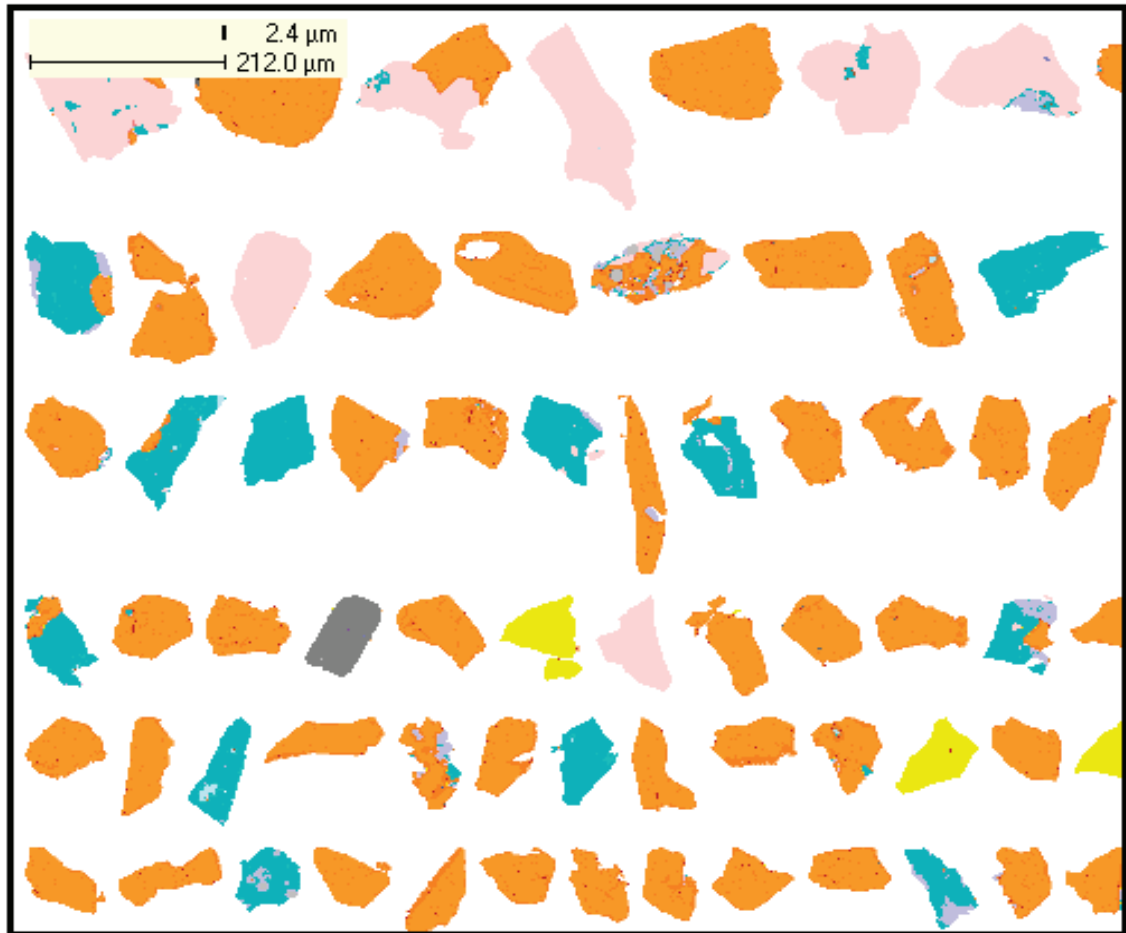


Figura 55: Mapa de minerales de los residuos de la prueba realizada con 36 ppm de iones de plata y el concentrado de calcopirita. Colores de minerales: amarillo= Pirita; naranja= Calcopirita; celeste= Ortoclasa; rosado= Cuarzo.

4.4.2.2. Calcopirita natural

A continuación se presentan los resultados obtenidos en pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de iones de plata (ver Figura 56). Se puede observar que la presencia de estos iones poseen un efecto catalizador sobre la disolución de cobre y en presencia de pirita este efecto es aún mayor (Prueba Py+Ag que contiene una razón 1:5

de CPy:Py y además 5 ppm de Ag^+), tal como señala Nazari et al. (2011) en sus estudios realizados en medios de sulfato férrico.

Pareciera que en un medio sin la presencia de iones cloruros (Prueba Ácido (Py+Ag) que contiene una razón 1:5 de CPy:Py y 2 ppm de Ag^+) el efecto catalizador es mayor debido a la tendencia de la curva. Esto se asocia a que, en medios clorurados los iones de plata forman complejos fuerte y precipitados con los iones de cloruro por lo que existe menos plata disponible para catalizar la reacción, en cambio en medios sulfatados esto no ocurre por lo que existe mayor cantidad de iones de plata disponibles. Más adelante será explicado mediante la termodinámica del sistema.

Al contrario de las pruebas realizadas con concentrado de calcopirita, las muestras de calcopirita natural obtuvieron mejores resultados, debido a que como se mencionó en la Sección 4.5.2.1 las experiencias con concentrado alcanzaron rápidamente altos valores de potenciales de solución (> 640 mV (SHE)). Para el caso de las pruebas realizadas con calcopirita natural, estas alcanzaron los 650 mV alrededor de las 200 horas para la mayoría de las experiencias (ver Figura 57) por lo que permitió que se disolviera cobre a velocidades más aceptables antes que se alcanzaran los altos potenciales.

Similar a las pruebas con pirita como aditivo, se observó disolución de pirita para las pruebas que contenían este mineral y esto se puede asociar a los altos valores de E_n , a la temperatura y pH de la solución (Figura 58).

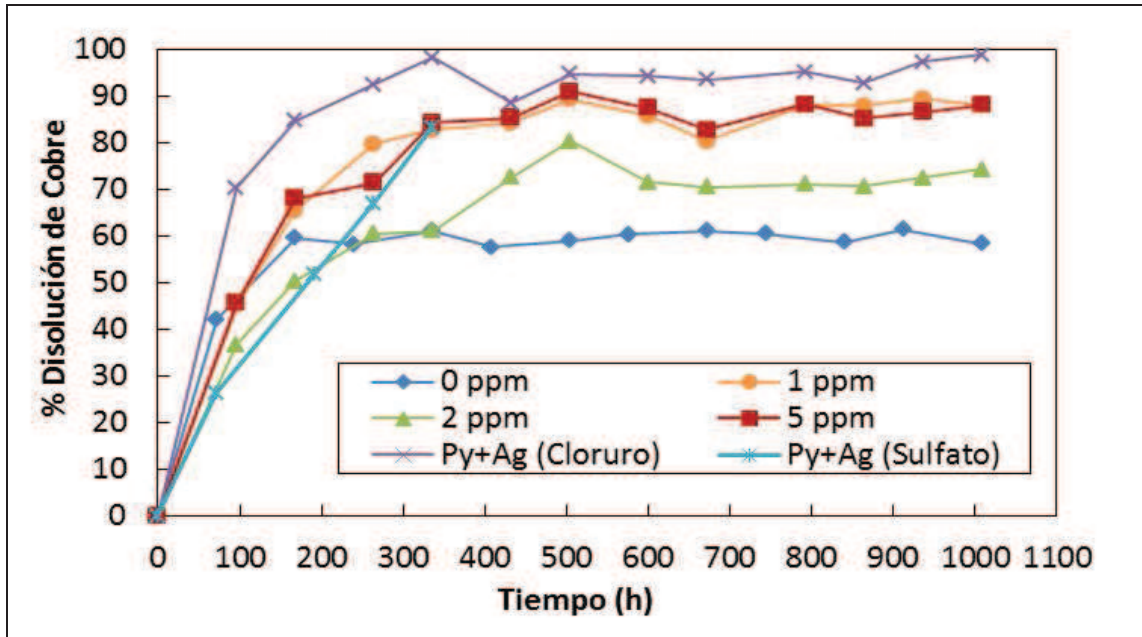


Figura 56: Disolución de calcopirita natural en presencia de iones de plata. Condiciones usadas: matraces agitados a 50°C, 50 g/L de Cl⁻, 0,5 g/L de Cu²⁺ y 0,2 M H₂SO₄.

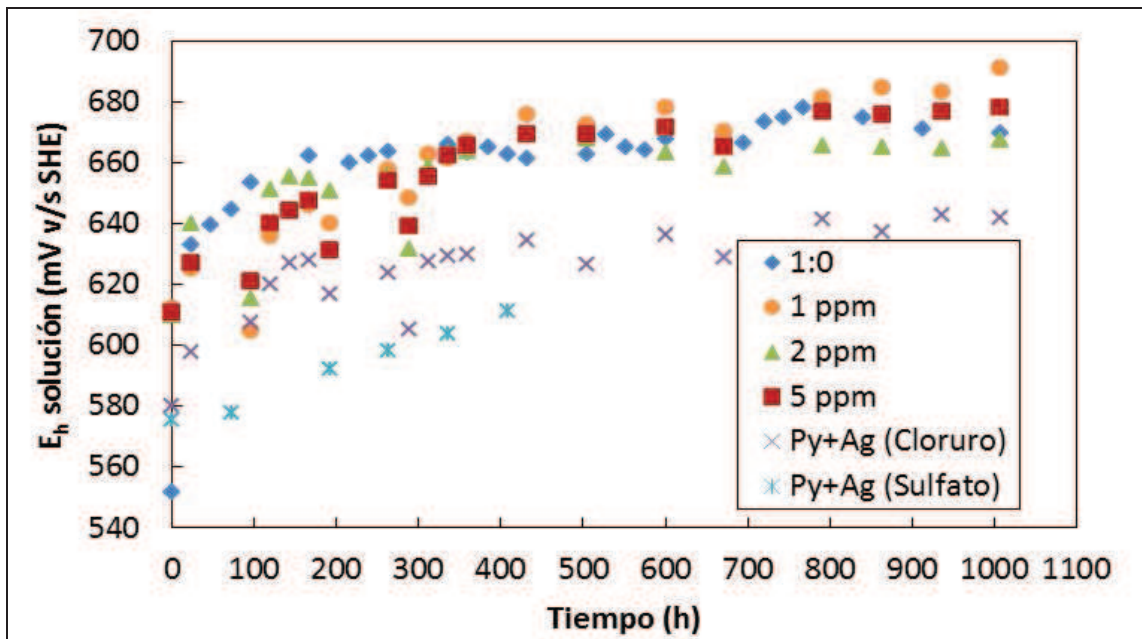


Figura 57: Potencial de solución para las pruebas realizadas con calcopirita natural y la presencia de iones de plata como aditivo.

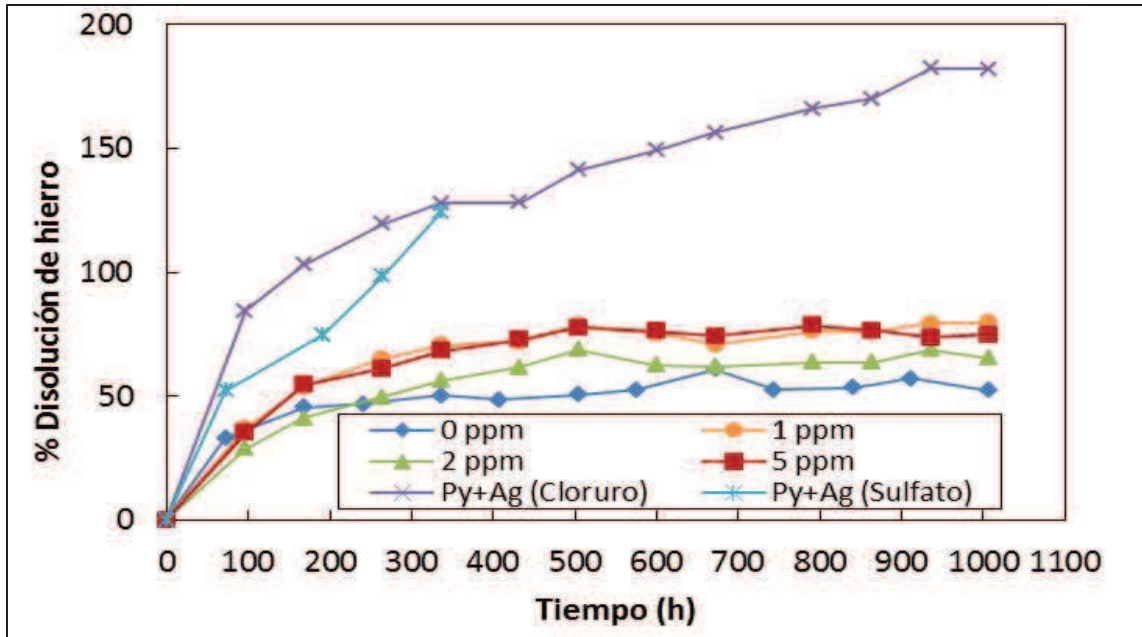


Figura 58: Disolución de hierro en presencia de iones de plata para muestras de calcopirita natural.

Esto también se observó en los análisis de los residuos realizados en QEMSCAN que son presentados en la Figura 59, donde claramente existe una disminución importante en el tamaño de partícula de la pirita natural en los residuos (Figura 59C, D y E). Además, se observa con claridad la mayor disolución de las pruebas con presencia de pirita e iones de plata tanto en medio ácido como en medio clorurado (Figura 59C y D) en comparación a las prueba sin aditivos y con 2 ppm de Ag^+ (Figura 59A y B).

Cabe mencionar que no se detectó la presencia de ningún precipitado de cloruro y sulfuro de plata (Mecanismo de Miller), probablemente debido al límite de detección del equipo por lo que no es posible descartar su presencia. Además, tampoco se observó la presencia de alguna capa pasivante que fuera la responsable de disminuir las velocidades de disolución.

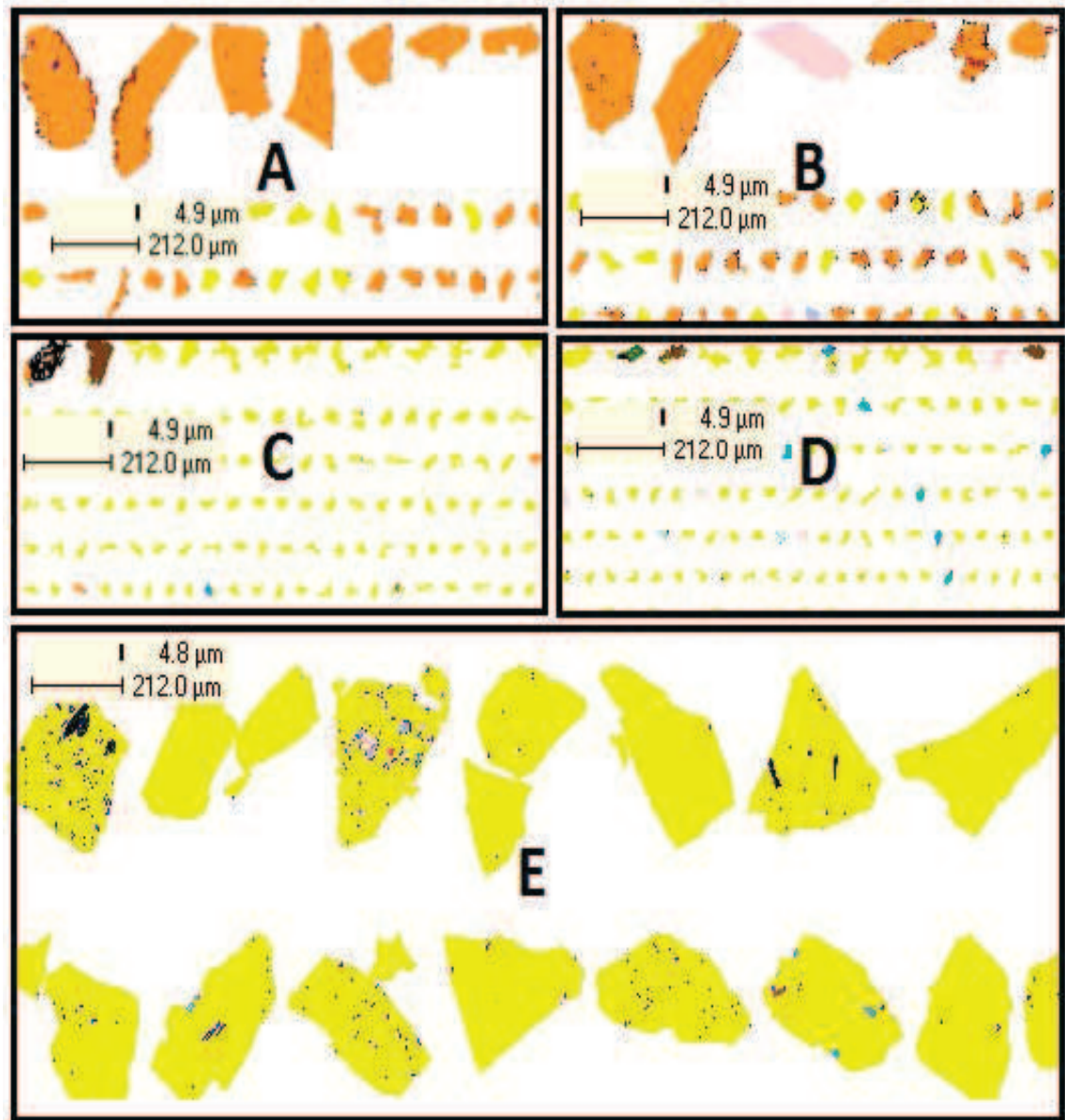


Figura 59: Mapa de minerales de las pruebas realizadas con calcopirita natural en presencia de iones de plata. A.- Prueba sin aditivo; B.- Prueba con 2 ppm de Ag^+ en medio clorurado; C.- Prueba realizada con una razón CPy:Py de 1:5 y 5 ppm de Ag^+ en medio clorurado; D.- Prueba realizada con una razón CPy:Py de 1:5 y 2 ppm de Ag^+ en medio sulfatado; E.- Muestra de pirita natural utilizada en pruebas de lixiviación. Color mineral: amarillo= Pirita; naranja= Calcopirita y negro= azufre.

Al igual que en las pruebas realizadas con pirita como aditivo se detectó la presencia de sulfuros de cobre y “molibdenita” (posible azufre) en los bordes de las partículas de calcopirita pero estas no se encontrarían pasivando la superficie del mineral ya que existe área libre que podría estar en contacto con los reactantes. Al igual que en las pruebas realizadas con pirita como aditivo, los residuos de lixiviación no presentaron un aumento de masa de los sulfuros de cobre por lo que es probable que una vez que se forman estos reaccionan con el medio liberando cobre. Situación contraria a lo ocurrido con la “molibdenita” (azufre), donde en todos los casos su masa aumentó en los residuos en comparación a las de alimentación. En la Figura 60 se encuentra graficado este aumento y se observa que en un medio sulfatado (ácido sulfúrico) el aumento de masa fue menor al obtenido en comparación a las otras experiencias aún así cuando la disolución de cobre fue importante. Probablemente se deba a que existió una menor disolución de la pirita en comparación a las otras dos pruebas ya que los potenciales de solución alcanzados fueron menores.

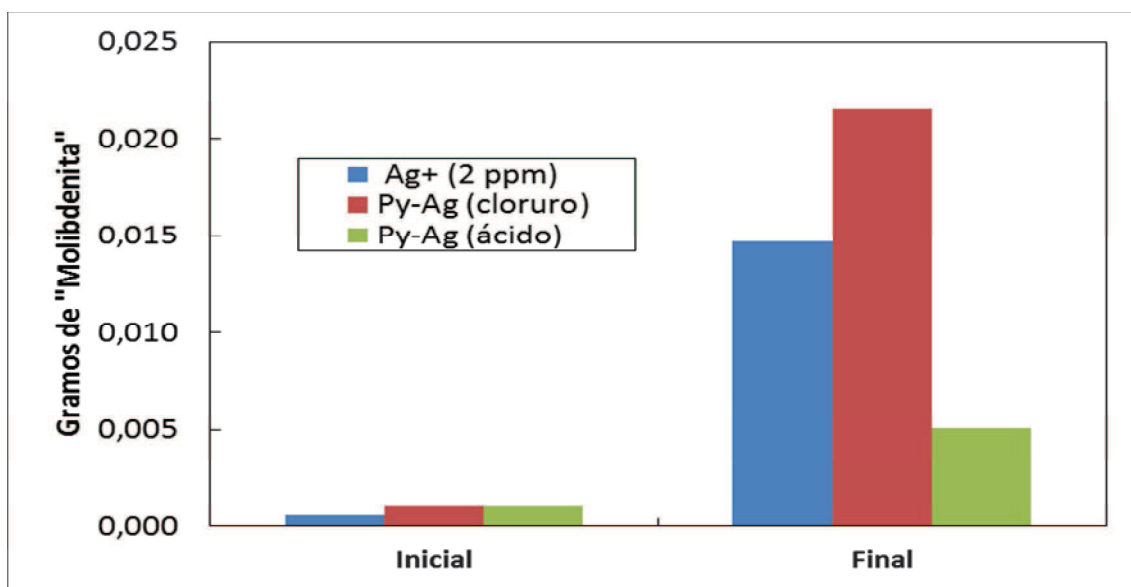


Figura 60: Aumento de masa de la “molibdenita” o “azufre” detectada por QEMSCAN.

4.4.2.3. Termodinámica de los iones de plata en medios clorurados a 50°C.

En la Figura 61, Figura 62 y Figura 63 se presentan los diagramas de especies del sistema Ag(I)-cloruro a distintas concentraciones de iones de plata (1, 5 y 25 ppm respectivamente). Las ecuaciones utilizadas en este análisis se encuentran en el Anexo 5. En las tres situaciones se observa que las especies predominantes son los complejos AgCl_3^{2-} y AgCl_2^- , además del precipitado AgCl cuya presencia aumenta al aumentar la cantidad de Ag^+ en el sistema.

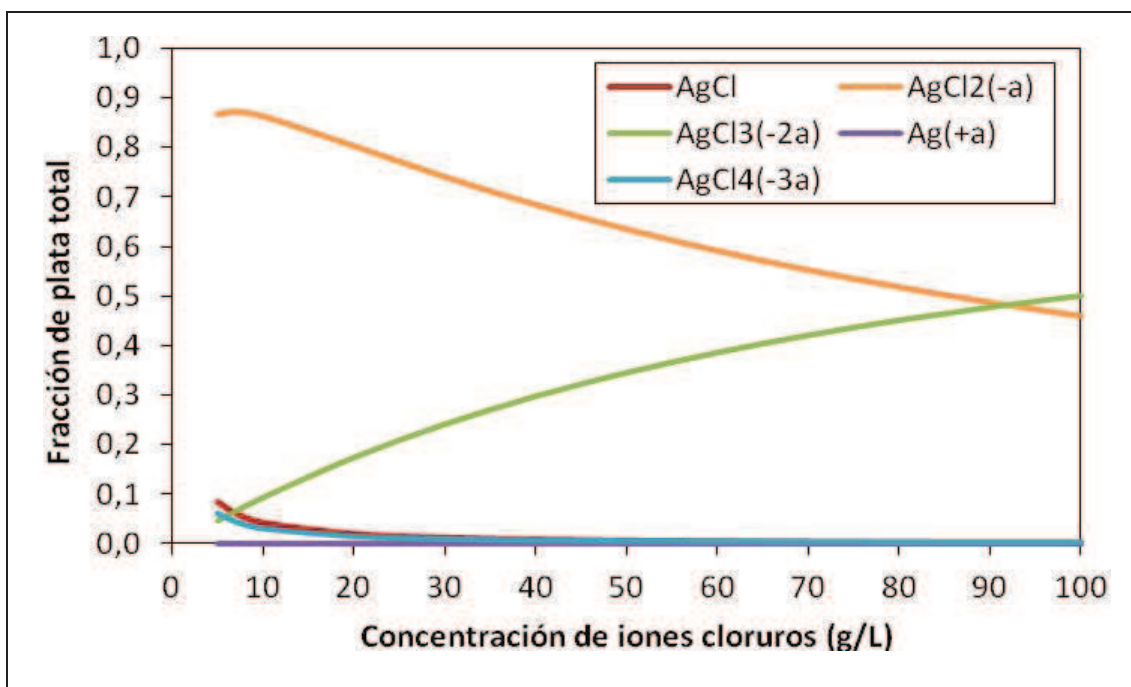


Figura 61: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 1 ppm de Ag^+ .

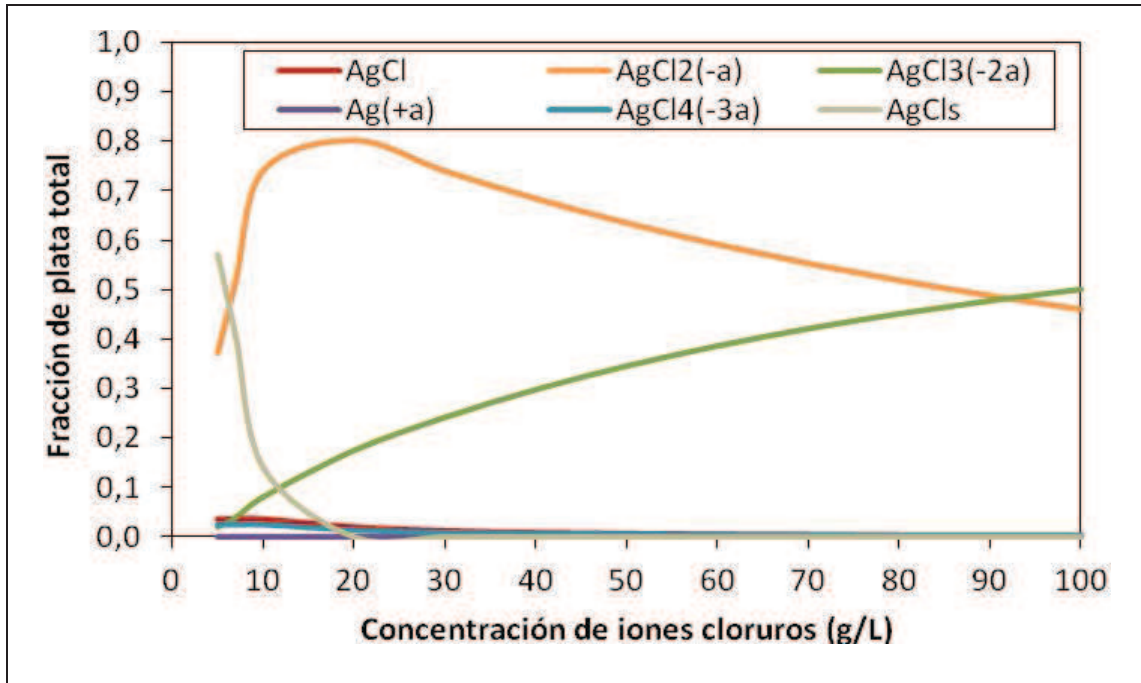


Figura 62: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 5 ppm de Ag⁺.

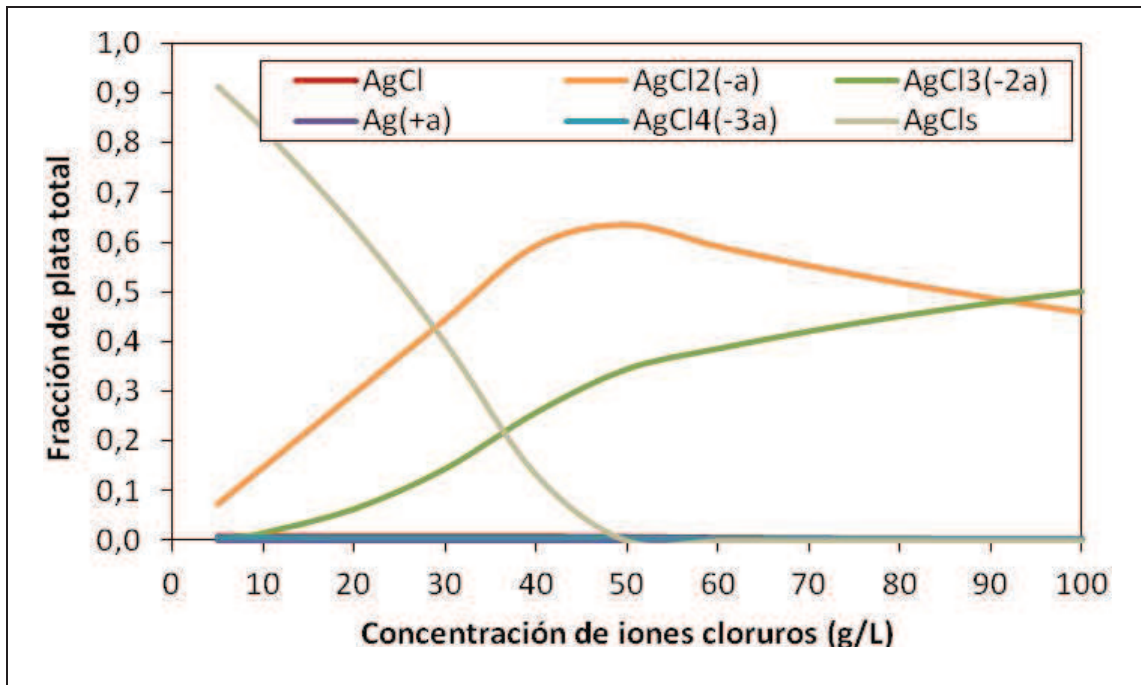


Figura 63: Diagrama de especies del sistema Ag(I)-cloruro a 50°C y 25 ppm de Ag⁺.

Según algunos autores, el efecto catalizador de los iones de plata en la disolución de la calcopirita en un medio clorurado es menos efectivo en comparación a un medio sulfatado (comunicación verbal, Velásquez, 2011) ya que por lo observado en los diagramas de especies, este ión se encuentra principalmente como complejo por lo que existen menos iones Ag^+ disponibles para la reacción. Según los resultados obtenidos en nuestros experimentos de lixiviación con calcopirita natural, esto es correcto, ya que claramente fue más rápida la disolución de la calcopirita en un medio sulfatado en comparación a la obtenida en un medio clorurado. Además cabe mencionar que bajo las concentraciones de iones cloruros utilizados en el presente estudio no se espera que exista la presencia de AgCl (s) según lo indica los cálculos termodinámicos y esto está en acuerdo con los análisis de QEMSCAN.

4.4.3. Óxido de manganeso

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de lixiviación de concentrado y calcopirita natural en presencia de MnO_2 como aditivo.

4.4.3.1. Concentrado de calcopirita

En la Figura 64 se presenta la disolución de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm) en presencia de diferentes concentraciones de manganeso. A partir de ella se observa que existe un leve efecto catalizador de este aditivo a pesar de los altos valores de los E_h alcanzados. Este efecto es mayor para la prueba con 5 g/L de Mn, en la cual existió una mayor disolución de manganeso que de cobre como se puede observar en la Figura 65. Esta situación se puede explicar a través de la forma de los cristales del óxido de manganeso tal como se puede observar en la Figura 66. Probablemente debido a la forma prismática del MnO_2 , existe una

mayor superficie efectiva para reaccionar, por lo que podría haber provocado la mayor disolución del óxido de manganeso (IV) en comparación a la lograda por la calcopirita, sumado además a la alta reactividad de esta especie (comunicación verbal Avendaño, M. noviembre 2011). Esto se puede observar en la forma de los cristales después de la disolución los cuales se encuentran redondeados en comparación a su forma inicial. Además, la alta disolución de Mn explica los altos valores de potencial en la solución.

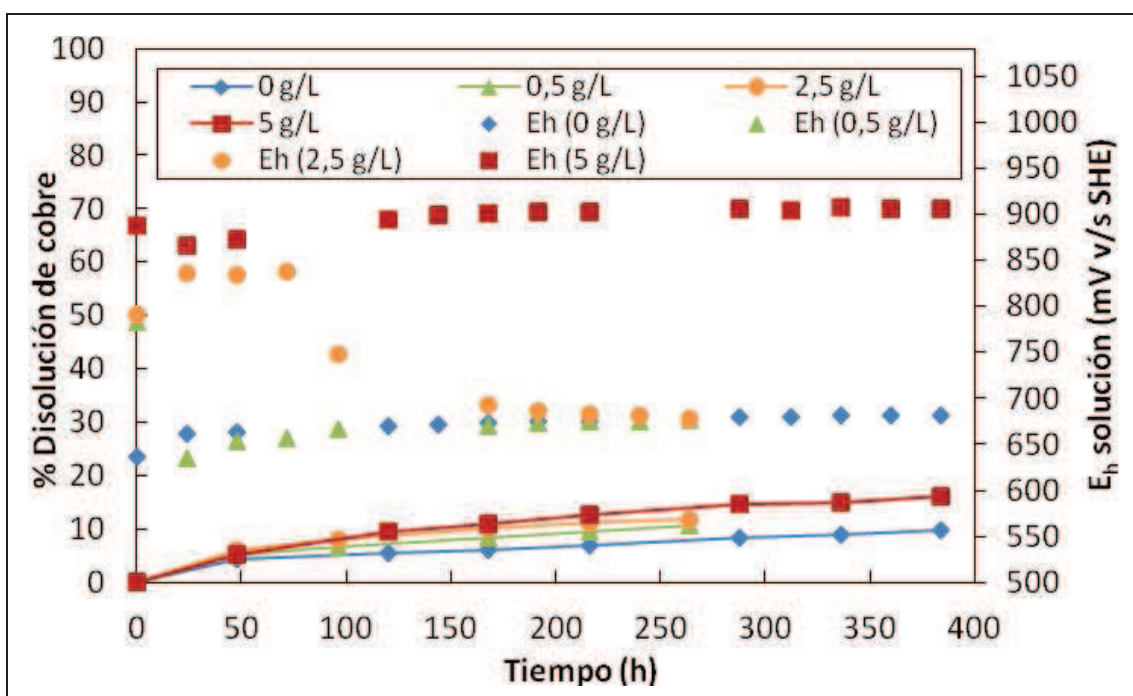


Figura 64: Disolución de cobre a partir de un concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm) en presencia de MnO_2 como aditivo. Condiciones utilizadas: pruebas en reactor instrumentado a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 .

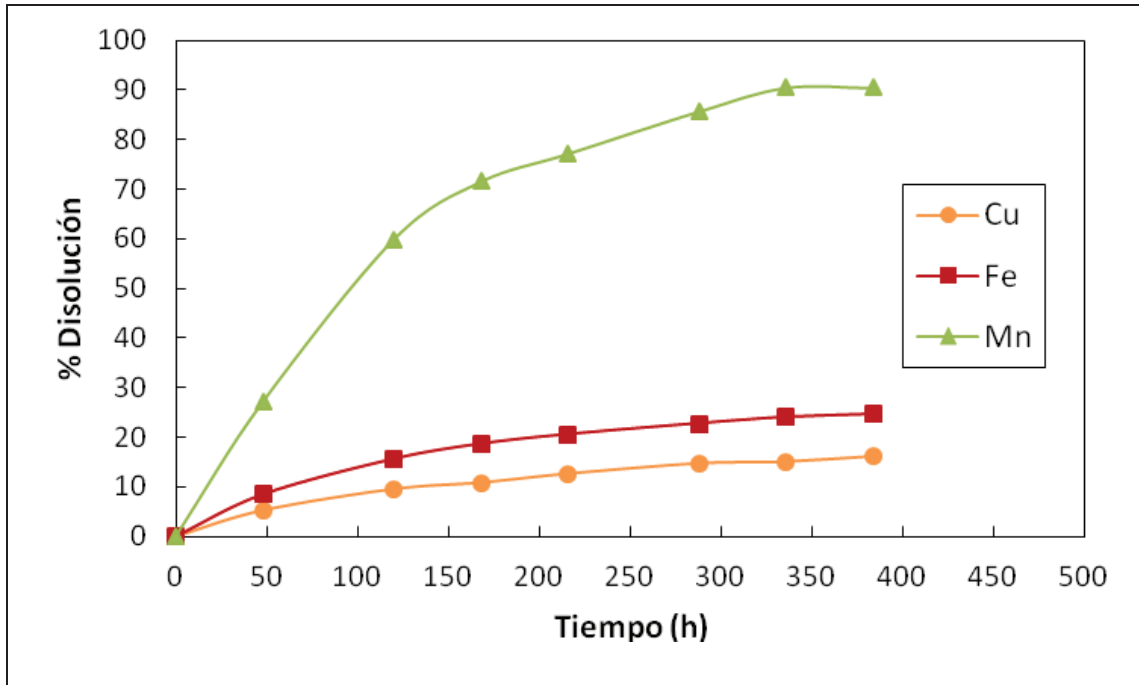


Figura 65: Porcentaje de disolución de Cu, Fe y Mn para la prueba realizada con concentrado de calcopirita (P_{80} 72,44 μm) y 5 g/L de Mn. Condiciones utilizadas: reactor instrumentado a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2M de H_2SO_4 .

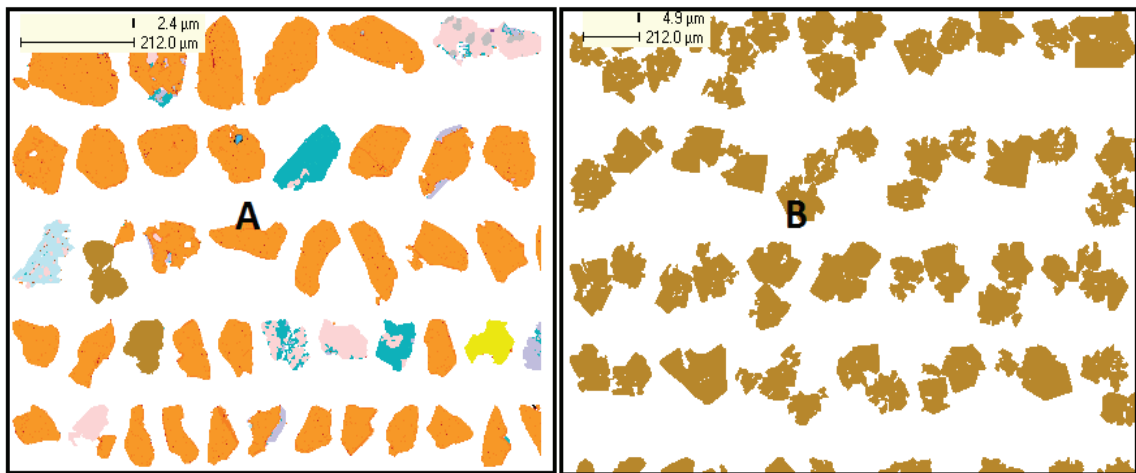


Figura 66: Mapa de minerales para: A.- residuos de la prueba realizada con concentrado de calcopirita y 5 g/L de Mn; B.- MnO_2 utilizado en pruebas de lixiviación.

Con respecto a la baja disolución de la calcopirita, se podría decir que la mayor cantidad de iones cloruros y H^+ fueron utilizados para lixiviar al manganeso quedando poca disponibilidad de estos para este sulfuro primario.

Es importante notar que a pesar de los altos potenciales alcanzados y de las bajas disoluciones de cobre, en los mapas de minerales no se observa evidencia que exista una capa pasivante la cual sea responsable de la baja cinética alcanzada (de igual forma que las pruebas realizadas con pirita y plata como aditivos).

4.4.3.2. Calcopirita natural

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas con calcopirita natural y la adición de MnO_2 como aditivo. En la Figura 67 se encuentran los porcentajes de cobre disuelto obtenidos para cada experiencia. A partir de estos, se observa que el MnO_2 afecta de manera negativa la disolución de la calcopirita ya que todas las curvas se encuentran bajo la curva que no contiene este aditivo excepto para la prueba que contiene pirita, óxido de manganeso (IV) y calcopirita natural en proporciones 1:5:5, donde la disolución es negativa por lo que todo el cobre inicial de la solución de lixiviación (0,5 g/L de Cu^{2+}) precipitó.

Esta situación puede ser explicada a través de los potenciales de solución y además el tamaño de partícula de las especies. Como se muestra en la Figura 68, los potenciales alcanzados por las pruebas que contiene razones de CPy: MnO_2 de: 1:1, 1:3, 1:5 y 5 g/L de Mn, sobre los 750 mV, provocaron la rápida disminución inicial de la disolución de la calcopirita. Esta podría ser la razón por la que dichas curvas se encuentran bajo la curva sin la presencia de aditivos, cuyo potencial de solución es mucho menor (650 mV).

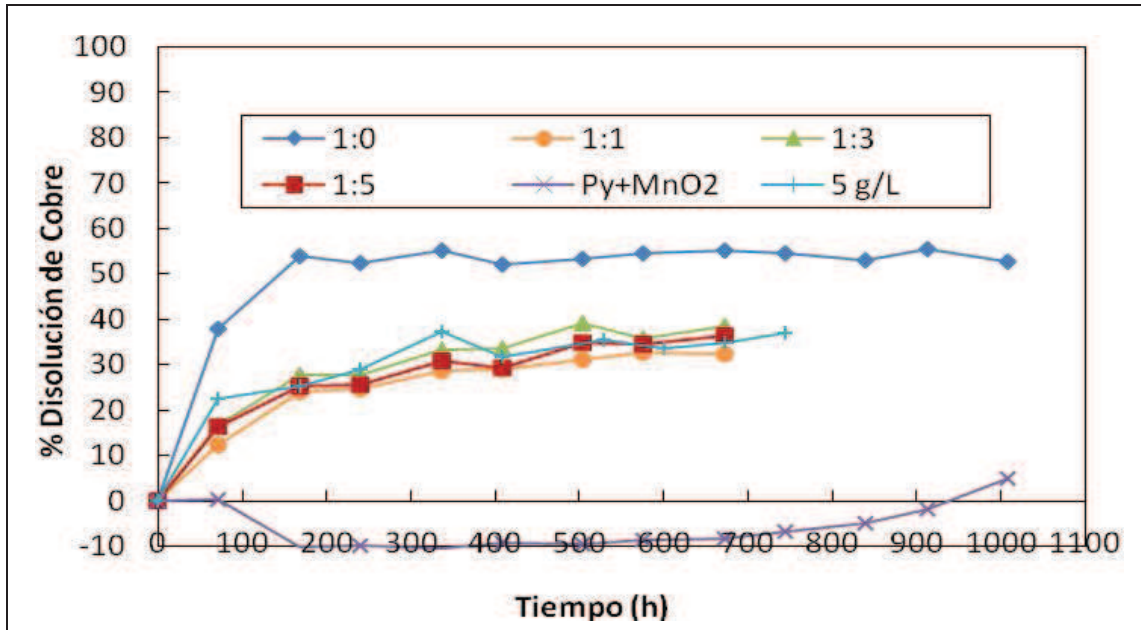


Figura 67: Disolución de cobre a partir de pruebas realizadas a 50°C, 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} y 0,2 M H_2SO_4 en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 .

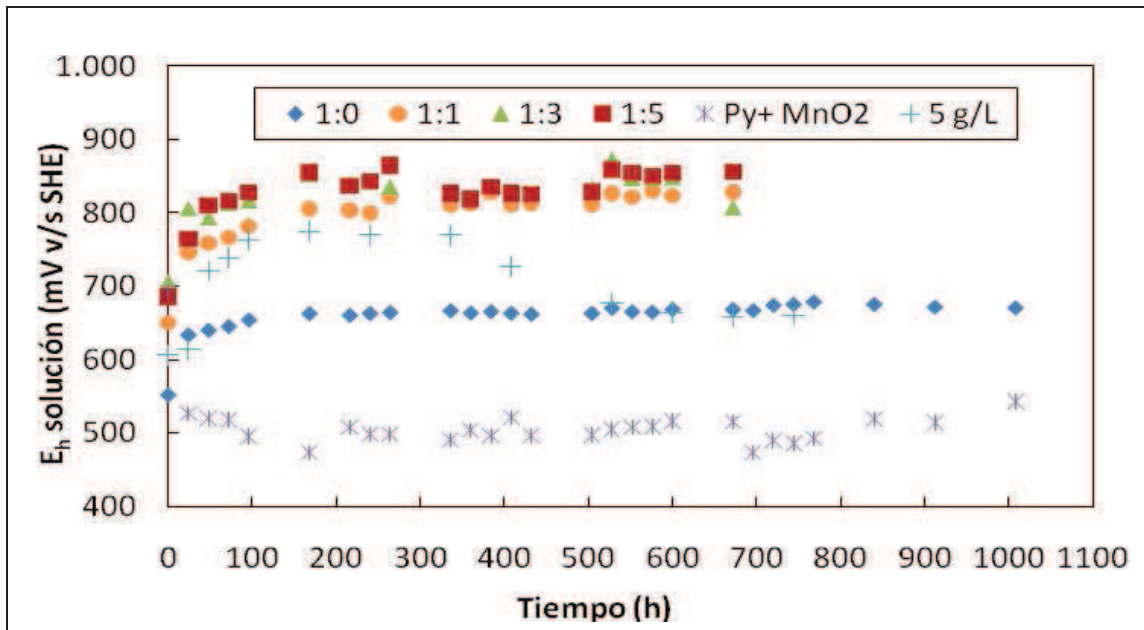


Figura 68: E_h de solución de las pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 .

El rápido aumento de los potenciales de solución se debe a la disolución de MnO_2 , ya que se oxida rápidamente a Mn^{2+} y Mn^{4+} .

En la Figura 69 se puede observar el mapa mineral de la prueba realizada con 1:3 de CPy: MnO_2 . A partir de ella se puede ver que no existió un importante ataque para la calcopirita. Probablemente se deba también debido a la diferencia importante de tamaño entre partículas calcopirita y MnO_2 (IV) (Figura 70).

Sería interesante estudiar el efecto de este aditivo a un menor tamaño de la partícula y comparar con lo obtenido en las pruebas ya presentadas.

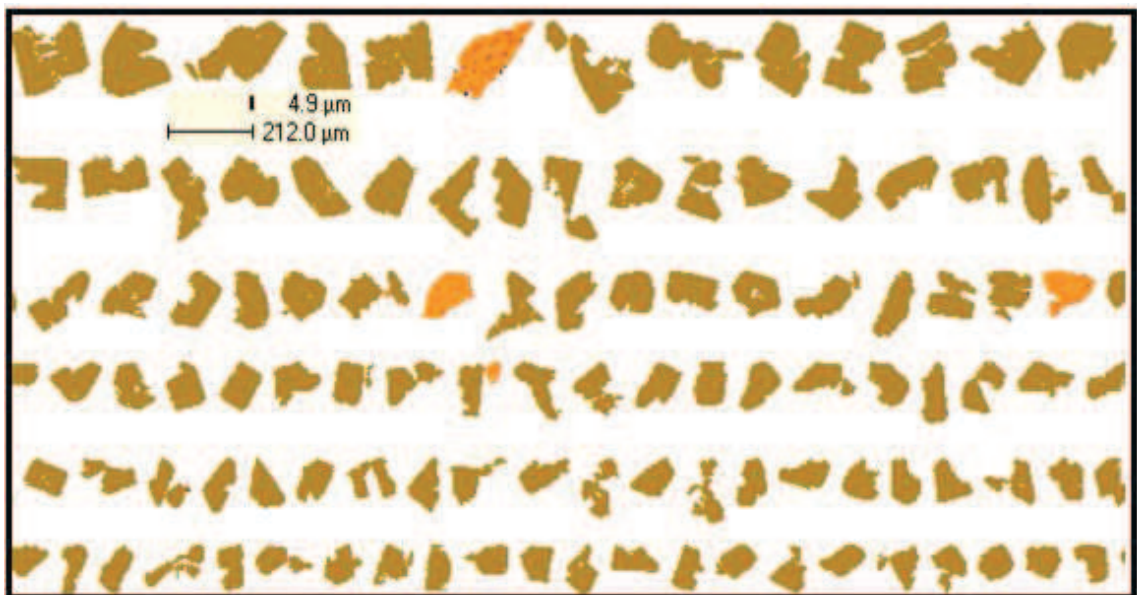


Figura 69: Mapa de minerales de la prueba realizada con una proporción de CPy: MnO_2 de 1:3. Color de minerales: café= MnO_2 y naranja= CPy.

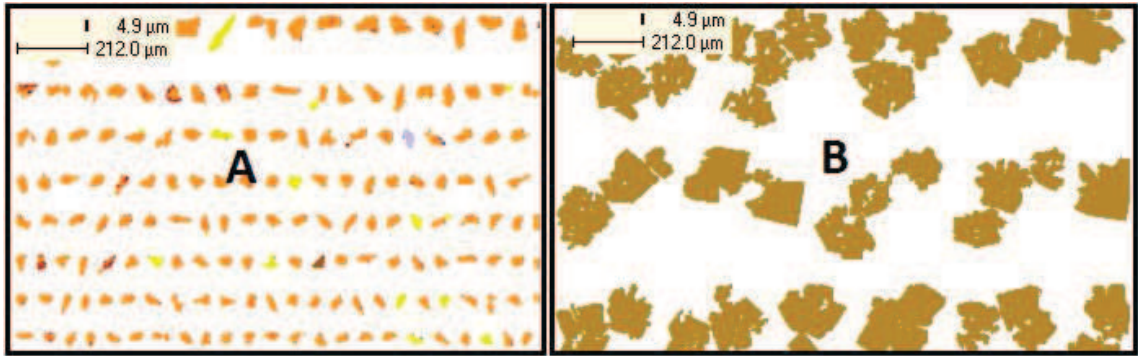


Figura 70: Mapa de minerales de: A.- Calcopirita natural; B.- Óxido de manganeso (IV). Color de minerales: café= MnO_2 ; amarillo= Py y naranja= CPy.

Situación similar ocurrió en la prueba realizada con 5 g/L de Mn. En la Figura 71 se presentan los residuos (Figura 71A) y cabeza (Figura 71B). A partir de ella se observa que no existe una gran diferencia entre ambas muestras y esto está en acuerdo con lo presentado en la gráfica de disolución de calcopirita.

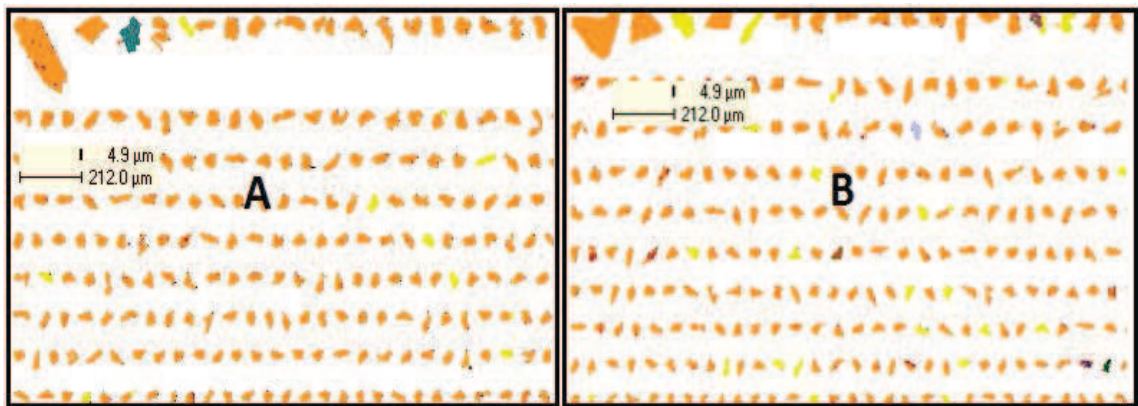


Figura 71: Mapa de minerales para: A.- Prueba realizada con 5 g/L de Manganeso. B.- calcopirita natural. Colores minerales: café= MnO_2 ; naranja= CPy; amarillo= Py.

En ambas experiencias (1:3 de CPy: MnO₂ y 5 g/L de Mn) no se observó la existencia de una capa que cubriera la superficie de la calcopirita la cual pudiese ser la responsables de las bajas disoluciones de cobre.

Para el caso de la prueba que contenía CPy:Py:MnO₂, los potenciales disminuyeron a valores bajo 540 mV y el pH aumentó a 4 (ver Figura 72). Esto probablemente provocó que el cobre inicial presente en la solución precipitara y por ende las disoluciones de Cu resultaran negativas.

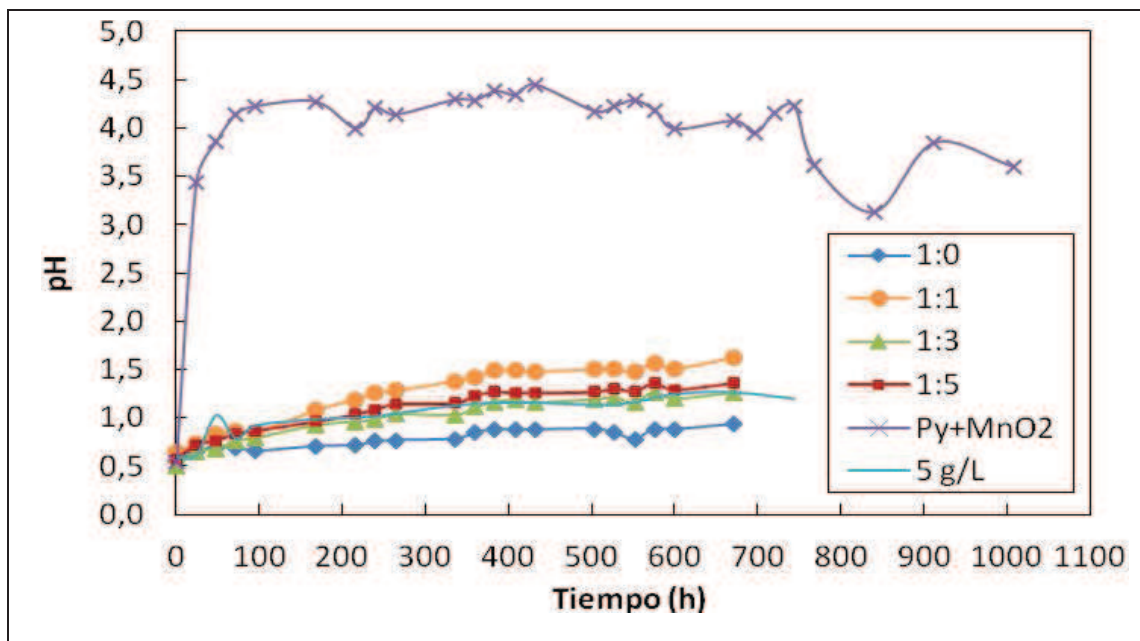


Figura 72: pH de la solución de pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural presencia de distintas concentraciones de MnO₂.

Además de la precipitación de cobre, también ocurrió la precipitación de hierro debido a que no se detectó este elemento en solución como se puede observar en la Figura 73 y a la tonalidad de los residuos de lixiviación (café rojizo). Esto, al igual que el cobre está relacionado a los pH de solución. Otro punto importante de esta prueba es que sólo existió disolución de manganeso, como se puede apreciar en la Figura 73.

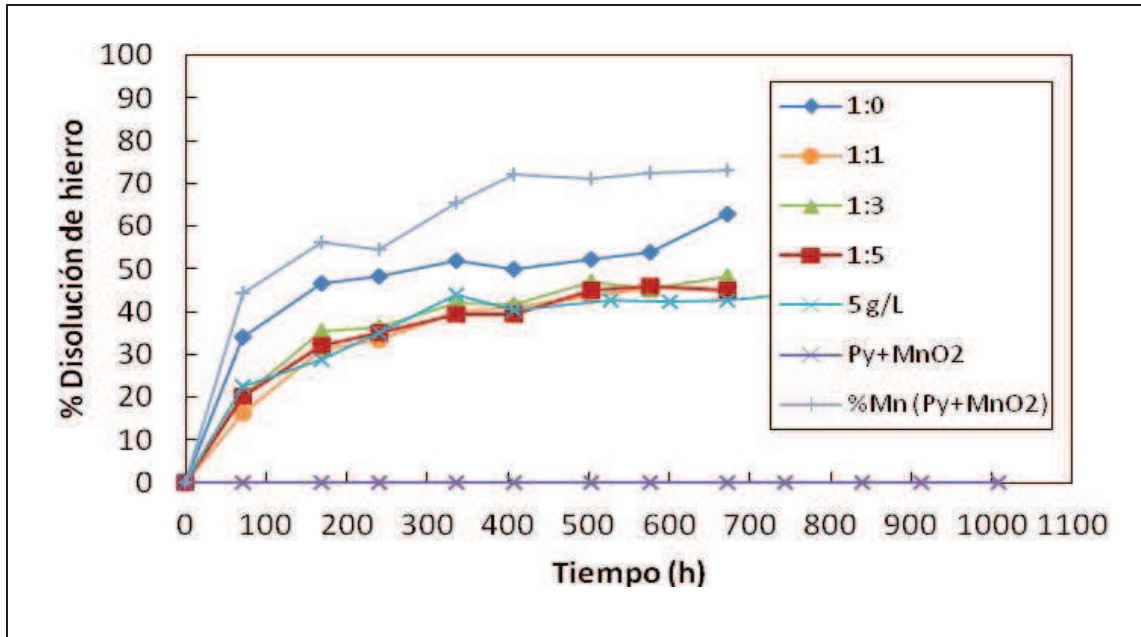


Figura 73: Disolución de hierro a partir de pruebas realizadas en matraces agitados con calcopirita natural en presencia de distintas concentraciones de MnO_2 .

A partir del mapa de minerales (Figura 74) se puede corroborar lo mencionado anteriormente. En él, se observa la presencia de precipitados de cobre sobre la superficie del óxido de manganeso (IV), pareciera ser atacamita. Esto se debe probablemente a que la forma prismática y los grandes tamaños de las partículas del MnO_2 poseen una gran superficie efectiva disponible para la reacción y además la gran reactividad de este compuesto lo hace susceptible a la precipitación de especies sobre su superficie, como fue el caso de la atacamita. Por lo que teniendo disponible cobre, cloruro, oxígeno e iones de hidrógeno y bajo las condiciones de pH alcanzadas se formó este precipitado de cobre. Cabe mencionar que según la información obtenida a partir de la masas de los residuos, aparentemente este precipitado se formó con el cobre que provenía de la solución inicial y además el cobre disuelto de la

calcopirita, ya que como se puede observar en la Figura 75, existieron pérdidas de masa de la calcopirita.

También se observa en la Figura 76 que hubo formación de sulfuros de cobre ya que ocurrió un aumento de masa con respecto a la alimentación, cuya lixiviación no ocurrió como fue el caso de las pruebas ya mencionadas. Estos sulfuros de cobre se formaron en los bordes de las partículas de calcopirita o dióxido de manganeso y además junto a las partículas de precipitados de cobre (ver Figura 74).

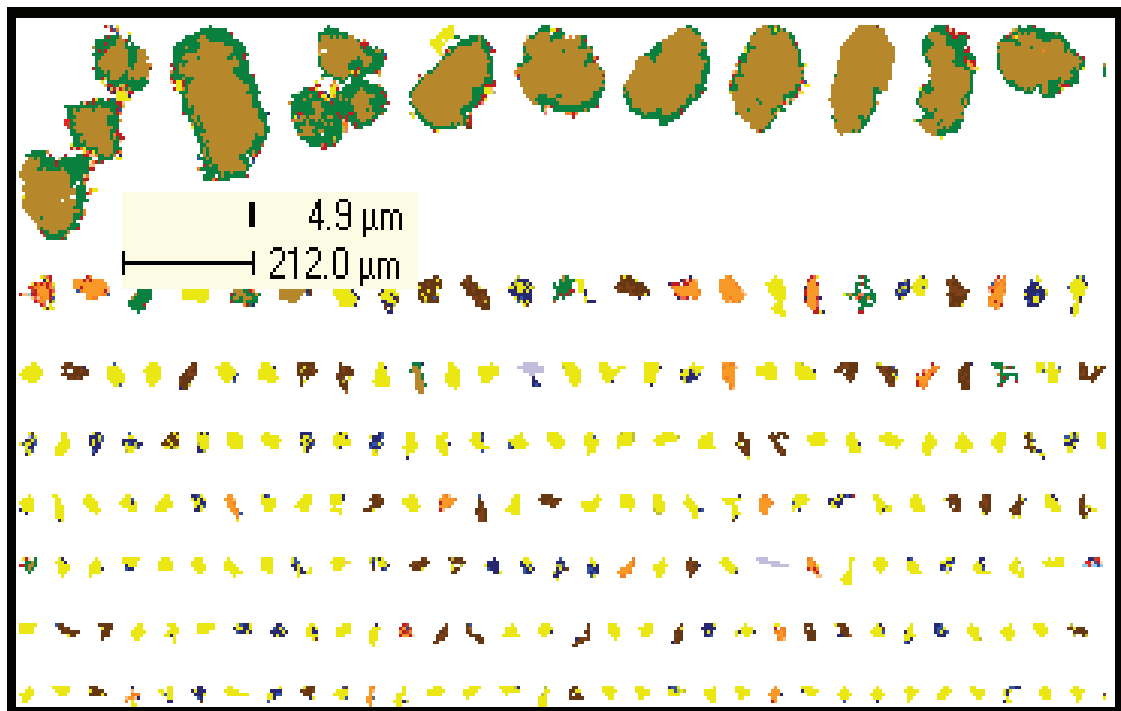


Figura 74: Mapa de minerales para los residuos de la prueba realizada con calcopirita, pirita y óxido de manganeso (IV) en proporciones 1:5:5 respectivamente. Colores de minerales: café claro=Óxido de Mn; amarillo= Pirita; naranja=Calcopirita; verde= Atacamita; café oscuro= Óxidos de Fe, rojo= sulfuros de cobre y azul oscuro= Jarosita.

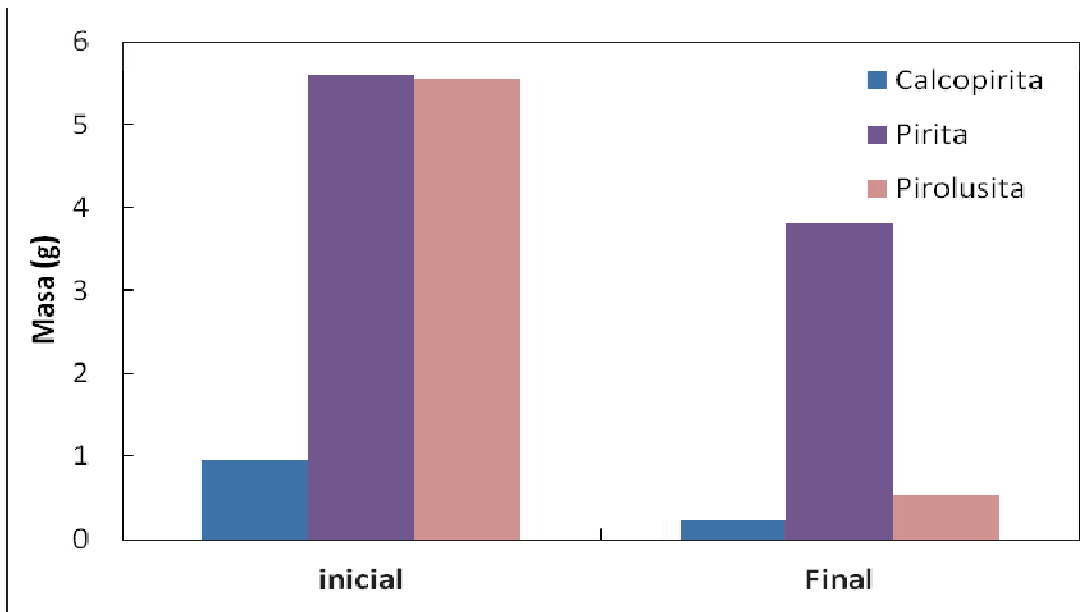


Figura 75: Pérdida de masa de las especies principales para la prueba realizada con una razón 1:5:5 de CPy:Py:MnO₂.

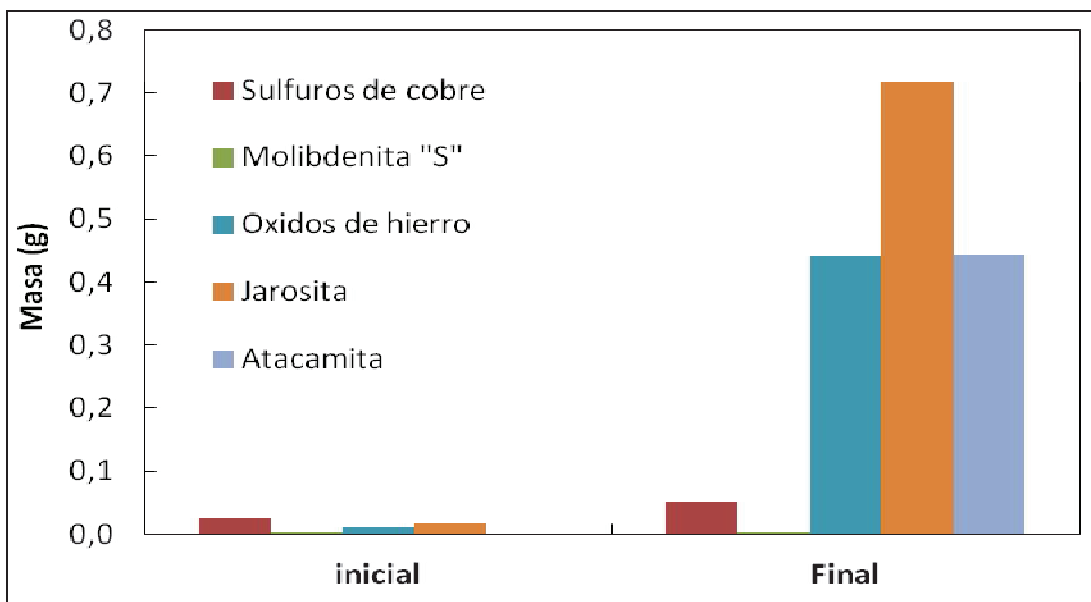


Figura 76: Aumento de masa de especies de la prueba realizada con una razón 1:5:5 de CPy:Py:MnO₂.

Esto resulta muy interesante para futuras investigaciones donde se pueden utilizar especies de este tipo tales como copper wad para la eliminación de impureza a partir de concentrados sucios ya que estos compuestos poseen una superficie porosa la cual es capaz de adsorber muchas especies.

Para el caso de precipitados de hierro, en el mapa de minerales se observa la presencia de óxidos de hierro y jarosita. Ambos están localizados en los bordes de las partículas de pirita como se puede observar en la Figura 74. Esta situación probablemente se deba a que el MnO_2 actuó como un catalizador de la disolución de la pirita y debido a las condiciones de pH presentes este hierro disuelto precipitó a la forma de jarosita u óxidos de hierro (Figura 76). Esto también explicaría la alta disolución de manganeso. En la Figura 75 se observa la pérdida de masa de ambas especies y en la Figura 76 la formación de las nuevas especies. Existen autores que han reportado el efecto catalizador del MnO_2 en la disolución de la pirita mediante un contacto galvánico, debido a la diferencia de potenciales de reposo entre ambos minerales donde la pirita se oxida a Fe^{2+} y el óxido de manganeso (IV) se reduce al ión Mn^{2+} .

Es importante notar que no existió un aumento de la “molibdenita” o “azufre” en los residuos, probablemente se deba a la formación de los sulfuros de cobre.

4.5. Pruebas en columnas

A continuación se presentan los resultados de las pruebas realizadas con mineral de calcopirita en columnas de lixiviación bajo diferentes condiciones. En la Figura 77 se presentan las pruebas realizadas con una solución inicial de 50 g/L de Cl^- y 0,5 g/L de Cu^{2+} y las variables modificadas fueron el pH de la solución de riego y la temperatura de la columna.

Además, se adicionó una columna la cual contenía mineral oxidado con el objetivo de tener una referencia con respecto a la cinética alcanzada por un mineral que contiene principalmente calcopirita. Claramente se observa la mejor cinética de los minerales oxidados, como se espera.

Con respecto a la temperatura, se puede observar que existe un efecto positivo de esta variable, tal como era esperado, aumentando al doble el porcentaje de disolución de cobre cuando la temperatura se eleva entre los 45 – 50°C. Esto es un factor importante al momento de realizar una evaluación técnica y económica para este tipo de proceso.

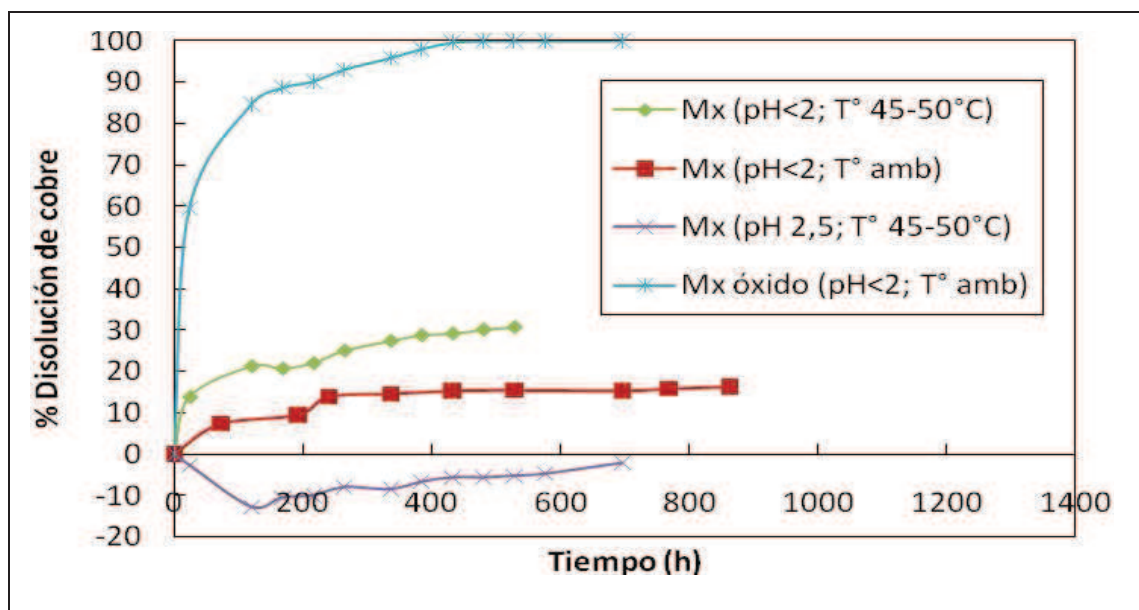


Figura 77: Disolución de cobre a partir de un mineral de calcopirita a diferentes condiciones y un mineral oxidado.

Otra variable evaluada fue el pH de la solución de riego, el cual fue mantenido a 2,5 y bajo 2. Según los resultados obtenidos se observa un efecto negativo en la disolución de cobre al utilizar un pH de 2,5 en la solución de riego. Se puede observar que ocurrió la precipitación del cobre inicial presente

en la solución de riego. Esto puede que haya ocurrido debido a las condiciones de pH utilizada y potencial de solución alcanzada. En la Figura 78 se observa que la tendencia del potencial de solución para esta prueba es la misma a la obtenida por la curva de porcentaje de disolución versus tiempo. Esto nos podría indicar que bajo estas condiciones de pH, probablemente se necesiten mayores valores de potencial de solución para lograr lixiviar el cobre a partir de un mineral que contiene principalmente calcopirita ya que al aumentar el E_h pareciera que el cobre disuelto también aumenta.

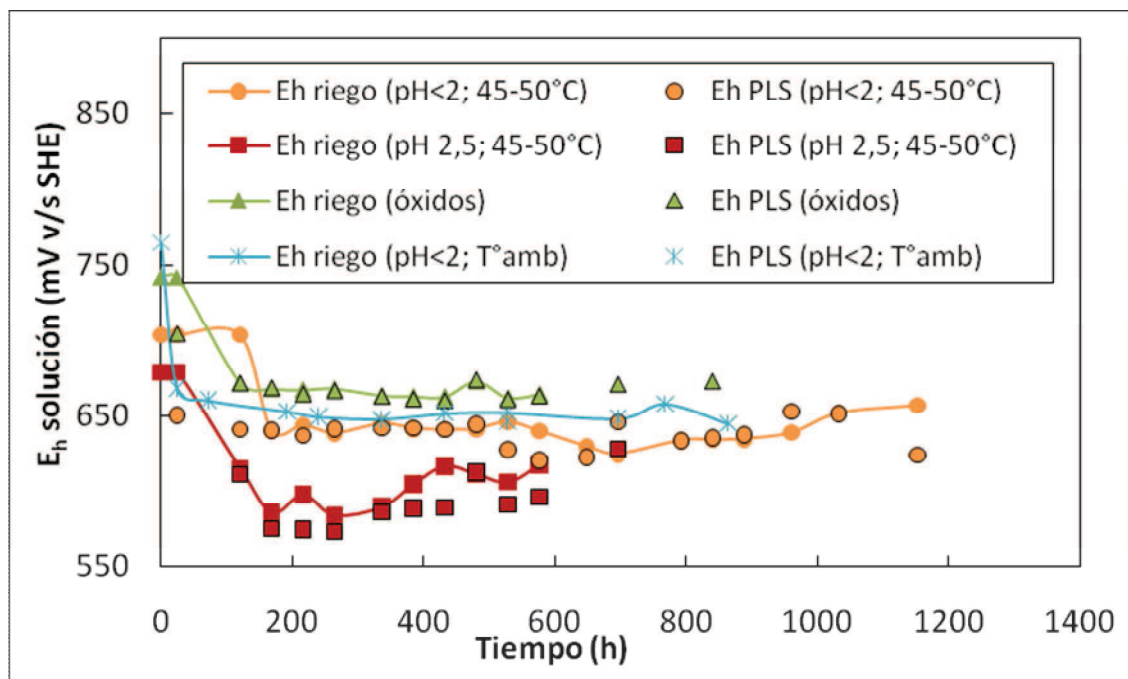


Figura 78: Potenciales de entrada y salida de las pruebas realizadas en columnas con mineral de calcopirita.

Se realizaron dos pruebas adicionales en columnas con mineral de calcopirita a las cuales se les adicionó concentrado de calcopirita en una razón 1:5 de concentrado:mineral.

En ellas se modificó la cantidad de iones de cloruro en la solución de riego. Los resultados son presentados en la Figura 79 y es posible observar el efecto positivo del aumento de la concentración de los iones cloruros, al contrario de lo obtenido en los reactores instrumentados. Cabe mencionar que ambos métodos (reactores y columnas) no son comparable debido a que son condiciones diferentes. En los reactores las partículas de mineral están completamente en contacto con los reactantes presentes en la solución en cambio en las columnas esta situación cambia.

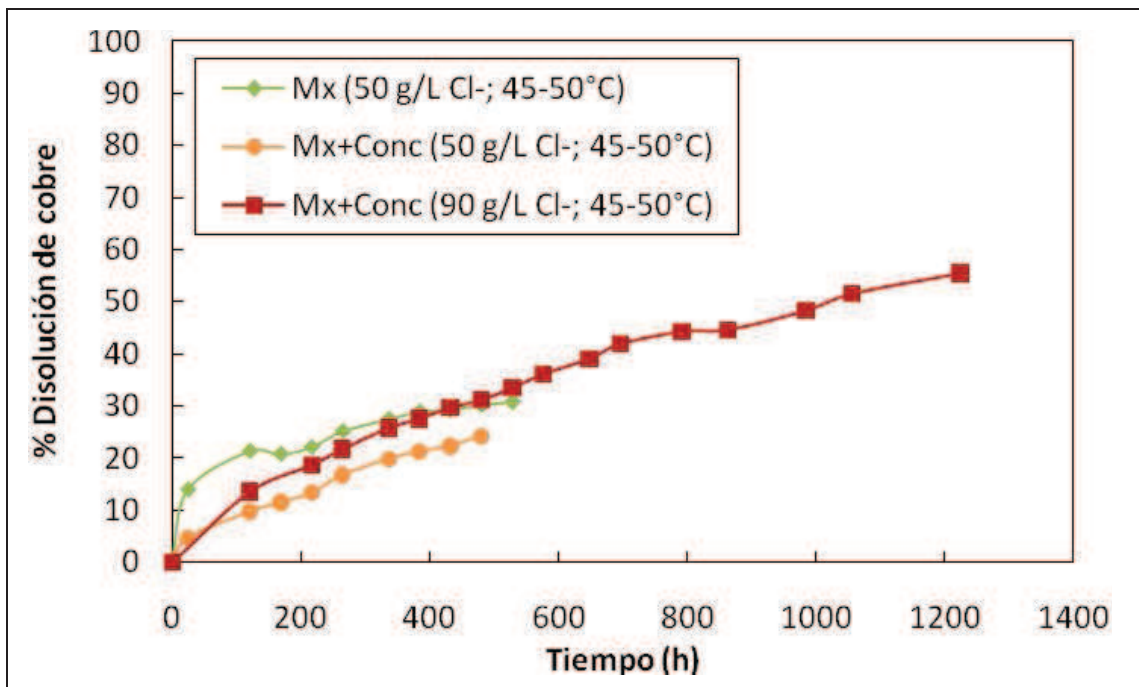


Figura 79: Disolución de cobre a partir de las pruebas realizadas en columnas con mineral de calcopirita y la adición de concentrado, en las cuales se varió la concentración de iones cloruros en la solución de riego.

Con respecto a la presencia de concentrado en la disolución del mineral de calcopirita, se observa que existe un efecto negativo. Es posible que se relacione a la poca permeabilidad y percolabilidad de la columna que contenía mineral y concentrado debido a la mayor presencia de finos, por lo que la solución no tuvo acceso a todos los lugares de la columna aún cuando se realizó aglomeración.

Un aspecto importante que se observó durante la realización de estas pruebas fue la formación de un precipitado color amarillo en los bidones que contenía la solución de riego. Para ambas columnas, a 50 g/L y 90 g/L de iones cloruros, se observó este precipitado. Se envió a analizar uno de ellos (columna a 90 g/L) y los resultados son prestados en Tabla 14. Como se observa en la tabla, este precipitado está compuesto principalmente por hierro y azufre. Aunque existe cobre en un porcentaje menor, este efecto no es deseado ya que estaríamos perdiendolo en este compuesto.

Tabla 14: Análisis químico del precipitado de la columna con mineral y concentrado a 90 g/L de iones cloruros.

Elemento	Porcentaje másico
Cu _T	1,60
Fe _T	30,0
S	10,5

5. CONCLUSIONES

La disolución de la calcopirita en medios clorurados realizadas en reactores instrumentados y matraces agitados es dependiente del potencial de la solución. Cuando los E_h alcanzan valores entre 540 - 630 mV (SHE) las velocidades de disolución son aceptables y cuando aumentan sobre este rango, la disolución disminuye considerablemente.

La presencia de los iones cloruro en la disolución de concentrado de calcopirita en reactores instrumentados mejora la cinética de disolución desde 3,33% a 9,71% en 384 horas y al aumentar su concentración no existe un efecto significativo. Al contrario, la presencia inicial de iones cúpricos no afecta las velocidades de disolución.

Los agitadores magnéticos provocan una disminución del tamaño de las partículas del mineral debido a la abrasión provocada por el tipo de agitador, aumentando así la disolución del concentrado de calcopirita (70% en 1460 horas), incluso a valores de $E_h > 650$ mV.

A pH entre 2 y 4,5 la disolución de cobre a partir del concentrado de calcopirita en reactores instrumentados es mejorada debido a que a estos pH no existe hierro en solución ya que se forman precipitados de este elemento provocando una disminución de los E_h donde la velocidad es aceptable. La presencia de precipitados de hierro bajo las condiciones estudiadas no provocó la pasivación de la calcopirita.

La disolución del concentrado de calcopirita en reactores instrumentados es afectada positivamente con el aumento de la temperatura entre 35 – 75°C con un valor de energía de activación de 96,55 kJ/mol indicándonos que la velocidad es controlada por la reacción química. A 90°C las partículas sufrieron una aglomeración lo cual ocasionó un efecto negativo en la disolución.

Según la termodinámica de disolución de la calcopirita en medios clorurados a 50°C; 1,08 g/L de Cu_T y 0,51 g/L de Fe_T , el par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ es mejor oxidante para la calcopirita sobre los 15 g/L de iones cloruros y bajo este valor, el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Los iones Fe^{3+} en medios clorurados se encuentran principalmente formando complejos estables con los iones cloruros de la forma FeCl^{2+} , por lo que no están disponibles para la reacción de disolución de la calcopirita, además su presencia provoca un aumento de los potenciales de solución a valores donde la velocidad disminuye considerablemente. Para el caso de los iones de cobre, el Cu^+ en medios clorurados es estabilizado formando complejos fuertes con los iones Cl^- dejando así Cu^{2+} disponible para la disolución de la calcopirita. Los principales complejos clorurados-Cu(I) son CuCl_2^- y CuCl_3^{-2} y el principal complejo clorurado-Cu(II) es CuCl^+ .

La pirita y los iones de plata poseen un efecto catalizador en la reacción de disolución del concentrado y calcopirita natural. La presencia de ambos mejoran aún más la velocidad de disolución y el efecto es mayor en un medio sulfatado. Esto se debe a que en medios clorurados los iones de plata se encuentran formando principalmente complejos y precipitados de cloruro-Ag(I), dejando menos Ag^+ disponible para catalizar, situación que no ocurre en un medio sulfatado.

La disolución de la pirita es mínima a potenciales menores a 600 mV y aumenta cuando estos se elevan sobre los 600 mV bajo condiciones de 50 g/L de Cl^- , 0,5 g/L de Cu^{2+} , $\text{pH} < 1,2$ y a 50°C . La disolución de la pirita es un efecto no deseado debido a la pérdida del aditivo catalizador.

El MnO_2 posee un leve efecto catalizador en la disolución del concentrado de calcopirita obteniendo mejor resultado a 5g/L de Mn a pesar de los altos potenciales alcanzados (>700 mV). La mayor disolución de Mn con respecto a la de Cu se debe a la forma prismática de los cristales de MnO_2 , proporcionando una mayor superficie efectiva, y a la mayor reactividad de este tipo de especies. Esto provoca que la mayor cantidad de iones Cl^- y H^+ reaccionen con MnO_2 , quedando pocos disponibles para reaccionar con la calcopirita.

El MnO_2 posee un efecto negativo en la disolución de la calcopirita natural debido a los altos valores de E_h alcanzados (> 700 mV) y a la importante diferencia de tamaños de partículas entre el MnO_2 y la CuFeS_2 .

La presencia de calcopirita, pirita y óxido de manganeso (IV) en proporciones de 1:5:5 provocó la disminución de los potenciales de solución a valores bajo los 540 mV y un aumento de pH a 4. Bajo estas condiciones (pH y E_h) ocurrió la formación de precipitados de cobre (posiblemente atacamita) y hierro (jarosita y óxidos de Fe). Los precipitados de cobre se formaron sobre la superficie del MnO_2 debido a la forma de los cristales, al tamaño de las partículas (mayor superficie efectiva disponible para las reacciones) y a la mayor reactividad de este tipo de compuestos lo cual, todo esto lo hace susceptible a la precipitación de especies sobre su superficie. La formación de precipitados de hierro se encontraron asociados a las partículas de pirita por lo que, el MnO_2 provocó la catalización de la pirita, ya que existió una disolución

importante de Mn. El óxido de manganeso se reduce de Mn^{4+} a Mn^{2+} y la pirita se oxida a Fe^{2+} y S.

Existe un efecto positivo en el aumento de la temperatura en las pruebas realizadas en columnas con mineral de calcopirita, aumentando el doble en el porcentaje de disolución de la calcopirita al elevar la temperatura entre 45 – 50°C. Al contrario, el pH posee un efecto negativo debido a los potenciales de la solución de riego alcanzados (< 650 mV). La presencia del concentrado en razones de 1:5 (concentrado:mineral) provocó una disminución en las velocidades de disolución debido a la poca permeabilidad y percolabilidad de la columna. El aumento en la concentración de iones cloruros posee un efecto positivo en la velocidad de disolución del mineral de calcopirita.

La cinética de disolución de la calcopirita es considerablemente más lenta con respecto a la obtenida con concentrado de calcosina.

6. RECOMENDACIONES

Evaluar el efecto de parámetros y aditivos en la cinética de disolución de la calcopirita manteniendo los potenciales de solución dentro del rango 540 - 630 mV para observar si posee similares efectos.

Realizar análisis con técnicas más apropiadas para evaluar la existencia de la capa pasivante que mencionan varios autores ya que probablemente en el presente trabajo no fue posible detectar debido a los límites de detección del equipo.

Realizar análisis con DRX para determinar qué especie de sulfuros de cobre se encuentra en los bordes de las partículas de calcopirita y además despejar dudas con respecto a la presencia de molibdenita o azufre elemental.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTONIJEVIC, M.M. BOGDANOVIC, G.D. 2004. Investigation of the leaching of chalcopirite ore in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 73: 245-256.
- AL-HARAHSEH, M. KINGMAN, S. AL-HARAHSEH, A. 2008. Ferric chloride leaching of chalcopirite: Synergetic effect of CuCl_2 . *Hydrometallurgy* 91: 89-97.
- CARNEIRO, M.F.C. LEÃO, V.A. 2007. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopirite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 87: 73-82.
- CÓRDOBA, E.M. MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L. GONZÁLEZ, F. BALLESTER, A. 2008a. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* 93: 81-87.
- CÓRDOBA, E.M. MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L. GONZÁLEZ, F. BALLESTER, A. 2008b. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* 93: 88-96.
- CÓRDOBA, E.M. MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L. GONZÁLEZ, F. BALLESTER, A. 2008c. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy* 93: 97-105.
- CÓRDOBA, E.M. MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L. GONZÁLEZ, F. BALLESTER, A. 2009a. Passivation of chalcopirite during its chemical leaching with ferric ion at 68°C. *Minerals Engineering* 22: 229-235.

- CÓRDOBA, E.M. MUÑOZ, J.A. BLÁZQUEZ, M.L. GONZÁLEZ, F. BALLESTER, A. 2009b. Comparative kinetic study of the silver-catalyzed chalcopyrite leaching at 35 and 68°C. *Int. J. Miner. Process* 92: 137-143.
- CRUZ, R. LUNA-SANCHEZ, R.M. LAPIDUS, G.T, GONZÁLEZ, I. MONROY, M. 2005. An experimental strategy to determine galvanic interactions affecting the reactivity of sulfide mineral concentrates. *Hydrometallurgy* 78: 198-208.
- DEVI, N.B. MADHUCHHANDA, M. SRINIVASA RAO, K. RATH, P.C. PARAMGURU, R.K. 2000. *Hydrometallurgy* 57: 57-76.
- DIXON, D.G. BAXTER, K.G. SYLWESTRZAK, L.A. GALVANOX™ Treatment of copper concentrates 2008 [en línea] En: http://www.batemanengineering.com/globaltech_tech_papers_1.php [consulta: 10 Junio 2011].
- DUTRIZAC, J.E. 1990. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 23: 153-176.
- DUTRIZAC, J.E. 1992. The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy* 29: 1-45.
- ELSHERIEF, A.E. 2002. The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution. *Minerals Engineering* 15: 215-223.
- GANTAYAT, P.C. RATH, P.C. PARAMGURU, R.K. RAP, S.B. 2000. Galvanic interaction between chalcopyrite and manganese dioxide in sulfuric acid medium. *Metallurgical and Materials Transactions* 31B: 55- 61.

- GÓMEZ, C. ROMÁN, E. BLÁZQUEZ, M.L. BALLESTER, A. 1997. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions. *Minerals Engineering* 8: 825-835.
- HACKL, R.P. DREISINGER, D.B. PETERS, E. KING, J.A. 1995. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* 39: 25-48.
- HIROYOSHI, N. HIROTA, M. HIRAJIMA, T. TSUNEKAWA, M. 1997. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 47: 37-45.
- HIROYOSHI, N. MIKI, H. HIRAJIMA, T. TSUNEKAWA, M. 2000. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 57: 31-38.
- HIROYOSHI, N. MIKI, H. HIRAJIMA, T. TSUNEKAWA, M. 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy* 60: 185-197.
- HIROYOSHI, N. ARAI, M. MIKI, H. TSUNEKAWA, M. HIRAJIMA, T. 2002. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 63: 257-267.
- HIROYOSHI, N. KITAGAWA, H. TSUNEKAWA, M. 2008. Effect of solution composition on the optimum redox potential for chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 91: 144-149.
- HOLMES, P.R. y CRUNDWELL, F.K. 1995. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy* 39: 353-375.

- KOLEINI, S.M. JAFARIAN, M. ABDOLLAHY, M. AGHAZADEH, V. 2010. Galvanic leaching of chalcopyrite in atmospheric pressure and sulfate media: kinetic and surface studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49: 5997-6002.
- KOLEINI, S.M. AGHAZADEH, V. SANDSTRÖM, A. 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. *Minerals Engineering* 24: 381-386.
- KYOOUNGKEUN, Y. KIM, S. LEE, J. ITO, M. TSUNEKAWA, M. HIROYOSHI, N. 2010. Effect of chloride ions in leaching rate of chalcopyrite. *Minerals Engineering* 23: 471-477.
- LIDDICOAT, J. DREISINGER, D. 2007. Chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 89: 323-331.
- LU, Z.Y. JEFFREY, M.I. LAWSON, F. 2000a. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 56: 145-155.
- LU, Z.Y. JEFFREY, M.I. LAWSON, F. 2000b. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 56: 189-202.
- MADHUCHHANDA, M. .DEVI, N.B. 2000. Galvanic interaction between sulfide minerals and pyrolusite. *Journal Solid State Electrochem* 4: 189-198.
- MATUS, G. Curso de entrenamiento Microtrac S3500. [diapositivas]. Antofagasta, Universidad Católica del Norte. 15-16 junio, 2010.
- MILLER, J.D. McDONOUGH, P.J. PORTILLO, H.Q. 1981. Electrochemistry in silver catalysed ferric sulfate leaching of chalcopyrite.

[en línea] En:

<http://content.lib.utah.edu/cdm4/document.php?CISOROOT=/ir-main&CISOPTR=22219&REC=1> [consulta: 10 Junio 2011].

- MORENO, P.A. ARAL, H. CUEVAS, J. MONARDES, A. ADARO, M. NORGATE, T. BRUCKARD, W. 2011. The use of seawater as process water at Las Luces copper-molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering* 24: 852-858.
- NAZARI, G. ASSELIN, E. 2009. Morphology of chalcopyrite leaching in acidic ferric sulfate media. *Hydrometallurgy* 96: 183-188.
- NAZARI, G. DIXON, D.G. DREISINGER, D.B. 2011. Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox™ process. *Hydrometallurgy* 105: 251-258.
- OU, L. HE, R. FENG, Q. 2007. Influencing factors of pyrite leaching in germ-free system. *J. Cent. South Univ. Technol.* 01: 28-31.
- PRASAD, S. PANDEY, B.D. 1998. Alternative processes for treatment of chalcopyrite – A Review. *Minerals Engineering* 8: 763-781.
- ROMERO, R. MAZUELOS, I. PALENCIA, I. CARRANZA, F. 2003. Copper recovery from chalcopyrite concentrates by the BRISA process. *Hydrometallurgy* 70: 205-215.
- STOTT, M.B. WATLING, H.R. FRANZMANN, P.D. SUTTON, D. 2000. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering* 13: 1117-1127.

- TCHOUMOU, M. ROYNETTE, M. 2007. Leaching of complex sulphide concentrate in acidic cupric chloride solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17: 423-428.
- VELASCO, N. 2009. Estudio electroquímico de la lixiviación de la piritita. Tesis de Ingeniero Civil Químico. Santiago, Universidad de Chile. 10-14pp
- VELÁSQUEZ, L. 2008. The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Tesis de PhD. Australia, Universidad de Murdoch. 29-276.
- VELÁSQUEZ, L. NICOL, M. MIKI, H. 2010a. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 1: The effect of solution potential. *Hydrometallurgy* 103: 108-113.
- VELÁSQUEZ, L. NICOL, M. MIKI, H. 2010b. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy* 103: 80-85.
- VELÁSQUEZ, L. NICOL, M. MIKI, H. 2010c. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 3: Mechanisms. *Hydrometallurgy* 103: 86-95.
- XUEYI, G. 1995. Reductive leaching of manganese nodule by chalcopyrite in dilute HCl solution. *Transactions of nonferrous metals Society* 5: 54-56.

Anexos

Anexo 1. Análisis granulométrico de calcopirita natural.

Tamaño (μm)	Pasante acum. (%)	Tamaño (μm)	Pasante acum. (%)
180	100,0	4,9	10
150	100,0	6,7	20
106	99,3	8,8	30
75	98,0	11,4	40
53	95,5	14,7	50
45	93,4	18,6	60
38	90,0	22,9	70
32	84,8	28,4	80
25	74,2	38,0	90
20	63,5	50,5	95

Anexo 2. Análisis granulométrico del concentrado de calcopirita (-70# Ty).

Tamaño (μm)	Pasante acum. (%)	Tamaño (μm)	Pasante acum. (%)
180	97,8	10,9	10
150	96,1	17,1	20
106	90,8	23,4	30
75	81,3	30,2	40
53	66,4	37,83	50
45	58,4	46,5	60
38	50,2	57,2	70
32	42,4	72,4	80
25	32,4	102,1	90
20	24,7	136,4	95

Anexo 3. Análisis granulométrico del mineral de calcopirita.

Abertura (μm)	% Pasante acumulado
19000	99,0
12500	82,0
9500	60,5
6300	33,8
2000	14,3
1700	13,0
850	11,4
600	10,7
300	9,5
212	8,8
150	8,3
75	6,5
53	0,0

Anexo 4. Análisis granulométrico de la pirita.

Abertura (μm)	Pasante acum (%)	Abertura (μm)	Pasante acum (%)
180	100,0	2,2	10
150	100,0	3,0	20
106	100,0	3,8	30
75	100,0	4,9	40
53	100,0	6,5	50
45	99,7	8,5	60
38	99,1	10,9	70
32	98,2	13,8	80
25	95,9	18,5	90
20	92,0	23,4	95

Anexo 5: Análisis termodinámico

Diagrama de especies

- Sistema Cu(I)-Cloruro

<i>Reacciones Acum.</i>	<i>Constante de equilibrio a 50°C (obtenido desde HSC Chemistry)</i>
$Cu^+ + Cl^- = CuCl(a)$	$K_1: 1,422 \times 10^2$
$Cu^+ + 2Cl^- = CuCl_2^-$	$K_2: 5,931 \times 10^4$
$Cu^+ + 3Cl^- = CuCl_3^{2-}$	$K_3: 7,658 \times 10^4$

Las ecuaciones utilizadas en este sistema fueron las siguientes:

$$[CuCl] = K_1 * [Cu^+] * [Cl^-]$$

$$[CuCl_2^-] = K_2 * [Cu^+] * [Cl^-]^2$$

$$[CuCl_3^{2-}] = K_3 * [Cu^+] * [Cl^-]^3$$

Con:

$$[Cl] = \frac{g/L \text{ de } Cl^-}{35,5 g/mol} - [Cl^-]_{CuCl} - 2[Cl^-]_{CuCl_2^-} - 3[Cl^-]_{CuCl_3^{2-}}$$

$$[Cu^+] = \frac{[Cu^+]_{Total}}{1 + K_1 * [Cl^-] + K_2 * [Cl^-]^2 + K_3 * [Cl^-]^3}$$

- Sistema Cu(II)-cloruro

<i>Reacciones Acum.</i>	<i>Constante de equilibrio a 50°C (obtenido desde HSC Chemistry)</i>
$Cu^{2+} + Cl^- = CuCl^+$	$K_1: 3,387$
$Cu^{2+} + 2Cl^- = CuCl_{2(a)}$	$K_2: 2,42 \times 10^{-1}$
$Cu^{2+} + 3Cl^- = CuCl_3^-$	$K_3: 4,558 \times 10^{-3}$

Las ecuaciones utilizadas en este sistema fueron las siguientes:

$$[CuCl^+] = K_1 * [Cu^{2+}] * [Cl^-]$$

Los complejos $CuCl_{2(a)}$ y $CuCl_3^-$ según sus constantes de equilibrio no son termodinámicamente favorables.

Con:

$$[Cl] = \frac{g/L \text{ de } Cl^-}{35,5g/mol} - [Cl^-]_{CuCl^+}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu^{2+}]_{Total}}{1 + K_1 * [Cl^-]}$$

- Sistema Fe(III)-cloruro

Para este sistema no se contaban con todas las constantes de equilibrio de las reacción de complejos con hierro(III) pero por comunicación verbal del curso Hidrometalurgia (Michael J. Nicol, junio 2011) se sabe que el principal complejo es $FeCl^{2+}$.

<i>Reacción</i>	<i>Constante de equilibrio a 50°C (obtenido desde HSC Chemistry)</i>
$Fe^{3+} + Cl^- = FeCl^{2+}$	$K_1: 36,95$

Las reacciones utilizadas:

$$[FeCl^{2+}] = K_1 * [Fe^{3+}] * [Cl^-]$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{[Fe^{3+}]_{Total}}{1 + K_1 * [Cl^-]}$$

$$[Cl] = \frac{g / L \text{ de } Cl^-}{35,5g / mol} - [Cl^-]_{FeCl^{2+}}$$

Para obtener las concentraciones de Cu^+ , Cu^{2+} y Fe^{3+} totales en el sistema se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\text{i) } E_h = E_0 - \frac{RT}{nF} * \text{Ln}\left(\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}\right)$$

$$\text{ii) } [\text{Cu}]_{\text{Total}} = [\text{Cu}^+]_{\text{Total}} + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{Total}}$$

$$\text{iii) } [\text{Fe}]_{\text{Total}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{Total}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{Total}}$$

Conociendo E_h , Cu_{Total} y Fe_{Total} experimentalmente se puede encontrar las concentraciones mencionadas.

Los valores de E_0 para el sistema Cu (0,181) y Fe (0,799 V) se obtuvieron a través del software HSC Chemistry 5.11.

- Sistema Ag(I)-cloruro

Reacciones Acum.	Constante de equilibrio a 50°C (obtenida en HSC Chemistry 5.11)
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}(a)$	$K_1: 1,31 \times 10^3$
$\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$	$K_2: 9,38 \times 10^4$
$\text{Ag}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{AgCl}_3^{2-}$	$K_3: 3,631 \times 10^4$
$\text{Ag}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{AgCl}_4^{3-}$	$K_4: 9,357 \times 10^2$

Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

$$[AgCl_{(a)}] = K_1 * [Ag^+] * [Cl^-]$$

$$[AgCl_2^-] = K_2 * [Ag^+] * [Cl^-]^2$$

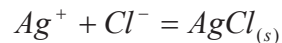
$$[AgCl_3^{2-}] = K_3 * [Ag^+] * [Cl^-]^3$$

$$[AgCl_4^{3-}] = K_4 * [Ag^+] * [Cl^-]^4$$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag^+]_{Total}}{1 + K_1 * [Cl^-] + K_2 * [Cl^-]^2 + K_3 * [Cl^-]^3 + K_4 * [Cl^-]^4}$$

$$[Cl^-] = \frac{g/L \text{ de } Cl^-}{35,5} - [Cl^-]_{AgCl} - 2 * [Cl^-]_{AgCl_2^-} - 3 * [Cl^-]_{AgCl_3^{2-}} - 4 * [Cl^-]_{AgCl_4^{3-}}$$

Además se tiene que para la siguiente reacción:



La constante de solubilidad (K_{ps}) es: $1,3 \times 10^{-9}$

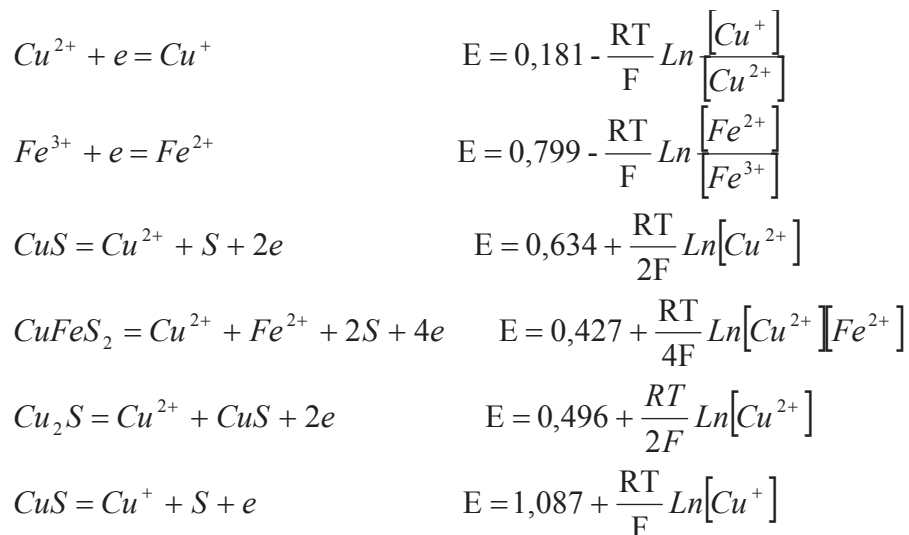
Y si existen reacciones parásitas se tiene que:

$$K_{ps}' = \alpha_{Ag^+} * K_{ps}$$

$$\alpha_{Ag^+} = 1 + K_1 * [Cl^-] + K_2 * [Cl^-]^2 + K_3 * [Cl^-]^3 + K_4 * [Cl^-]^4$$

Diagrama de potencial redox versus concentración de iones cloruros

El diagrama se realizó utilizando las siguientes reacciones:



Los E_0 fueron obtenidos a través del programa HSC Chemistry 5.11.