

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL
PERÚ**

**FACULTAD DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y
DE MATERIALES**



TESIS

**“LIXIVIACION DE MINERALES SULFURADOS DE
COBRE EN MEDIO CLORURO – FERROSO DE LOS
PORFIDOS DEL PROYECTO LARA – ICA - PERÚ”**

PRESENTADA POR LOS BACHILLERES:

ALEJO OCHOA JOSE GABRIEL

CANCHAN TORPOCO YASHIRA KIMBERLING

PARA OPTAR EL TÍTULO DE:

INGENIERO METALURGISTA Y DE MATERIALES

HUANCAYO – ABRIL

2019

ASESOR
ING. HECTOR LUIS GILBONIO ZARATE

DEDICATORIA

A nuestros padres por su amor, sacrificio y trabajo, procurándonos su apoyo incondicional que nos motivan a continuar en el camino adecuado para llegar a obtener los logros y metas planteados en nuestra vida profesional y personal, con valores que priman en nuestros actos.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseamos expresar nuestro agradecimiento a Dios por la vida de nuestros padres y por darnos la fortaleza para superar los obstáculos y dificultades que se presentan en la vida.

A nuestra alma mater por acogernos en sus instalaciones y brindarnos las herramientas necesarias para nuestra formación profesional que hicieron accesible el maravilloso camino de la investigación.

A nuestros profesores que durante toda la carrera profesional han aportado a mi formación profesional con sus conocimientos y experiencias.

A nuestro asesor por el apoyo que nos ha brindado en la orientación y atención a este proyecto respetando nuestras sugerencias e ideas.

A nuestros padres y hermanos, a quienes admiro y respeto, por ser los promotores de nuestro sueño y por su apoyo incondicional.

A todas aquellas personas que hicieron posible el inicio, progreso y culminación del presente proyecto; estaremos perenemente agradecidos.

INTRODUCCIÓN

Dada la disminución en los grados de mineral en los yacimientos considerados como económicos, además de un aumento proporcional en la complejidad para el procesamiento, la lixiviación en pilas ha demostrado, en las últimas décadas, ser un medio económicamente viable para extraer productos como cobre, zinc, níquel, uranio y oro. En la actualidad, los minerales de pórfido de cobre representan la mayor parte de la producción de cobre, y la lixiviación en pilas representa aproximadamente el 21% de la producción mundial de cobre. A pesar de esto, las recuperaciones a menudo no son óptimas.

La calcopirita representa la mayor producción mundial de concentrados de cobre y la pirometalurgia es la ruta principal para producir cobre a partir de estos concentrados. Por el contrario, el mineral es en su mayoría refractario a los procesos hidrometalúrgicos debido a su alta estabilidad química en sistemas acuosos.

En lo que respecta a la hidrometalurgia, la lixiviación es el paso clave. La lixiviación de cobre de calcopirita se estudió ampliamente en la década de 1970 y se comprobó que los procesos propuestos son técnicamente factibles, aunque no económicamente viables. Actualmente, tanto el aumento de los precios de los metales básicos como las regulaciones ambientales más estrictas han llevado a un renovado interés en la hidrometalurgia del cobre. Como resultado, una serie de nuevos procesos hidrometalúrgicos innovadores de cobre han sido propuestos y pilotados. Estos procesos se han revisado exhaustivamente y se pueden agrupar de la siguiente manera: (i) procesos de sulfato; (ii) procesos de sulfato / cloruro; (iii)

procesos de cloruro (y bromuro). Entre estos procesos, los que se basan en soluciones de sulfato férrico presentan algunas ventajas: las reacciones químicas son bien conocidas y la recuperación de cobre por extracción con solvente: la electrodeposición es simple.

El objetivo principal de este trabajo de investigación es proponer una alternativa tecnológica a la pirometalúrgica para la extracción metalúrgica del cobre a partir de minerales porfiríticos podrá ser propuesta en el Proyecto Lara Ica y como hipótesis principal tenemos que La lixiviación de minerales sulfurados de cobre del tipo pórfido es factible tecnológicamente empleando el medio cloruro ferroso en el proyecto en mención.

En este trabajo consideramos un primer capítulo en el que presentamos las generalidades de la tesis, en seguida, en el segundo se realiza la presentación de la formulación de la investigación, a continuación en el tercer capítulo la fundamentación teórica, y finalmente en el último capítulo se presenta los aspectos experimentales de la investigación, donde se realiza el trabajo de laboratorio, la presentación y la discusión de resultados.

Esperamos que este trabajo de tesis cumpla con los requerimientos de nuestros señores jurados de la Facultad de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales de la UNCP y de la comunidad universitaria.

Los Autores

RESUMEN

La extracción de cobre a partir del mineral de sulfuro de cobre primario de un depósito de cobre pórfido típico del Proyecto Lara, Ica - Perú, se investigó después de haber realizado la lixiviación con un medio de cloruro ferroso a dos temperaturas. El estudio se centró en determinar si este sistema de lixiviación química podría aplicarse a escala industrial. Las pruebas de lixiviación se realizaron en columnas cargadas con aproximadamente 50 kg de mineral aglomerado; el mineral se curó por primera vez durante 14 días y luego se lixivió durante 90 días. La extracción de cobre más alta, 50.23%, se logró a 32.9°C con la adición de 0.6 kg de H₂SO₄ por tonelada de mineral, 0.525 kg de NaCl por tonelada de mineral y 0.5 kg de FeSO₄ por tonelada de mineral. Con respecto a la extracción de cobre, las variables más efectivas fueron la temperatura y la adición de NaCl.

INDICE

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
INTRODUCCIÓN	v
RESUMEN	vii
CAPITULO I: GENERALIDADES	11
1.1 Acerca del Proyecto Lara de Cobre en Ica.....	11
1.1.2. Relaciones Comunitarias.....	15
1.1.3. Autorizaciones	15
1.1.4. Geología y mineralización.	15
1.1.5. Historia y Exploración	16
CAPITULO II: FORMULACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	18
2.1. El problema	18
2.1.1. Planteamiento del problema	18
2.1.2. Formulación del problema	20
2.2 Objetivos	20
2.3 Justificación.....	21
2.4 Planteamiento de la Hipótesis	22
2.5 Variables:	22
CAPITULO III: MARCO TEÓRICO	23
3.1 Teoría Básica	23
3.1.1. Minerales y Minería del Cobre	23
a) Minerales de Cobre.....	26
b) Extracción	28

c) El Cobre en la Historia	29
d) La Edad de Bronce.....	30
e) La Edad Media y más tarde.	31
f) Metalurgia Extractiva del Cobre	32
g) Hidrometalurgia del Cobre	33
□ Principios Básicos	33
□ Química de los Procesos Hidrometalúrgicos.....	35
h) Naturaleza de la Lixiviación.....	36
i) Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre	38
3.2 Análisis del Proceso Propuesto.....	44

CAPITULO IV: METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN.... 48

4.1 Métodos de Investigación.....	48
4.2 Procedimiento Experimental	49
4.2.1. Materiales	49
□ Preparación y muestreo de minerales.....	49
□ Análisis mineralógico	50
□ Análisis SEM-EDX del Mineral de Alimentación.....	51
□ Análisis químico del mineral de alimentación.....	53
4.2.2 Procedimiento experimental	57
□ Aglomeración-Curado	57
□ Instalación de sistema de carga y bombeo de columnas	57
□ Lixiviación.....	59
4.3 Presentación y Discusión de Resultados	60
4.3.1. Temperatura de lixiviación, potencial de oxidación-reducción y consumo de ácido.....	60
4.3.2. Extracción de cobre	60
□ Análisis químico y SEM-EDX del residuo.....	60
□ Extracción de cobre	63
Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico utilizado durante la aglomeración	67

Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico / cloruro de sodio utilizados durante la aglomeración	69
Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico / cloruro de sodio / sulfato ferroso utilizado durante la aglomeración	71
Efecto del ion ferroso	73
Reacciones propuestas en la etapa de curación por aglomeración.....	74
CONCLUSIONES	75
RECOMENDACIONES	76
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

CAPITULO I

GENERALIDADES

Los aspectos concernientes al Proyecto materia de este estudio, se presenta a continuación en el presente capítulo.

1.1 Acerca del Proyecto Lara de Cobre en Ica.

La propiedad Lara está ubicada en una elevación moderada, a 40 km de la carretera Panamericana y 400 km al sur de Lima en la costa sur del Perú. Consiste en tres concesiones mineras, que cubren un área de 1,800 hectáreas (18 km²). En enero de 2010, Lara otorgó la propiedad a Redzone Resources Ltd. ("Redzone"), que invirtió US \$ 2,5 millones y emitió 850,000 acciones durante tres años, para obtener una participación de control del 55% en el proyecto. Actualmente, Lara está financiando su participación del 45% y retiene una regalía neta neta del 1% sobre toda la producción de la propiedad.

Redzone financió dos campañas separadas de perforación diamantina en la propiedad Lara (con un total de 6,566m en 21 hoyos), realizó el mapeo

geológico, muestreo y estudios geofísicos para investigar las zonas de enriquecimiento; se agregaron agujeros de perforación para aumentar la huella mineralizada; y probó el área para la mineralización de hipógeno Cu-Mo.

Los resultados positivos de la campaña de perforación de la Fase I llevaron a un mapeo y programas de estudios geofísicos en áreas de interés en agosto de 2011. Los resultados de los 35 kilómetros de IP y los 70 kilómetros de campos magnéticos totales generaron 20 objetivos adicionales de perforación diamantina "Prioridad Uno" a 300 m espaciado. El programa de perforación diamantina de seguimiento de la Fase II fue planeado con el objetivo de probar el potencial de tamaño total del pórfido Lara. Los programas de exploración completados hasta la fecha en la Propiedad Lara han ampliado con éxito el área de mineralización conocida a aproximadamente 2,000 m en dirección este y oeste y de 500 m a 800 m de ancho de norte a sur.

1.1.1. Establecimiento de Propiedades, Ubicación y Acceso

La propiedad Lara está ubicada en la costa sur del Perú, aproximadamente a 400 km al sureste de Lima. El acceso a la propiedad se realiza a través de la carretera Panamericana hacia la ciudad de Palpa y luego 32 km de camino de ripio en dirección noreste hacia la propiedad a lo largo del valle de Río Viscus. Se ha construido un camino todo terreno de 8 km desde el Río Viscus hasta la propiedad.

La ciudad de Nazca, a 45 km al sureste de Palpa, cuenta con infraestructura y suministros suficientes para ser utilizada como base de operaciones, y Palpa tiene mano de obra y servicios menores. Sin embargo, la energía para cualquier operación minera tendría que obtenerse de la red eléctrica principal en Palpa y se tendría que construir una nueva línea eléctrica. El puerto más cercano se encuentra a 78 km al sur de Palpa en San Juan de Marcona.

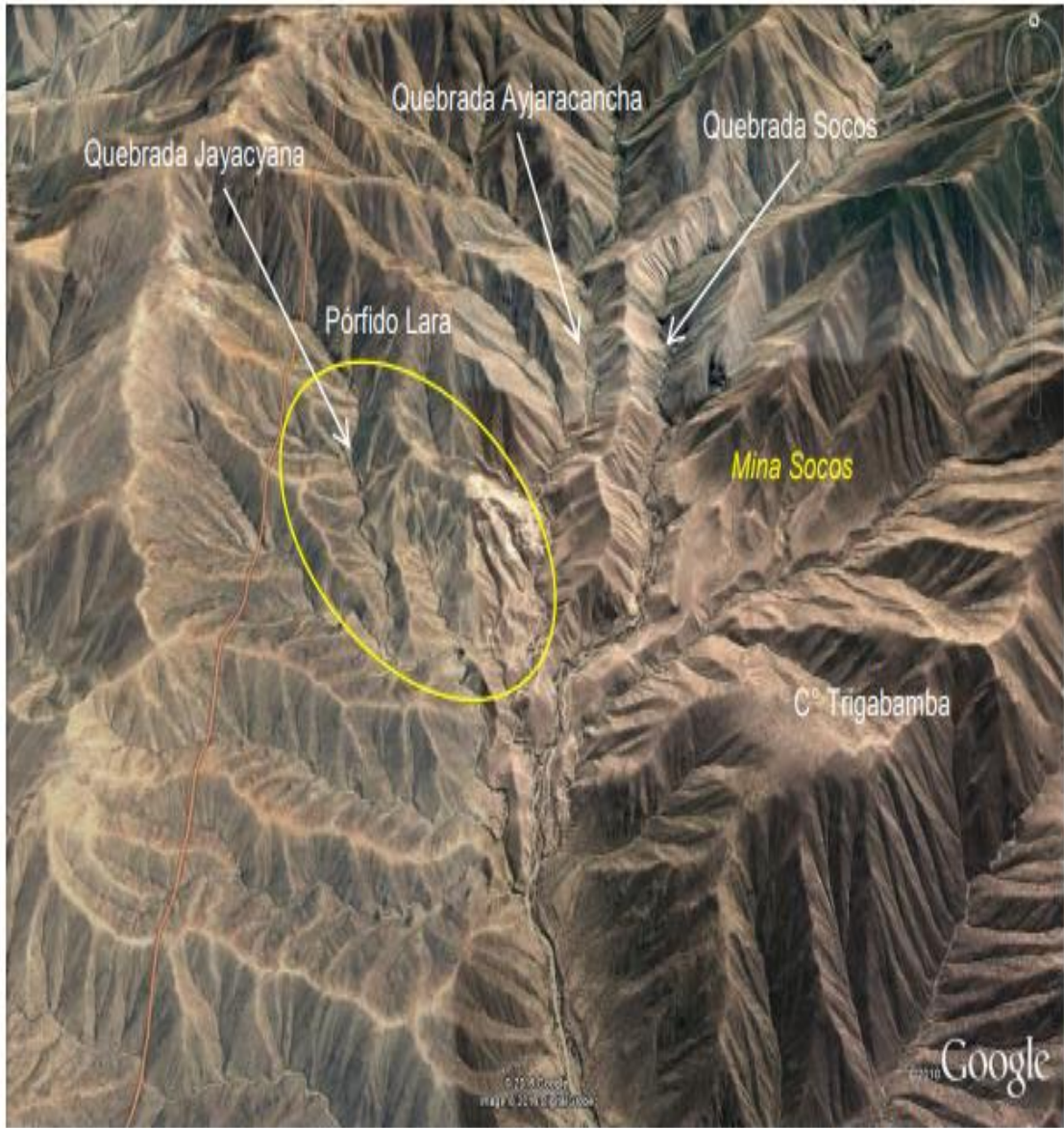
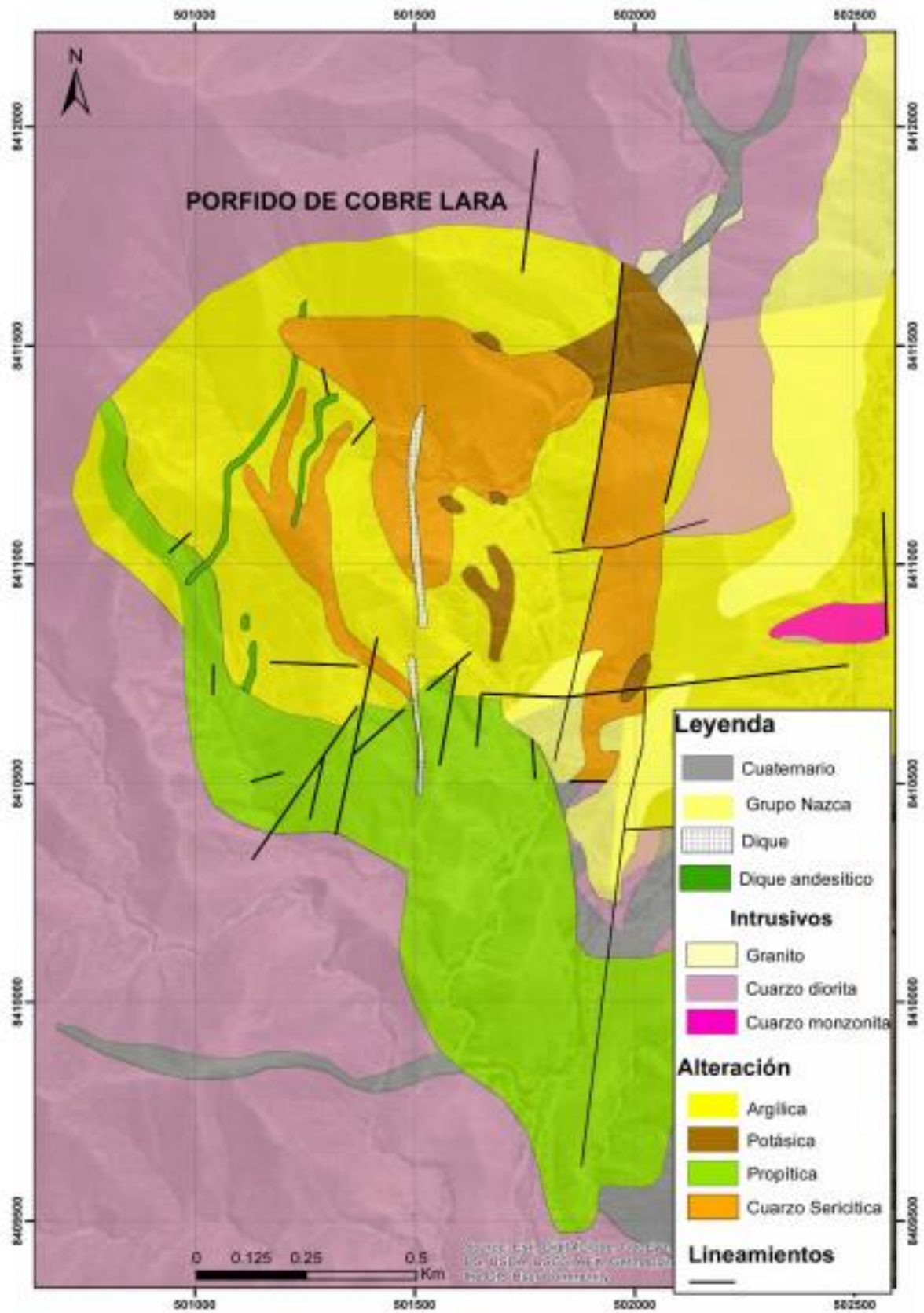


Imagen satelital del proyecto Lara, vista al norte. Tomado de Google Earth 2016



Mapa Geológico del Proyecto Lara

1.1.2. Relaciones Comunitarias

La concesión de Lara afecta directamente a tres comunidades; Ocaña, Laramate y Llauta. Se accede a la propiedad a través del pueblo de Saramarca, que forma parte de las tierras del distrito de Ocaña. Se han realizado acuerdos sucesivos con las comunidades locales para acceder a las campañas de exploración y perforación de superficie.

1.1.3. Autorizaciones

La adquisición exitosa de todos los permisos [Ministerio de Minas (MINEM) / Ministerio de Medio Ambiente (OEFA) / Ministerio de Cultura (CIRA) / Ministerio de Agricultura (ALA / ANA)] necesarios fue asegurada para las campañas de perforación de diamantes. El permiso de perforación del Ministerio de Minas para 30 perforaciones en la Fase I, y 75 en la Fase II, fue válido hasta finales de 2014 y los permisos del CIRA hasta finales de 2013. A medida que la propiedad de Lara se encuentra dentro del límite noreste de las Líneas de Nazca y la Reserva Arqueológica: un arqueólogo y un asistente deben ser contratados antes y durante una campaña de perforación de acuerdo con las leyes del Ministerio de Cultura.

1.1.4. Geología y mineralización.

La propiedad está situada dentro de la parte central del batolito costero del Cretácico al terciario temprano, que se extiende al menos 800 km y consiste principalmente de granodiorita y tonalita. El batolito invade las rocas meta-sedimentarias del Grupo Jurásico-Cretácico Yura. La litología más joven pertenece al grupo terciario de Nazca y está formada por flujos volcánicos, aglomerados, brechas y tobas volcánicas. La aparición de los pórfidos dentro de este cinturón se debe a factores tectónico-magmáticos que han controlado el emplazamiento de estos depósitos durante el Cretácico superior y el

paleoceno medio superior. La roca más extendida en la propiedad es un pórfido de diorita de cuarzo, que es el huésped principal de la mineralización Cu-Mo.

1.1.5. Historia y Exploración

Las áreas se solicitaron por primera vez en 1994 e instigaron los primeros programas de muestreo y mapeo de reconocimiento geológico. Estos programas confirmaron la existencia de un objetivo de cobre pórfido. El mapeo y el muestreo realizado en 1995 fueron seguidos en 1997 con un estudio de polarización inducida y un programa de perforación con circulación inversa de cinco pozos. Los dos últimos hoyos de este programa llevaron al descubrimiento de un horizonte supergénico rico en calcocitas y se realizaron perforaciones adicionales en dos programas posteriores en octubre de 1997 y agosto de 1998. En los tres programas, un total de 2,742 m de circulación inversa y 134 m de núcleo fueron perforados.

Los laboratorios Plenge realizaron un trabajo preliminar de pruebas metalúrgicas en septiembre de 1998. En 1999, Rescan completó un estudio de alcance del depósito Lara. El estudio de alcance estimó que un inventario de minerales de perforación indicó para la zona central de 19.7 millones de toneladas con ley de 0.47% de cobre, utilizando un corte de 0.20% de cobre. El estudio de alcance concluyó que si se pudieran establecer más de 64 M toneladas con una ley de más de 0.51% de cobre, una operación de 20,000 toneladas por día sería económicamente viable para un precio de cobre en el rango de US \$ 0.90 a US \$ 1.00 por libra.

En 2004 - 2005, se documentó un recurso mineral inferido estimado de 18.6 M toneladas con 0.53% de cobre usando un corte de cobre de 0.2% y un modelo de recurso poligonal simple para el depósito Lara en el informe técnico independiente del Instrumento Nacional 43-101 sobre el propiedad titulada "Resumen de los Estudios de Exploración, Metalurgia y Alcance de la Propiedad de Cobre Porfírico de Lara y el Programa de Exploración Propuesto

2005, Rio Viscus, Palpa, Perú", escrito por John Nebocat, P. Eng. del 9 de febrero de 2004 y revisado el 31 de marzo de 2005.

Nebocat (2005) también resumió el trabajo de pruebas metalúrgicas realizado en septiembre de 1998 por Plenge Laboratories, Lima (Plenge, 1999). Se iniciaron una prueba de lixiviación en columna y una prueba de balanceo de botella en Plenge Laboratories Lima en el núcleo de perforación seleccionado de la zona de supergene encontrada en los barrenos de perforación LDD13 y LDD14.

En 2007, Lara completó dos perforaciones verticales de diamante con un total de 413.8 m dentro del área de recursos para confirmar los valores históricos y observar la zona hipógena debajo.

En 2009, Simon Meldrum, Geólogo Consultor de Exploración, volvió a registrar y fotografió todos los núcleos de diamante para los barrenos LDD-13, LDD-14, LLD-17, LA07-01 y LA07-02 y en marzo de 2010, Meldrum fue el autor de una NI 43-101 Informe técnico titulado, "Informe técnico sobre el depósito de cobre-molibdeno porfirítico de Lara, Perú", para proporcionar una revisión de la persona calificada independiente para Redzone Resources Ltd., como parte de los requisitos del acuerdo de empresa conjunta.

El mayor potencial para mejorar los recursos minerales se encuentra en el núcleo del proyecto, donde el patrón de perforación actual deja una gran área sin probar. La perforación de las campañas de Fase I y Fase II por Redzone, descubrió contenidos de calcopirita más altos que los probados previamente y la mineralización ahora se puede considerar como un tipo de mineral "mixto o de transición" y es necesario un nuevo trabajo de prueba para confirmar las recuperaciones de metales reportadas anteriormente.

CAPITULO II

FORMULACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

En esta sección exponemos la formulación de la investigación que se basa en el método científico, iniciándose con el planteamiento del problema, más adelante los objetivos y justificación de la tesis, que permite así teorizar el problema, plantear la hipótesis y las variables.

2.1. El problema

2.1.1. Planteamiento del problema

Es evidente que la historia económica de nuestro país desde el siglo pasado está vinculada a la extracción de nuestros recursos mineros, especialmente de los minerales de cobre. Los trabajos exploratorios y la búsqueda de nuevos yacimientos son palpables en los últimos años. La existencia de minerales del tipo pórfido han sido descubiertos en la zona sur de nuestro país. La denominación de pórfidos se da a aquellos minerales

que tienen origen magmático e hidrotermal y que están asociados a feldespatos en forma de una matriz fina.

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más abundante, que abarca aproximadamente el 70% de las reservas mundiales, por lo que su relevancia para la industria del cobre es evidente. Dicho mineral es también un sulfuro de cobre muy estable, y es refractario con respecto al procesamiento hidrometalúrgico. Por esta razón, la lixiviación de calcopirita es más lenta en comparación con la de otros sulfuros de cobre como la calcocita (Cu_2S) y la bornita (Cu_5FeS_4). Por lo tanto, se han llevado a cabo numerosos estudios para determinar los diversos parámetros que influyen en su cinética de lixiviación, como la temperatura, el tamaño de las partículas, la velocidad de agitación y el tipo de solución.

Los procesos hidrometalúrgicos desarrollados para tratar minerales y / o concentrados de calcopirita se pueden clasificar como nitrato, cloruro, sulfato o lixiviación con amoníaco con respecto a la solución de lixiviación aplicada. Independientemente del agente de lixiviación seleccionado, siempre se requiere la presencia de un oxidante como hierro férrico, iones cúpricos u oxígeno para oxidar el sulfuro y liberar cobre. No obstante, la lixiviación basada en sulfato tiene algunas ventajas sobre otros medios de lixiviación porque la lixiviación de sulfato es generalmente más simple y mejor entendida y la recuperación de cobre por extracción con solvente - la electrólisis es relativamente sencilla.

Por tal razón, existe una preocupación desde el punto de vista tecnológico, de buscar una alternativa a los procesos convencionales, que conducen al final a la extracción del cobre por vía pirometalúrgica. El denominado Proyecto Lara ubicado en la Región Ica, promete una posibilidad de explotación de sus recursos minerales del tipo porfirítico, que permita coadyuvar esfuerzos para el desarrollo socio económico de la región y del país.

Así planteamos la siguiente problemática:

2.1.2. Formulación del problema

General

¿Qué alternativa tecnológica a la pirometalúrgica para la extracción metalúrgica del cobre a partir de minerales porfiríticos podrá ser propuesta en el Proyecto Lara Ica?

Específicos

- a) ¿Cuál es el efecto de la aplicación de etapas previas o preliminares a las etapas de extracción del cobre?
- b) ¿Qué otras variables pueden influir en los procesos extractivos propuestos?

2.2 Objetivos

Objetivo General

Proponer una alternativa tecnológica a la pirometalúrgica para la extracción metalúrgica del cobre a partir de minerales porfiríticos podrá ser propuesta en el Proyecto Lara Ica.

Objetivos Específicos

- a) Determinar el efecto de la aplicación de etapas previas o preliminares a las etapas de extracción del cobre.
- b) Determinar que otras variables pueden influir en los procesos extractivos propuestos.

2.3 Justificación

El desarrollo de este estudio se justifica por las siguientes razones:

a) El sur de nuestro país, está caracterizada por poseer ingentes yacimientos porfiríticos de cobre, al ser una continuación de los ricos yacimientos chilenos de este metal de mucha importancia, cuya explotación implica contribuir en el desarrollo socio económico de estos países.

Considerando este aspecto, se justifica meritoriamente el de implementar tecnologías que permitan la explotación racional de estos recursos naturales, de acuerdo a las políticas y normas legales vigentes, que reafirmen los principios vinculados a la definición del desarrollo sostenible.

b) La tecnología hidrometalúrgica, es considerada como una de las “tecnologías limpias” que permiten minimizar los impactos ambientales en la explotación minero metalúrgica, si comparamos con los métodos convencionales como es el caso de los métodos pirometalúrgicos, que hasta la actualidad sigue siendo uno de los preferidos por las empresas, siendo su ventaja la de las cinéticas rápidas de sus procesos y las desventajas más importantes son las altas emisiones de SO_2 y las altas temperaturas.

Como consecuencia, de estos procesos, en el mejor de los casos es la producción del ácido sulfúrico, cuyo problema adicional es su disposición y almacenamiento. Esta es otra de las razones que justifican la implementación de esta investigación.

c) Como se indicó anteriormente, la cinética de los procesos hidrometalúrgicos comparados con los pirometalúrgicos son de naturaleza más lenta, por esta razón se requiere estudiar e investigar los procesos de lixiviación que permitan desarrollar cinéticas más rápidas que a su vez compitan con los métodos convencionales y hagan más atractiva esta ruta tecnológica y por ende se haga más atractiva económicamente para los empresarios dedicados a la explotación de los recursos minero metalúrgicos.

2.4 Planteamiento de la Hipótesis

General

La lixiviación de minerales sulfurados de cobre del tipo pórfido es factible tecnológicamente empleando el medio cloruro ferroso en el Proyecto Lara Ica.

Específicas

- a) La modificación de las etapas de aglomeración y curado influyen en la cinética de lixiviación percolante de los minerales de cobre.
- b) La temperatura mejora la extracción durante el proceso de lixiviación.

2.5 Variables:

Variables Independientes:

- Caudal de irrigación
- Temperatura
- Tiempo de lixiviación
- Etapa de aglomeración curado
- Reactivos aplicados

Variable Dependiente:

- Extracción de cobre

CAPITULO III

MARCO TEÓRICO

El capítulo que presentamos a continuación nos permite plantear el marco teórico, necesario para fundamentar la tesis.

3.1 Teoría Básica

3.1.1. Minerales y Minería del Cobre

Los minerales y minerales de cobre se encuentran en rocas ígneas y sedimentarias. La extracción de minerales de cobre se realiza mediante uno de dos métodos.

- La minería subterránea se logra perforando pozos a los niveles apropiados y luego conduciendo túneles horizontales, llamados adits, para alcanzar el mineral. Sin embargo, la minería subterránea es relativamente costosa y generalmente se limita a minerales ricos.

El Teniente, en Chile, es la mina de cobre subterránea más grande del mundo (Astucuri, 1984).

- La minería a cielo abierto se emplea cuando los cuerpos son extensos, de bajo grado y relativamente cerca de la superficie, donde pueden extraerse una vez eliminada la sobrecarga.

Chile también cuenta con la mina de cobre a cielo abierto más grande del mundo (en términos de producción), Escondida. La mina de cobre más grande de América del Norte (y la excavación artificial más grande del mundo) es la mina Bingham Canyon cerca de Salt Lake City, Utah. Un programa de modernización de 1.500 millones de dólares que se completó en 1998 convirtió a Bingham Canyon en el productor de cobre con el costo más bajo de América del Norte, un modelo de eficiencia operativa y cumplimiento ambiental.

El cobre se encuentra en la corteza terrestre y en los océanos, aunque se cree que la cantidad en este último es insignificante, y no representa más de aproximadamente ocho meses de producción minera a las tasas actuales. Se cree que los 10 kilómetros superiores de la corteza contienen un promedio de aproximadamente 33 ppm de cobre.

Para la explotación comercial, los depósitos de cobre generalmente deben ser superiores al 0,5% de cobre, y preferiblemente a más del 2%. Las reservas conocidas de mineral de mayor ley en el mundo ascienden a casi mil millones de toneladas de cobre. A la tasa actual de producción minera, que es de aproximadamente 13.9 millones de toneladas (12.5 millones de toneladas métricas) por año, las reservas conocidas de cobre podrían agotarse en aproximadamente 65 años.

Sin embargo, la exploración exitosa de nuevos yacimientos minerales, los avances tecnológicos en minería y metalurgia extractiva (que permiten la explotación de minerales más magros, ampliando así el conjunto de reservas conocidas) y los usos de cobre (que permiten el uso del cobre con mayor

moderación cuando se utilizan cantidades mayores) en el pasado) y es probable que el reciclaje continuo de chatarra impida el agotamiento indefinido de este valioso metal (Brañes Casildo, 1984).

Por ejemplo, en la profundidad de la primera milla de la corteza de los continentes, se estima que hay 3×10^{18} toneladas métricas de cobre distribuidas de manera difusa.

La porción relativamente concentrada de este cobre es solo una pequeña fracción del total, constituyendo un estimado de 1010 toneladas métricas en depósitos con un grado de 0.25% o más. En la producción minera mundial actual, esto representa un suministro de un millón de años de cobre teóricamente disponible en la porción explotable de la corteza terrestre.

La siguiente tabla muestra algunos de los minerales de cobre más comunes. Algunos de estos han tenido durante mucho tiempo un valor por derecho propio, como la malaquita, apreciado por su aspecto inusual y agradable y utilizado durante milenios en joyas y adornos.

a) Minerales de Cobre

Mineral	Composición	% Peso Cobre	Color	Lustre
Cobre nativo	Cu	98+	Cobre Rojo	Metálico
Cuprita	Cu ₂ O	88.8	Rojo	Adamantino
Calcocita	Cu ₂ S	79.9	Gris Oscuro	Metálico
Calcopirita (oro de tontos)	Fe _x Cu _y S	10 aprox	Oro	Metálico
Covelita	CuS	66.4	Azul Indigo	
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	63.3	Marrón Dorado a Rojo Cobre	Metálico
Malaquita	CuCO ₃ Cu(OH) ₄	57.5	Verde Brillante	Sedoso a Terroso
Azurita	2CuCO ₃ Cu(OH) ₂	55.3	Azul	Vítreo a Adamantino
Antlerita	Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄	53.7	Verde	
Crisocola	CuSiO ₃ 2H ₂ O	36.2	Verde Azulado, Azul Cielo, Turquesa	Vítreo a Terroso
Calcopirita	CuFeS ₂	34.6	Amarillo Dorado	Metálico a Opaco

La roca estéril, o ganga, debe separarse de los minerales de sulfuro para fundir el cobre metálico del mineral. Con mucho, la mayor proporción de cobre se extrae de los sulfuros de cobre, hierro y, a veces, otros metales. Dichos minerales se originan a partir de magmas volcánicos que contienen azufre, que se han separado en sulfuros metálicos y masas silíceas. El cobre se ha concentrado casi por completo en la fracción de sulfuro, y si se separa del

fundido silíceo, puede depositarse en vetas o fisuras en la roca huésped por actividad hidrotérmica u otra actividad geológica. En muchos minerales (y la mayoría de los que se encuentran en el oeste de los EE. UU.), Los minerales de cobre se producen como una dispersión de partículas finas. Tales minerales se llaman pórfidos. Cuando las rocas mineralizadas se vuelven afiladas o destrozadas, los minerales de sulfuro sufren cambios químicos debido al aire, las aguas subterráneas y el calor, lo que da lugar a la otra variedad principal de minerales de cobre: los minerales oxidados (Currie, 1984).

No hay escasez de recursos de cobre. De hecho, el cobre es uno de los elementos metálicos más abundantes en la corteza terrestre. La concentración promedio estimada está entre 55 y 70 mg / kg, colocándola por debajo del cromo (200 mg / kg) y el zinc (132) pero por encima del estaño y el plomo. Los depósitos de minerales de cobre explotados comercialmente se encuentran en muchas partes del mundo, frecuentemente asociados con los procesos de construcción de montañas. Los depósitos se producen en muchos lugares de la cordillera occidental de las Américas, principalmente en los Estados Unidos y Chile, y en áreas de las llanuras de América del Norte como Michigan, Ontario, Quebec y Manitoba, en sitios asociados con el escudo precámbrico. El cobre también se encuentra en muchos otros países en todo el mundo. Perú, Polonia, México, Zaire, Zambia y Papua-Nueva Guinea han estado históricamente entre los principales productores, y aunque la producción africana ha disminuido considerablemente en los últimos años debido a dificultades políticas, los grandes recursos aún sin explotar. Además, se sabe que existen enormes cantidades de cobre como "nódulos de aguas profundas" dispersos en el fondo del océano, aunque los altos costos de recuperación han impedido su explotación comercial. Chile y los Estados Unidos son, respectivamente, las dos principales naciones productoras de cobre del mundo, habiendo superado a los Estados Unidos a principios de la década de los 90 (Dana, 1965).

b) Extracción

Los minerales primero se trituran mecánicamente y se muelen, de manera que casi todas las partículas minerales de cobre se liberan de la ganga. La flotación mediante la inyección de aire y la agitación violenta se lleva a cabo con el mineral pulverizado mantenido en suspensión en agua, al que se han agregado agentes tensioactivos.


El proceso produce concentrados que contienen aproximadamente 30% de cobre, que se alimentan secuencialmente a una fundición, un horno en el que se extrae la mayor parte del hierro y el azufre, luego a un convertidor o horno de conversión, donde se encuentra la mayoría del hierro restante y otras impurezas. remoto. (Dependiendo del tipo de horno de fundición y conversión utilizado, se puede recuperar hasta un 99% del azufre. Se usa para hacer ácido sulfúrico, que se vende o se usa para lixiviar el cobre de minerales adecuados directamente, evitando así todo el polvo). ciclo de fundición-conversión.

El resultado es una forma impura (98 +%) de metal conocida como blister de cobre (por su aspecto superficial). Luego, la ampolla se refina con fuego para ajustar su contenido de azufre y oxígeno, produciendo un metal que es lo suficientemente puro para muchos usos distintos a los eléctricos. Sin embargo, dado que el metal refinado al fuego puede contener concentraciones comercialmente viables de metales preciosos (principalmente plata y oro), la mayor parte se moldea en láminas gruesas conocidas como ánodos que se envían a las grandes celdas electrolíticas, donde tiene lugar el refinado final. Una corriente eléctrica de corriente continua, que pasa a través de las células, disuelve los ánodos y deposita el cobre en los cátodos. El producto final del proceso de refinación es cobre electrolítico de paso fuerte (ETP) que normalmente contiene entre 99.94 y 99.96% de Cu. Los cátodos se vuelven a fundir en condiciones controladas y se moldean en formas adecuadas para su posterior procesamiento (Dutrizac, 1981).

Los métodos modernos de extracción permiten la lixiviación económica y el electro-obtención de cobre de minerales de baja ley y las técnicas de

extracción se refinan y desarrollan continuamente para lograr la eliminación más eficiente del cobre de una amplia variedad de minerales de fuentes de todo el mundo. Las técnicas para la extracción de cobre de minerales oxidados son bastante diferentes de las empleadas para los minerales de sulfuro. Los minerales oxidados, que consisten en los silicatos, carbonatos y sulfatos, se tratan con varios métodos, todos los cuales involucran alguna forma de lixiviación del mineral triturado con ácido sulfúrico para producir soluciones impuras de sulfato de cobre. Hoy en día, más del 13% de todo el cobre "nuevo" se produce a partir de lixiviados, que normalmente se concentran utilizando extracción por solvente (SX) y se les quita su contenido de cobre mediante electrodeposición convencional (EW), el llamado proceso SXEW. Los minerales de sulfuro no son atacados eficientemente por el ácido sulfúrico, pero pueden ser lixiviados si se oxidan por primera vez por una exposición prolongada a la atmósfera y por contacto con Thiobacillus Thiooxidans y Thiobacillus Ferrooxidans.

c) El Cobre en la Historia

Egipcios pre-dinásticos sabían muy bien el cobre. En la escritura jeroglífica, el símbolo utilizado para denotar la vida eterna, el ankh, también se usaba para representar el cobre. Los filósofos griegos adoptaron más tarde el símbolo, ligeramente modificado,  como símbolo de cobre. La conexión entre la durabilidad eterna y la rentabilidad de por vida del cobre y sus aleaciones seguramente no es una coincidencia.

Los egipcios obtuvieron la mayor parte de su cobre de las Colinas del Mar Rojo, pero el cobre es anterior al antiguo Egipto por varios milenios, y ahora se sabe que una civilización más antigua basada en el Eufrates también utiliza cobre nuevo y utiliza técnicas de fundición bien desarrolladas. Los primeros artefactos conocidos hechos de metal fundido fueron el cobre, y las excavaciones en Catal Huyuk, cerca de Konya, en el sur de Anatolia, han producido escorias derivadas de la fundición de cobre que datan de 7.000 AC.

Otras civilizaciones en el Cercano y Medio Oriente, Hindustan y China también desarrollaron el uso del metal vital.

El autor griego, Homero, se refirió al metal como 'Chalkos'; La Edad del Cobre, por lo tanto, se conoce como la Edad Calcolítica. En la mitología griega, se dice que la diosa del amor, Afrodita, emergió del mar cerca de Chipre mirando su imagen en un espejo de cobre. Algunos historiadores sostienen que esto demuestra que la profesión más antigua es, por lo tanto, la metalurgia. Los escritos romanos se refieren al cobre como 'aes Cyprium', ya que gran parte del metal provino de Chipre.

'Oetzi', el hombre momificado de 5.000 años de antigüedad recientemente descubierto en lo alto de los Alpes, en la frontera entre Italia y Austria, se encontró con muchos implementos que incluían una excelente hacha de cobre arsenical. Parece que él mismo era probablemente un calderero, ya que su cabello tenía altas concentraciones de cobre y arsénico, que probablemente no podrían haber sido de otra fuente.

d) La Edad de Bronce

Antes de 3.000 aC, se había encontrado que la adición de estaño al cobre producía bronce, una aleación que es más dura y más fuerte que el cobre. Algunos de los primeros bronce conocidos provienen de las excavaciones en Sumer y son de una antigüedad considerable. Al principio, la co-fundición de minerales de cobre y estaño habría sido accidental o el resultado de una experimentación temprana para descubrir qué tipos de roca podían fundirse.

Se habían encontrado importantes usos de ingeniería para el cobre desde el 2750 a. C., cuando se usaba en Abusir en Egipto para tuberías de agua. (Algunos tubos de agua de cobre egipcios antiguos han sobrevivido hasta el presente, una notable demostración de la durabilidad del metal). La mayoría de las civilizaciones mediterráneas de la Edad de Bronce emplearon cobre y bronce para la fabricación de espejos. La destrucción de Cartago por parte de

los romanos ha oscurecido los desarrollos en el norte de África en ese momento. Es muy reciente que haya surgido evidencia de las considerables habilidades de ingeniería de los cartagineses, incluido el primer uso conocido de ruedas dentadas, fundido en bronce. El bronce se usaba en muchos de los artefactos de la vida romana cotidiana: cubiertos, agujas, joyas, recipientes, adornos, monedas, cuchillos, cuchillas de afeitar, herramientas, instrumentos musicales y armas de guerra. Este patrón de uso tendió a repetirse dondequiera que se introdujo la fundición de bronce y cobre, aunque necesariamente en diferentes escalas de tiempo.

e) La Edad Media y más tarde.

La invención de la impresión incrementó la demanda de cobre debido a la facilidad con que las hojas de cobre podrían grabarse para usarse como planchas de impresión para brindar una reproducción precisa de ilustraciones y mapas. En Alemania, los diseños de naipes se grabaron en cobre desde 1430. Las planchas de cobre se han adoptado como el mejor medio para grabar mapas. Los primeros mapas conocidos impresos a partir de planchas de cobre son dos ediciones italianas, fechadas en 1472, por el geógrafo Ptolomeo.

El alambre de cobre o bronce se convirtió en un producto muy importante, siendo vital para la industria del tejido. El uso del cobre para revestir los cascos de los botes de madera se desarrolló inicialmente para prevenir los ataques a las maderas en las aguas subtropicales por el gusano teredo, pero posteriormente se descubrió que los cascos revestidos de cobre también se oponen a la bioincrustación marina. Esta útil propiedad evitó el fuerte arrastre provocado por el crecimiento de la maleza que limitaba la velocidad de los barcos. (Se ha informado que la victoria de Lord Nelson en Trafalgar se debió en parte a la velocidad de sus barcos revestidos de cobre, lo que le permitió superar a sus adversarios). Como resultado, la demanda de cobre aumentó significativamente.

Sin embargo, con mucho, la mayor extensión en el uso del cobre se debió al descubrimiento de Michael Faraday de la inducción electromagnética en 1831 y la forma en que el efecto podría usarse para generar electricidad. El mismo principio se utilizó para desarrollar motores eléctricos. La lámpara eléctrica fue inventada por Sir Joseph Swan en 1860 y llevada a un diseño comercial por Thomas Edison en 1879. Estos desarrollos del siglo XIX estimularon una gran demanda de cobre para generadores, cables de potencia, motores y todos los demás productos de la industria de la ingeniería eléctrica. El cobre tiene la conductividad térmica y eléctrica más alta por unidad de volumen de cualquier sustancia conocida, excepto la plata, que es solo ligeramente superior a este respecto. Debido a que la conductividad del cobre depende de su pureza, el uso extensivo se hace del cobre en su forma pura. Hoy en día, aproximadamente la mitad de la producción mundial de cobre es para requerimientos eléctricos.

f) Metalurgia Extractiva del Cobre

En forma convencional, el cobre se beneficia de sus minerales mediante un proceso pirometalúrgico conocido como fundición. En este proceso, el mineral de cobre se extrae, se tritura, se muele, se concentra, se funde y se refina. Las partes de la minería, la trituración y la molienda del proceso son extremadamente intensivas en energía, ya que la roca debe reducirse esencialmente a la finura del polvo de talco para separar los minerales que contienen cobre. Para ser aplicables a este proceso, los minerales deben contener minerales de cobre en forma de sulfuro; como minerales tales como la calcocita (Cu_2S), la calcopirita (CuFeS_2) y la covelita (CuS). En las operaciones de concentración, estos minerales se separan del material de la ganga del mineral, que puede contener hasta un 0,5% de cobre para formar un concentrado que contiene de 27 a 36% de cobre. En la operación de fundición, el concentrado se alimenta a una fundición junto con oxígeno y los sulfuros de cobre y hierro se oxidan a alta temperatura, dando como resultado cobre metálico fundido impuro (97 a 99%), óxido de hierro fundido y dióxido de azufre gaseoso. El cobre impuro se purifica luego por purificación electrolítica a

99.99% de cobre puro, mientras que el óxido de hierro se desecha como escoria (Muñoz, Miller, & Wadsworth, 1979).

Típicamente, en este proceso hay más dióxido de azufre producido en peso que cobre. En lugar de descargar el dióxido de azufre en el aire, como solía ser la práctica, el dióxido de azufre se captura y se convierte en ácido sulfúrico. En los Estados Unidos, el ácido sulfúrico producido por la fundición representa aproximadamente el 10% de la producción total de ácido de todas las fuentes. Antes de mediados de la década de 1980, este subproducto de ácido sulfúrico tenía que venderse a otras industrias, a menudo con pérdidas debido a las largas distancias de envío.

A partir de mediados de la década de 1980, se adoptó ampliamente una nueva tecnología, comúnmente conocida como el proceso de extracción electrolítica con extracción de solvente de lixiviación o Proceso SX / EW. Esta nueva tecnología de cobre utiliza ácido de fundición para producir cobre a partir de minerales oxidados y desechos mineros. Hoy en día, en todo el mundo, aproximadamente el 20% de todo el cobre producido se produce mediante este proceso. En América Latina, el total se acerca al 40%, mientras que en los Estados Unidos el total se acerca al 30%.

g) Hidrometalurgia del Cobre

La hidrometalurgia desempeña un papel cada vez más importante en el futuro con respecto a la extracción de metales valiosos a partir de minerales sulfurosos. Es único en su aplicación a minerales de baja ley, que no se pueden beneficiar económicamente. Debe considerarse como una tecnología alternativa con alta especificidad química.

- **Principios Básicos**

Cuando el procesamiento químico de metales se realiza en un ambiente acuoso, la tecnología empleada se denomina hidrometalurgia, que implica tres etapas distintas:

- ✓ El metal de interés primero debe transferirse del material de alimentación sólido (minerales, concentrados, etc.) en una solución acuosa.
- ✓ La condición de esta solución que contiene el metal (o soluciones formadas a partir de ella) debe ser concentrada y purificada.
- ✓ El metal debe entonces recuperarse de la solución purificada en estado sólido.

La transferencia del metal seleccionado del material de alimentación sólido a una solución acuosa se realiza mediante lixiviación. La disolución del material sólido es más selectiva que el proceso de fundición convencional, y los componentes que contienen metal se disuelven, mientras que los otros componentes no lo hacen. Una separación posterior de la solución de los sólidos no afectados resultará en una separación del metal de los componentes no deseados en el material de alimentación.

La solución de un proceso de lixiviación siempre contiene impurezas que deben eliminarse o reducirse a los niveles más bajos posibles. En algunos casos, la concentración del metal de interés es demasiado baja, y es necesario aplicar alguna forma de concentración antes de poder extraer el metal de manera económica. La concentración y / o el proceso de purificación de una solución que contiene metal se puede lograr de una de tres maneras (Astucuri, 1984).

- Evaporación. La ebullición de una solución a presión reducida logra un aumento en la concentración del metal, ya que elimina el agua de la solución. A menudo, este proceso no es económico a gran escala, y no purifica la "solución" de ninguna manera.
- Proceso de precipitación. La precipitación de uno de los componentes de la solución. Ocurre, que luego es seguida por la separación del precipitado y la solución. La técnica se puede utilizar para refinar una solución mediante la precipitación selectiva de una impureza.

- Procesos que utilizan una fase portadora. La eliminación selectiva del metal de una fase acuosa y su transferencia a un volumen menor de una segunda fase acuosa se pueden lograr sin tener que precipitar el metal de la solución. En su lugar, se puede utilizar alguna fase portadora no acuosa conveniente como vehículo para la transferencia. El metal se transfiere de la primera solución acuosa a la fase portadora. La solución y la fase portadora se separan. La fase portadora se mezcla con una segunda solución acuosa. La acción de refinación se logra asegurando que la transferencia de metal de la primera solución a la fase de soporte sea selectiva

- **Química de los Procesos Hidrometalúrgicos**

La hidrometalurgia se basa en la química de una solución acuosa. Al principio, puede parecer que esto restringiría severamente el rango de opciones de procesamiento que pueden ser explotadas, sin embargo, esto es engañoso porque una gran cantidad de reacciones químicas y posibilidades de procesamiento están disponibles si un metal puede ser absorbido en una solución acuosa.

La dificultad de encontrar reacciones de lixiviación que logren, a un costo razonable, la rápida transferencia de un metal de un mineral a una solución acuosa es, de hecho, el factor más importante que limita la utilización más generalizada de las técnicas hidrometalúrgicas. Sin embargo, si se pueden encontrar reacciones de lixiviación adecuadas, posteriormente se puede explotar una amplia gama de reacciones basadas en agua, y se dispone de opciones de procesamiento flexibles. El ambiente químico en la solución puede controlarse con precisión hasta el punto de que incluso solo pequeñas diferencias en las propiedades de metales similares pueden explotarse para efectuar su separación.

h) Naturaleza de la Lixiviación

La lixiviación es una operación extractiva primaria en el procesamiento hidrometalúrgico, mediante la cual un metal de interés se transfiere de minerales naturales a una solución acuosa.

En esencia, implica la disolución selectiva de minerales valiosos, donde el mineral, el concentrado o el mate entran en contacto con una solución química activa conocida como solución de lixiviación.

La transferencia de un metal del mineral a la solución de lixiviación constituye una transferencia de una fase sólida a una líquida. Debido a que la disolución es selectiva, la mayoría de los componentes no deseados en el mineral no se ven afectados por el proceso de lixiviación y permanecen en estado sólido.

En consecuencia, el metal se separa cuando los sólidos se separan de la solución después de que se haya completado el proceso de lixiviación, y la solución que se produce se denomina solución cargada o licor de lixiviación.

El producto sólido se denomina residuo o relaves. Además, es importante que en la solución los minerales y compuestos de desecho que son rechazados por la reacción de lixiviación tengan una solubilidad lo suficientemente baja como para producir una separación aceptable de minerales valiosos y de desecho durante la lixiviación, y para obtener una solución de lixiviación de pureza aceptable para una recuperación posterior del metal.

Para que la lixiviación sea eficiente del metal, a partir de las especies que contienen dicho metal en un mineral, debe utilizarse una reacción química apropiada a base de agua que produzca una especie metálica soluble en agua. Las características termodinámicas del sistema de reacción indicarán el grado máximo posible en que el mineral con valor puede convertirse en una especie soluble, así como la solubilidad de esa especie en la solución acuosa. El grado

en que se puede lograr tal transferencia se determina por la velocidad a la que avanza la reacción (Brañes Casildo, 1984).

Los siguientes mecanismos, que determinan la tasa global de lixiviación, están involucrados en un proceso de lixiviación de una sola etapa:

- Los reactivos deben difundirse a la superficie mineral.
- Los reactivos deben adsorberse en la superficie.
- La reacción química debe tener lugar en la superficie.
- Los productos de reacción deben ser desorbidos de la superficie.
- Los productos de reacción deben difundirse desde la superficie cercana a la mayor parte de la solución.

La cinética del más lento de estos mecanismos controla la cinética general del proceso de lixiviación. Por lo tanto, cualquier esfuerzo para aumentar la velocidad a la que ocurre uno de estos mecanismos solo tendrá éxito si ese paso controla la velocidad.

En un proceso de lixiviación, la atención se centra en las reacciones químicas que resultan en la disolución de las especies metálicas. Los siguientes tres factores importantes influyen en la viabilidad de una operación de lixiviación:

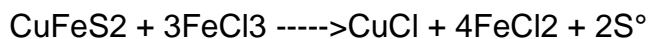
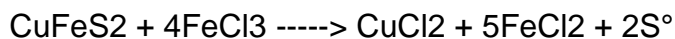
- El grado de disolución que se puede lograr.
- La selectividad de las reacciones de lixiviación.
- El costo de la solución de lixiviación.
- El costo de capital del equipo de lixiviación.

i) Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre

A continuación, se indican los principales métodos de lixiviación de los minerales sulfurados de cobre y los procesos que se están aplicando a escala industrial.

- **Lixiviación con Cloruro Férrico**

En diferentes trabajos de investigación y en forma práctica se ha demostrado que los iones férricos, actúan sobre los sulfuros, oxidándolos y produciendo azufre elemental. Las reacciones posibles de la calcopirita con el cloruro férrico son:



Existen dos procesos hidrometalúrgicos para concentrados sulfurados, que se basan en esta tecnología y son aplicados potencialmente: el CMEP - Cuprex Metal Extraction Process, y el GCM - Great Central Mines Process.

En el proceso CMEP, el concentrado de cobre es lixiviado en una etapa simple con cloruro férrico a 95°C y presión atmosférica para producir soluciones de cloruro cúprico. Los residuos de lixiviación consisten de ganga, pirita y sobre 65% de azufre elemental lo que puede ser recuperado por flotación o extracción. El cobre es separado del líquido cargado mediante extracción por solventes usando Acorga CLX50, un extractante especialmente desarrollado para medio cloruro.

El orgánico cargado es removido en tres etapas con agua caliente, enriquecido con ion cloruro y luego enviado a la celda electrolítica especial Metclor, donde el cobre granular es recuperado en el compartimiento catódico (Currie, 1984).

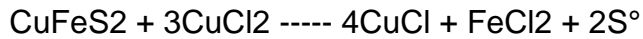
El método CMEP es el único proceso hidrometalúrgico que presenta una consistente producción de cobre catódico de alto grado, aunque en forma granular.

El proceso GCM es una tecnología hidrometalúrgica basada en la aplicación del cloruro, probándose a escala de laboratorio para concentrados limpios y sucios conteniendo zinc, plomo, arsénico y antimonio. En el caso de concentrados sucios, estos se muelen a 80% menos 28 micrones y prelixiviados con ácido clorhídrico, para remover la pirrotita, zinc y plomo. Luego de la separación sólido/líquido, la solución libre de cobre es enviada a un circuito de evaporación/oxihidrólisis donde el agua es removido para mantener el balance de agua, el hierro es convertido a hematita, los metales no ferrosos a sulfatos, y el ácido clorhídrico regenerado para reciclar.

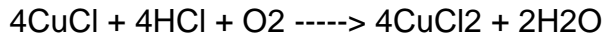
La prelixiviación con ácido clorhídrico no es necesario para concentrados limpios. Los sólidos de la prelixiviación son lixiviados con cloruro férrico / cúprico acidificado a presión atmosférica para extraer por lo menos el 99% del cobre y el 93% de la plata y convertir los sulfuros reactivos a azufre elemental. La lixiviación de reducción / oxidación es realizada en dos etapas, con una etapa de espesado entre cada etapa de lixiviación, se usan para asegurar altas extracciones del metal. La solución cargada va al circuito de electrodeposición, estando en el estado cuproso / ferroso. No existe una etapa de extracción por solventes para purificar la solución previa a la electrodeposición (Watling, 2013).

- **Lixiviación con Cloruro Cúprico**

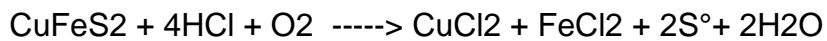
Los iones cúpricos al igual que los férricos, son oxidantes muy efectivos a temperaturas cercanas a 100°C, superando a los férricos en condiciones similares. El efecto del cloruro férrico sobre la chalcopirita, está indicado en la siguiente reacción, que es la base del proceso Hoepfner:



Una modificación de este proceso ha sido propuesta por Bjorling; consiste en emplear ácido clorhídrico y cloruro de sodio para evitar la insolubilidad del cloruro cuproso.



que junto con la reacción anterior, da la reacción global:



En esta modificación se usará extracción por solventes para separar las soluciones de cobre y hierro y electrodiálisis para precipitar ambos metales y recuperar los reactivos.

- **Lixiviación con Ácido Nítrico**

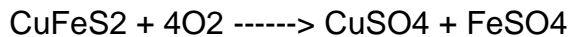
Una posibilidad también interesante es el uso del ácido nítrico que actúa sobre la calcopirita de acuerdo a:



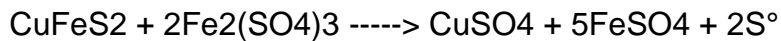
- **Lixiviación Bacteriana**

La acción de las bacterias en los minerales sulfurados se basa en el aprovechamiento, como fuentes de sus energías vitales, de las oxidaciones de sulfuro a sulfato y de los iones ferrosos a férricos. El mecanismo es complicado y se halla aún en discusión, pero se acepta que el proceso es tanto directo como indirecto.

La acción directa consiste en una catalización de la reacción:



En el proceso indirecto las bacterias oxidan los iones ferrosos en solución a férricos que atacan químicamente los minerales sulfurados:



En ausencia de bacterias, la calcopirita se cubre de una capa de azufre elemental, que inhibe la reacción. Las bacterias, sin embargo, oxidan el azufre a sulfato y la reacción puede continuar. El proceso propuesto para concentrados consiste fundamentalmente en:

- 1) Lixiviación en tanques agitados por aire a 35°C y pH 2.5
- 2) Separación de la parte lixiviada de la no lixiviada y de los rípios consistentes principalmente de sulfato básico de hierro y materias insolubles.
- 3) Electrodeposición del cobre.
- 4) Neutralización del ácido libre del electrolito gastado con relaves o cal y reciclaje a la etapa de lixiviación.
- 5) Remolienda de la chalcopirita no lixiviada y su retorno a la lixiviación.

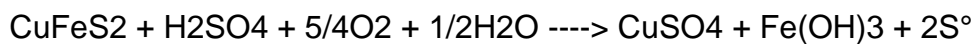
• Lixiviación a Presión

La lixiviación ácida a presión de concentrados de calcopirita sin tratamiento previo, permite recuperar alrededor del 65% del cobre solamente, necesitándose remoler y reciclar los concentrados para aumentarla. Otra desventaja de este método es que cerca del 10% del azufre se transforma a sulfato. Las condiciones óptimas para la lixiviación directa son:

- Tamaño de partículas 95-99.5% -325 mallas.

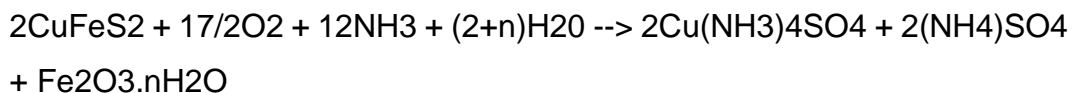
- Exceso estequiométrico de concentrado sobre ácido 25-50%.
- Presión de oxígeno 200-500 psi.
- Temperatura 100-118°C.
- Tiempo de retención 2-3 horas.

La reacción de disolución es:



En el caso de la lixiviación amoniacal a presión, la reacción de disolución produce sulfato de amonio, que aunque es posible usarlo como fertilizante, no tiene las ventajas y el mercado del azufre.

La reacción de disolución es:



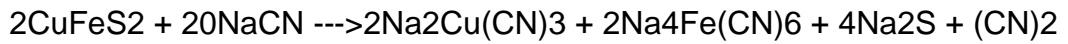
Para el caso de este método las condiciones de operación fueron: 85°C, 110psi de presión de aire, 9 horas de tiempo de retención, 5 moles de NH₃ libre por mol de metal disuelto. En estas condiciones se logró un 95.6% de extracción de cobre.

Luego de la lixiviación, la solución se trató a 240°C y a una presión de aire de 600psi para completar la oxidación de los compuestos de azufre. La precipitación del cobre se efectuó mediante reducción con hidrógeno a 500psi y 250°C, el sulfato de amonio se cristaliza por evaporación.

• Lixiviación por Cianuración

La cianuración ha sido propuesta por la American Cyanamid Company. En condiciones de: temperatura ambiente, solución de lixiviación de 1.5% de cianuro de calcio y 6 horas de tratamiento se pueden disolver todos los sulfuros de cobre, excepto la calcopirita de la cual solo se recupera el 5.8%

de cobre. Sin embargo, a 90°C y con una solución de 20% de cianuro de sodio puede recuperarse el 90% de cobre en tres horas. La reacción de disolución es:



El excesivo consumo, el costo de regeneración y el peligro del cianuro hacen que este método sea poco aplicable industrialmente.

- **Lixiviación con Aminas**

Algunas aminas alifáticas e hidroxiaminas solubles en agua forman también solubles en el ion Cu^{++} . Las reacciones son similares a la lixiviación con amoníaco.

- **Lixiviación con Soluciones Ácidas de Cloro**

Este tipo de lixiviación ha sido estudiado en etapa de laboratorio. Solo parte del azufre puede recuperarse como azufre elemental, siendo una desventaja del proceso. Además, el cloro aunque es un buen oxidante para los sulfuros soluciones acuosas, es caro, venenoso, poco soluble en agua a temperaturas cercanas a 100°C y muy corrosivo.

- **Lixiviación por Disolución Anódica**

En Japón se ha estudiado la disolución anódica de mezclas de concentrados de chalcopirita y grafito en polvo. Un desarrollo interesante es el uso de electrodos fluidizados que pueden ser usados en el caso de concentrados, aumentando el área y por lo tanto reduciendo la corriente por unidad de superficie. A pesar que ha sido propuesto para uso industrial (Proceso CYMET), hay varios problemas sin resolver, como es el hecho de

que el cobre y el hierro tienen diferentes eficiencias de corriente en la disolución.

- **Lixiviación con Tratamiento Previo**

Una tendencia es el empleo de tratamientos previos para facilitar la disolución de las especies de interés.

Un procedimiento es la tostación sulfatizante, adecuando las atmósferas dentro del horno (control de las presiones parciales del O₂ y el SO₂, y de la temperatura); otra forma es efectuando la transformación a sulfato mediante sulfatización mediante ácido sulfúrico concentrado.

Otros pretratamientos comprenden alteraciones de la composición mineralógica de la calcopirita (por calor o calor más agregado de otro elemento) y activación por creación de defectos cristalinos. Además, se contempla la aplicación del hidrógeno gaseoso y el azufre elemental a los concentrados de cobre sulfurado con la finalidad de activarlos y puedan ser fácilmente disueltos.

3.2 Análisis del Proceso Propuesto

El cobre es considerado el tercer metal más importante para la industria después del hierro y el aluminio, con una producción anual de 10 Mt. En el norte de Chile hay muchas industrias mineras que producen cobre en cátodos a partir de minerales oxidados con el proceso tradicional de lixiviación, seguido de extracción por solvente (SX) y electrodeposición (LIX-SX-EW). Debido a la profundización de los pits, se observa el agotamiento de los minerales oxidados y la presencia de minerales de sulfuro, una situación que pone en riesgo la continuidad de los procesos hidrometalúrgicos debido a la falta de recursos minerales lixiviables. Por lo tanto, es necesario investigar en el futuro diferentes técnicas de lixiviación para minerales de sulfuro de cobre, especialmente el de la calcopirita (Dana, 1965).

En la actualidad, la industria minera enfrenta el desafío de extraer cobre de minerales de cobre de baja ley. En 2002, la ley de mineral de cobre promedio fue de 1.13%, mientras que en 2011 fue de 0.84%.

Se han realizado muchos estudios de lixiviación de la calcopirita con agentes lixiviantes tales como el sulfato férrico, cloruro férrico, nitrato de sodio-ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y cloruro de sodio-ácido sulfúrico, entre otros.

La disolución lenta del cobre en el proceso de lixiviación de la calcopirita se ha atribuido a la formación de una capa de pasivación en la superficie del mineral. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado, sin consenso en cuanto a su causa o cómo evitar su formación. Hasta ahora, se han identificado tres causas posibles: (i) la formación de una capa de hierro férrico precipitado que evita el contacto entre la calcopirita y la solución de lixiviación, (ii) la formación de una capa de azufre, que reduce el flujo de electrones y la difusión del agente de lixiviación a la superficie mineral, y / o (iii) la formación de una capa intermedia durante la disolución de calcopirita, como compuestos de sulfuro, disulfuro o polisulfuro, que tienen una disolución cinética lenta. Estudios recientes demostraron que la pasivación de la calcopirita depende del potencial redox (Eh) ya que los potenciales redox altos (alta concentración de iones férricos) promueven la pasivación de la calcopirita. Por otro lado, los iones ferrosos pueden aumentar la cinética de lixiviación significativamente en comparación con los iones férricos. Esto contrasta con otros procesos de lixiviación, como la lixiviación bacteriana de concentrados de sulfuro de oro, donde el hierro férrico promueve la disolución de la pirita y la arsenopirita.

Además, numerosos estudios demostraron que la lixiviación de la calcopirita en medios de cloruro produce mayores extracciones de cobre que en medios de sulfato. Las razones principales son la formación de complejos de cloruro, que cambian el comportamiento electroquímico de la pasivación de calcopirita y / o la mayor porosidad de la superficie mineral. Por ejemplo, Dutrizac asoció los altos porcentajes de extracción de cobre en un medio de

cloruro a la energía de activación más baja del medio, aproximadamente 42 kJ / mol, en comparación con la de un medio de sulfato (75 kJ / mol) (Dutrizac, 1981).

Li y otros y Kaplun y otros demostraron que el potencial redox (Eh) afecta significativamente la cinética de lixiviación de la calcopirita. Para comprender los efectos de la pasivación durante los procesos de lixiviación, el potencial de pasivación (Epp) se ha utilizado para determinar el potencial adecuado para lixiviar efectivamente la calcopirita. La calcopirita lixiviada en un medio con ácido sulfúrico mantiene su reactividad por debajo de 685 mV (SHE) independientemente de las impurezas, la acidez o la temperatura. Entre 685 y 755 mV (SHE), la calcopirita puede estar entre el estado pasivo y el estado activo, según la forma en que se alcanzó ese potencial. A 755 mV (SHE), la lixiviación de calcopirita se vuelve lenta debido al efecto de la pasivación. Sandström et al. sugirió que la lixiviación de calcopirita debería llevarse a cabo en medio de ácido sulfúrico a 620 mV SHE, en lugar de a 800 mV SHE.

La lixiviación de la calcopirita a altos potenciales (alta concentración férrica) ha sido cuestionada porque algunos estudios han demostrado que los iones férricos inhiben la lixiviación de calcopirita, mientras que los iones ferrosos aumentan su cinética de lixiviación. Kametani y Aoki establecieron un potencial de reducción crítica de 420 mV frente a Ag / AgCl en el que la disolución de calcopirita alcanza su máximo, lo que demuestra que existe una concentración óptima de iones ferrosos que aumentan la lixiviación de la calcopirita. Además, la temperatura es uno de los parámetros más importantes en la cinética de la lixiviación de calcopirita, con un aumento de la velocidad de disolución a temperaturas más altas.

Nicol y colaboradores realizaron experimentos de lixiviación con calcopirita en soluciones de cloruro que contenían iones cúpricos y oxígeno disuelto. Como parte de ese programa general sobre los aspectos fundamentales de la lixiviación en pilas de minerales de sulfuro de cobre, Nicol [comparó el comportamiento anódico de la calcopirita a potenciales altos

(región transpasiva) en soluciones tanto de sulfato como de cloruro. Nicol y otros estudiaron las características voltamétricas de la calcopirita en diversas condiciones apropiadas para la lixiviación a baja temperatura con soluciones de cloruro ácido, mientras que Nicol y Basson describieron el comportamiento anódico de la covelita en un amplio rango de concentraciones de cloruros a potenciales relevantes para su disolución en condiciones ambientales similar a la lixiviación en pilas. El otro aspecto importante en la lixiviación en columnas o en pilas es la tasa de flujo de la solución. Según Ilankoon y Neethling, la forma en que se propaga la solución desde los goteros y el desarrollo posterior de las rutas de flujo y cualquier canalización asociada deben investigarse adecuadamente.

En realidad, el proceso actual de lixiviación en pilas en las empresas mineras implica una etapa de curado con la adición de 12 kg de ácido sulfúrico por tonelada de mineral y una cantidad determinada de solución rica intermedia de lixiviación (IPLS). El mineral aglomerado es transportado por cintas transportadoras para formar 107 plataformas de lixiviación que pesan un total de aproximadamente 200,000 toneladas. Una vez que se forma la pila, el riego comienza con un ciclo de lixiviación continuo de aproximadamente 300 días. La modificación propuesta en este estudio incluye la adición de reactivos como el cloruro de sodio y el sulfato ferroso en la etapa de aglomeración, junto con el ácido, y llevar a cabo el proceso de lixiviación a una temperatura promedio de aproximadamente 30° C para aumentar el porcentaje de extracción de cobre de mineral de sulfuro primario

El objetivo principal de este trabajo es determinar los efectos de las modificaciones de las etapas de curado por aglomeración y la temperatura en las extracciones de cobre del mineral sulfídico.

CAPITULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN

El establecimiento metodológico del presente trabajo de investigación, luego de la aplicación del método científico, donde se plantea la problemática, se teoriza, se plantean los objetivos e hipótesis, se operacionalizan las variables, que conlleva a la realización del diseño experimental.

4.1 Métodos de Investigación

4.1.1. Materiales

La muestra representativa de los minerales ha sido obtenida, a partir de un muestreo sistemático de las zonas de exploración y desarrollo del Proyecto Lara.

Los reactivos a emplear son:

* H₂SO₄

* FeSO₄

* NaCl

* Agua desionizada

4.1.2. Equipos

El equipamiento necesario para el desarrollo de los experimentos hidrometalúrgicos constan de una chancadora de quijadas de laboratorio, zaranda de laboratorio, columnas de percolación, sistema de bombeo de soluciones en circuito cerrado, recipientes para alimentación, recepción y almacenamiento de soluciones. Independientemente de los equipos de control, análisis e instrumentación.

4.1.3. Método

Las muestras recepcionadas son trituradas en una chancadora de quijadas, la muestra mineral es zarandeada y almacenada para las pruebas de lixiviación en columna. Se utiliza el sistema de lixiviación por percolación en columna, para efectos de mejora de proceso se utiliza el procedimiento de aglomeración curado, luego se procede de acuerdo al diseño experimental, a la determinación de flujos y concentraciones de las soluciones lixiviantes.

4.2 Procedimiento Experimental

4.2.1. Materiales

- **Preparación y muestreo de minerales**

Se obtuvieron 500 kg de mineral que contenía sulfuro de cobre primario de una reserva de la mina y se trituró utilizando una trituradora de mandíbulas con una abertura de 152.4 mm. Posteriormente, se realizó un análisis granulométrico para obtener una muestra de mineral con $P_{(80)}$ de 11.5 mm.

El mineral retenido en las mallas fue clasificado por la técnica del cono y cuarteo para obtener la cantidad necesaria para cargar las nueve columnas.

- **Análisis mineralógico**

La composición de la muestra del mineral se determinó mediante análisis mineralógico utilizando microscopía electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX). Para determinar la composición de los minerales de la ganga y el mineral, el tamaño de partícula de la muestra se redujo a 2 mm y se caracterizó por microscopía óptica utilizando el método de conteo de puntos.

La mayor parte de la ganga está compuesta de feldespato potásico (23.7%), plagioclasa (21.05%), biotita (17.37%), cuarzo (14.21%), sericita (9.47%) y clorita (7.89%) (Tabla 1), que son características de los depósitos de cobre pórfido.

Tabla 1 - Composición de los minerales de ganga

Especies	Fórmula Química	% Peso
Caolinita		1.05
Esmectita		1.05
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	0.53
Biotita	$\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	17.37
Clorita	$(\text{Fe},\text{Mg}_5\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	7.89
Cuarzo	SiO_2	14.21
Epidota	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	1.05
Feldespato	KAlSi_3O_8	23.7
Minerales opacos		2.63
Plagioclasas	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_8$	21.05
Sericita	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	9.47
Total		100

La composición mineralógica del mineral de alimentación, Tabla 2, indica que el mineral consiste en calcopirita (0.55%), pirita (0.28%), covelita (0.15%) y magnetita (0.63%)

Tabla 2. La composición mineralógica del mineral de alimentación determinada por microscopía óptica.

Alimento Mineral	% Peso
Calcosita	0.04
Covelita	0.15
Calcopirita	0.55
Bornita	0.01
Pirita	0.28
Hematita	0.02
Magnetita	0.63
Ilmenita	0.03
Rutilo	0.01
Ganga	98.29
Total	100.00

La composición mineralógica indica que 74.47% son sulfuros primarios (es decir, calcopirita) y 25.52% de sulfuros secundarios tales como covelita y calcocita.

- **Análisis SEM-EDX del Mineral de Alimentación**

El análisis de la muestra de mineral de alimentación se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL modelo JSM 6360 LV, JEOL Ltd., Tokio, Japón) equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X acoplado a microscopio (SEM-EDX).

La composición elemental del mineral de alimentación indica que contiene principalmente oxígeno, aluminio y sílice, por lo que se puede concluir que contiene una gran cantidad de silicatos de aluminio como la albita y la biotita de acuerdo con la Tabla 1.

Las figuras 1 y 2 muestran el análisis SEM-EDX de calcopirita (CPY) en el mineral de alimentación. De manera simple, fue posible detectar la presencia de calcopirita, como se muestra en la Figura 2

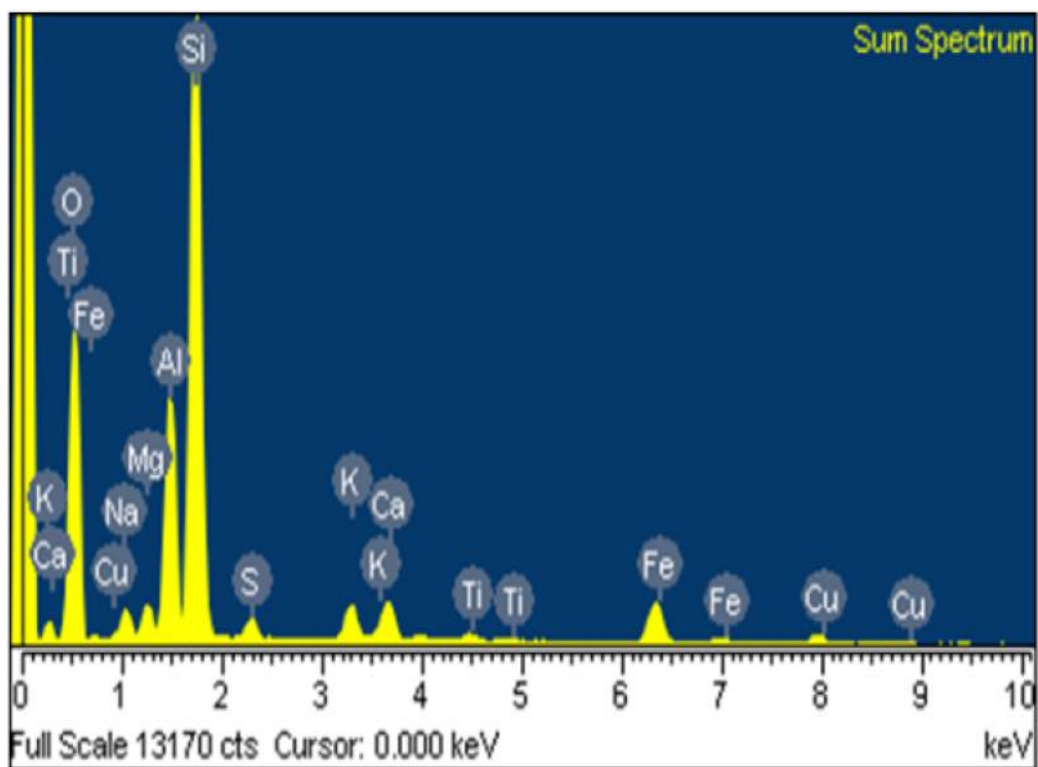


Figura 1. Composición elemental mediante análisis SEM-EDX de Calcopirita (CPY) en la muestra de mineral de alimentación.

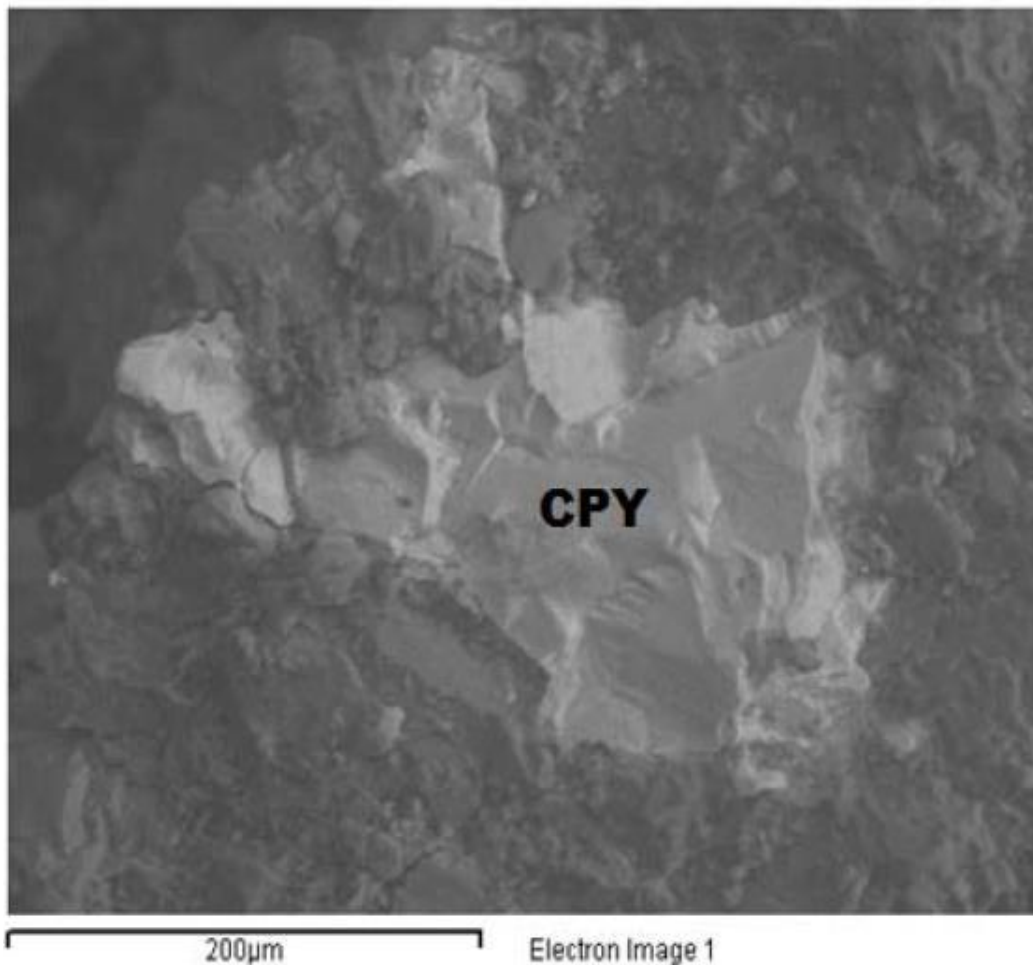


Figura 2. Imagen SEM de calcopirita (CPY) en la muestra de mineral de alimento que muestra la inclusión de calcopirita entre minerales de ganga.

- **Análisis químico del mineral de alimentación**

Se tomó una muestra de mineral antes de cargar cada columna para realizar un análisis químico por espectrometría de absorción atómica (AA), usando un instrumento Varian Model SpectrAA220 (LabX Media Group, Midland, ON, Canadá), y se usó para determinar el grado de mineral. El método de lixiviación secuencial del cobre. Este análisis permite estimar el grado de solubilidad de los minerales ricos en cobre en ácido sulfúrico y cianuro.

La lixiviación con ácido sulfúrico permite la disolución de óxidos de cobre solubles. El cobre contenido en los sulfuros secundarios y bornita se disolvió

utilizando una solución de cianuro (CNsCu). El cobre residual (Cur) corresponde al cobre presente en la calcopirita.

El análisis químico del mineral de alimentación utilizado en cada columna se muestra en la Tabla 3, a partir de la cual se puede deducir que la mayor parte del cobre está presente como calcopirita.

Tabla 3. Análisis químico del mineral de alimentación utilizado en cada columna *, que muestra el porcentaje de cobre soluble (CuS); Cobre cianurable (CNsCu), y cobre residual (Cu_r).

Número de columna	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cobre Total	0.35	0.38	0.43	0.36	0.47	0.38	0.37	0.41	0.45
Cobre Soluble	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.04	0.04	0.05
Cobre Cianurable	0.13	0.14	0.16	0.14	0.19	0.14	0.13	0.15	0.17
Cobre Residual	0.18	0.20	0.23	0.18	0.24	0.18	0.20	0.22	0.23
Hierro Total	4.88	4.95	4.90	4.82	4.97	4.94	4.64	4.87	4.67
Hierro Soluble	0.45	0.37	0.38	0.39	0.40	0.39	0.32	0.46	0.45

- Ver Tabla 4 para las condiciones de aglomeración en cada columna

Tabla 4. Condiciones de aglomeración del mineral en columnas antes de la lixiviación.

Columna	H₂SO₄ (kg/50 kg de mineral)	NaCl (kg/50 kg de mineral)	FeSO₄ (kg/50 kg de mineral)
1	0.6	0	0
2	0.6	0	0.5
3	0.6	0	1
4	0.6	0.525	0
5	0.6	0.525	0.5
6	0.6	0.525	1
7	0.6	0	0
8	0.6	0.525	0
9	0.6	0.525	0.5

4.2.2 Procedimiento experimental

- **Aglomeración-Curado**

Las etapas de curado con aglomeración se llevaron a cabo en un tambor, con un diámetro de 30 cm y una longitud de 40 cm, durante 5 minutos agregando ácido sulfúrico equivalente a 12 kg por tonelada de mineral y los reactivos (Tabla 4).

Una vez que el mineral se aglomeró, se transfirió a las columnas y se curó durante 14 días en dos condiciones diferentes: para las columnas 1 a 6, el curado se controló a temperatura (32.9 °C) en un recipiente equipado con un generador eléctrico de aire caliente, mientras que las columnas 7–9 se mantuvieron a 14.5 °C.

- **Instalación de sistema de carga y bombeo de columnas**

Se utilizaron columnas de PVC de 1.5 m de altura y 18 cm de diámetro. Cada columna se cargó con 50 kg de mineral ($P_{(80)}$ 11,5 mm). Se instaló un sistema de riego con bombas peristálticas (modelo Master Flex, modelo 7557-14 / 1-100 RPM) y mangueras de 13 mm de diámetro para irrigar continuamente las columnas con IPLS o refinado (Tabla 5). Los sensores de temperatura fueron configurados para medir la temperatura cada dos horas.

Tabla 5. Composición química de las soluciones de alimentación.

Elemento	Solución Rica de Lixiviación (PLS)	Rafinate
Ácido Sulfúrico (g/L)	8.21 – 8.64	5.33 – 7.25
Hierro Total (g/L)	4.14 – 4.58	4.24 – 4.62
pH	1.2	1.38 – 1.50

- **Lixiviación**

La lixiviación se llevó a cabo en nueve columnas utilizando IPLS (solución rica intermedia de lixiviación) a una velocidad de riego de 8 L / m²h hasta 1.6 m³ / tonelada, y posteriormente, con refinado a una velocidad de riego de 5 L / m²h. Para monitorear el proceso de lixiviación, se recolectaron muestras diarias de la solución de alimentación y la solución de descarga de cada columna para su análisis (Cu, Fe total y acidez). La Tabla 5 muestra la composición química de las soluciones de alimentación de IPLS y de refinado. Las concentraciones de cobre y hierro se determinaron mediante espectrometría de absorción atómica (AA) y la acidez se determinó mediante titulación con NaOH.

El tiempo de riego para las columnas 1 a 6 fue de 90 días y para las columnas 7 a 9 fue de 45 días. Al final del experimento, las columnas se irrigaron con 3 litros de agua, simulando una etapa de lavado para la solución de cobre restante. Luego, el mineral residual se descargó en una carpeta de HDPE y se tomaron muestras representativas por división incremental. Las muestras se secaron a 90°C durante 12 h y luego se trituraron y pulverizaron. Las sub-muestras fueron sometidas a análisis secuencial de cobre, hierro total y soluble. Los análisis químicos de los residuos lixiviados y sólidos se utilizaron para calcular la cantidad de cobre en las extracciones.

Los residuos lixiviados de la columna 1 (aglomerados solo con H₂SO₄) y la columna 5 (aglomerados con H₂SO₄, FeSO₄ y NaCl) se tomaron muestras para análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).

4.3 Presentación y Discusión de Resultados

4.3.1. Temperatura de lixiviación, potencial de oxidación-reducción y consumo de ácido

Se registró una temperatura promedio de 32.9 °C en las columnas climatizadas (columnas 1–6) y de 14.5°C en las columnas 7–9. El consumo de ácido aumentó con la temperatura. El consumo máximo calculado para las pruebas fue de aproximadamente 36.5 kg de mineral de ácido / tonelada para las columnas calentadas a 32.9 °C y 20 kg de mineral de ácido / tonelada para las columnas que operan a 14.5°C.

Las soluciones de lixiviación se mantuvieron a un potencial de aproximadamente 600 mV (en comparación con SHE) en todas las columnas sin variaciones importantes para evitar la formación de una capa de pasivación que dificulta la disolución del cobre.

4.3.2. Extracción de cobre

- **Análisis químico y SEM-EDX del residuo.**

Los resultados de los análisis químicos del mineral residual en cada columna se presentan en detalle en la Tabla 6.

Tabla 6. Análisis químico del mineral residual en cada columna.

Número de Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cobre Total	0.23	0.24	0.29	0.20	0.23	0.19	0.34	0.36	0.40
Cobre Soluble	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Cobre Cianurable	0.06	0.07	0.08	0.05	0.04	0.04	0.12	0.13	0.16
Cobre Residual	0.15	0.16	0.19	0.14	0.17	0.13	0.20	0.21	0.21
Hierro Total	4.6	4.77	4.65	4.79	4.19	4.97	4.74	4.71	4.68

El análisis de los residuos en la columna 1 (mineral aglomerado con ácido sulfúrico y lixiviado a 32.9 °C) usando SEM muestra que el mineral todavía contiene calcopirita, pero con un aspecto menos cristalino como resultado de la lixiviación (Figura 3 y Tabla 7).

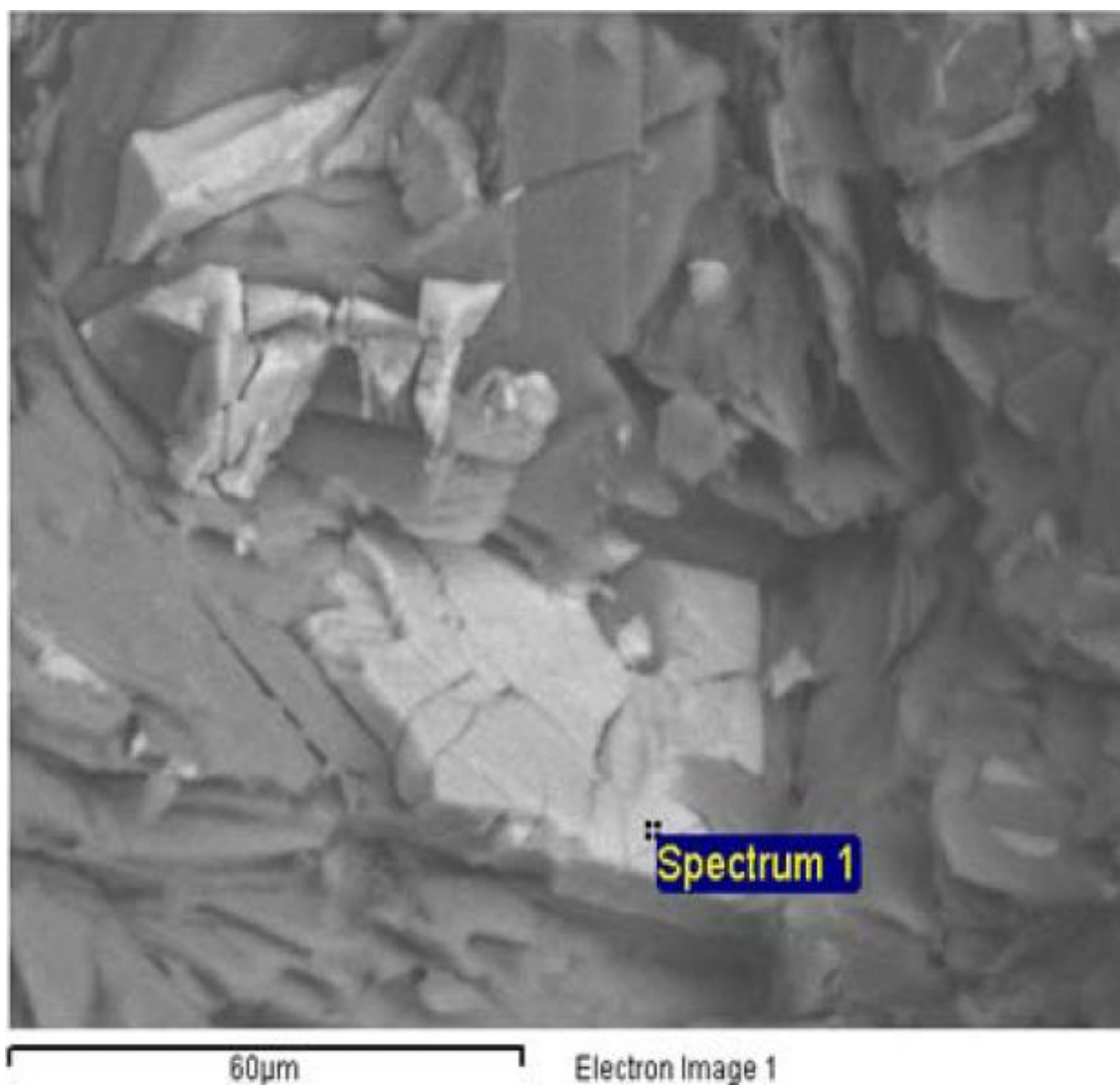


Figura 3. Calcopirita en los residuos de lixiviación de la columna 1.

Tabla 7. Calcopirita en los residuos lixiviados de la columna 1.

Elemento	Peso (%)
S	66.58
Fe	19.09
Cu	14.33
Total	100

Los resultados en la Tabla 7 indican que los granos comprenden calcopirita parcialmente reaccionada, recubierta con una capa de azufre. Esto se deduce de la presencia de 66.58% de azufre, en comparación con el contenido teórico de azufre en calcopirita de 34.8%.

- **Extracción de cobre**

La Tabla 8 muestra el porcentaje de extracción de cobre total, con los porcentajes respectivos de extracción de óxidos y sulfuros de cobre en cada columna en función del análisis del mineral de alimentación y el residuo de cada columna.

Tabla 8. Porcentaje de extracción de cobre a partir de óxidos y sulfuros.

Número de Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Extracción de CobreTotal	35.4	35.8	33.7	44.2	51.9	50.3	9.9	13.0	12.4
Extracción de Oxido de Cobre	57.5	57.5	62.5	62.5	60.0	71.7	45.0	50.0	50.0
Extracción de Sulfuro de Cobre	32.6	33.2	30.8	41.9	51.2	46.3	5.7	9.1	7.7

De la Tabla 8, se observa que el uso de NaCl y FeSO₄ durante la lixiviación llevada a cabo a 32.9 ° C dio como resultado un aumento en la extracción de cobre a partir de sulfuros y un ligero aumento en la extracción respectiva de óxidos. Sin embargo, el uso de estos reactivos durante la lixiviación a 14.5 ° C resulta en una baja extracción de cobre de sulfuros, lo que indica el efecto de la temperatura sobre la lixiviación.

En la Figura 4, se comparan los resultados de la extracción de cobre durante las etapas de aglomeración y curado (de 0 a 14 días) y lixiviación (desde el día 14 en adelante). Los resultados indican que la extracción de cobre durante la etapa de lixiviación a 14.5 °C no es significativa, y las curvas tienden a ser asintóticas. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementó a 32.9 °C, las extracciones de cobre durante la etapa de lixiviación mejoraron.

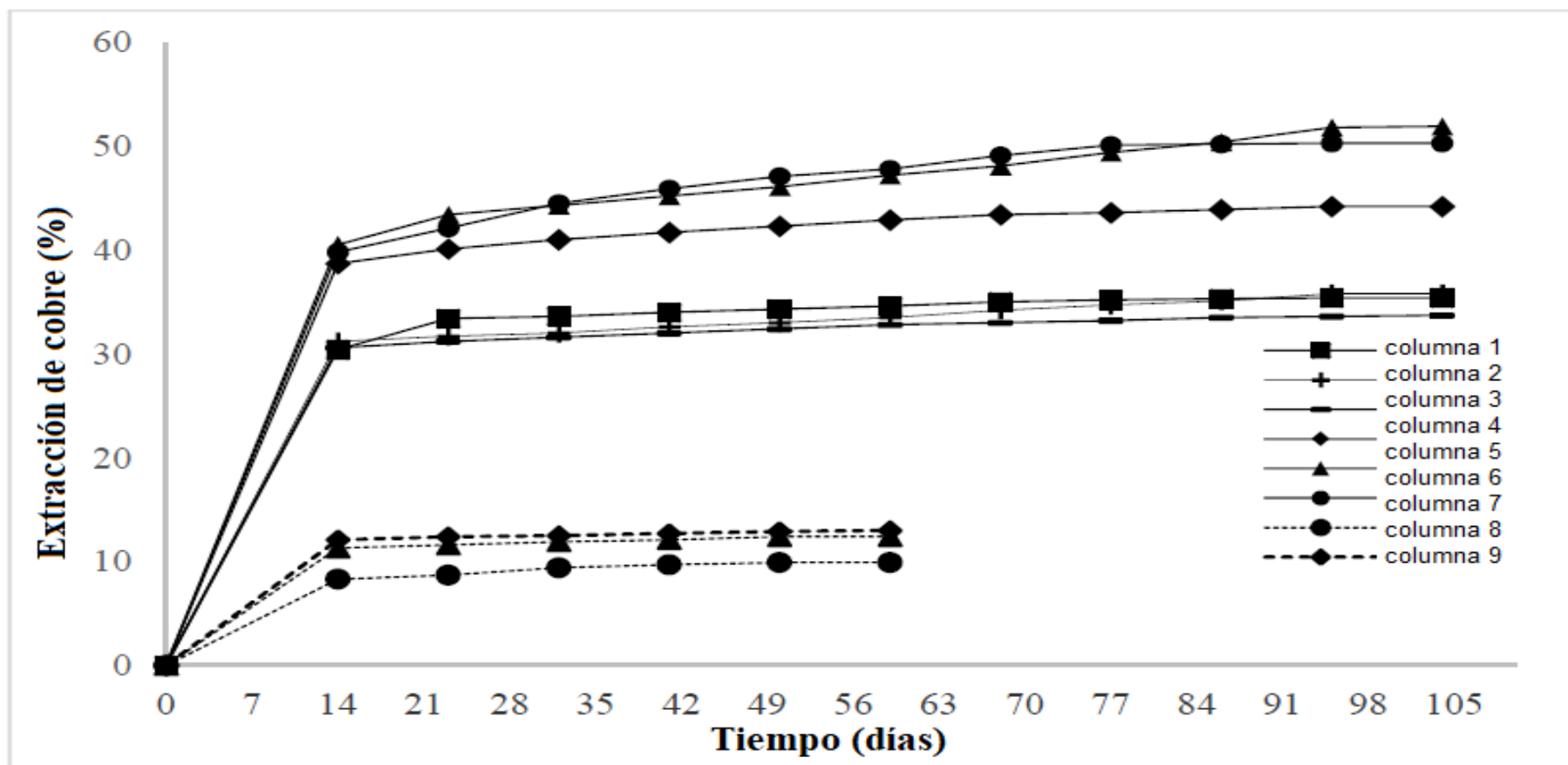


Figura 4. Extracciones de cobre durante las etapas de aglomeración-curado y lixiviación. Las líneas negras (-) y de puntos (---) corresponden a los experimentos realizados a 32.9 y 14.5 ° C en columnas, respectivamente. Las líneas verticales discontinuas muestran la división entre las etapas de aglomeración-curado y lixiviación.

Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico utilizado durante la aglomeración

La Tabla 9 muestra la extracción de cobre para las columnas 1 y 7 calculada por análisis químico del mineral de alimentación y el residuo. Las columnas 1 y 7 se lixiviaron a 32.9 ° C y 14.5 ° C, respectivamente.

Tabla 9. Extracciones de cobre en la columna 1 (32.9 ° C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0 NaCl, 0 FeSO₄) y la columna 7 (14.5 ° C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0 NaCl, 0 FeSO₄).

	Columna 1			Columna 7		
	Inicial	Residuo	%Extracción	Inicial	Residuo	%Extracción
Cobre Total	0.35	0.23	35.4	0.37	0.34	9.9
Cobre Soluble	0.04	0.02	50.0	0.04	0.02	50.0
Cobre Cianurable	0.13	0.06	53.8	0.13	0.12	7.7
Cobre en Residuo	0.18	0.15	16.7	0.20	0.20	0.0
Hierro Total	4.88	4.60		4.64	4.74	

El efecto de la temperatura es significativo en la lixiviación del cobre cianurable, que corresponde a la disolución de calcocita y covelita presentes en el mineral. Por otro lado, el cobre que queda en los residuos, que corresponde a la calcopirita, muestra que no hay disolución en la columna 7.

Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico / cloruro de sodio utilizados durante la aglomeración

La Tabla 10 muestra la comparación de las columnas 4 y 8, que se aglomeraron con Ácido / y NaCl. La columna 4 se lixivió a 32.9°C, la columna 8 a 14.5°C.

La columna 4 muestra una extracción del 64.3% de la calcocita. La columna 4 muestra una extracción del 22.2%, mientras que la columna 8 solo el 4.5%. Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura.

La columna 4 muestra una extracción del 64.3% de calcocita-covelita, mientras que la columna 8 muestra solo una extracción del 13.3%. Con respecto a la lixiviación de calcopirita (basada en el cobre presente en el residuo), la columna 4 muestra una extracción del 22.2%, mientras que la columna 8 solo del 4.5%. Estos resultados están de acuerdo con los reportados en la literatura.

Tabla 10. Extracciones de cobre en la columna 4 (32.9 °C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0.525 kg NaCl / 50 kg de mineral, 0 FeSO₄) y columna 8 (14.5 °C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0.525 kg NaCl / 50 kg de mineral, 0 FeSO₄).

	Columna 4			Columna 8		
	Inicial	Residuo	%Extracción	Inicial	Residuo	%Extracción
Cobre Total	0.36	0.20	44.2	0.41	0.36	13.0
Cobre Soluble	0.04	0.02	50.0	0.04	0.02	50.0
Cobre Cianurable	0.14	0.05	64.3	0.15	0.13	13.3
Cobre en Residuo	0.18	0.14	22.2	0.22	0.21	4.5
Hierro Total	4.82	4.79		4.87	4.71	

Efecto de la temperatura y del ácido sulfúrico / cloruro de sodio / sulfato ferroso utilizado durante la aglomeración

Al comparar los resultados obtenidos después de la lixiviación (ver Tabla 11) cuando se agregaron H_2SO_4 , NaCl y FeSO_4 durante la aglomeración, en las columnas 5 (32.9 °C) y 9 (14.5 °C), se puede deducir que la temperatura es el factor predominante que mejora la disolución de sulfuros de cobre. Estos resultados son consistentes para los sistemas de lixiviación en columna con los reportados por Kimball y otros.

Tabla 11. Extracciones de cobre en la columna 5 (32.9 °C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0.525 kg NaCl / 50 kg de mineral, 0.5 kg FeSO₄ / 50 kg de mineral) y la columna 9 (14.5 °C, 0.6 kg H₂SO₄ / 50 kg de mineral, 0.525 kg de NaCl / 50 kg de mineral, 0,5 kg de FeSO₄ / 50 kg de mineral).

	Columna 5			Columna 9		
	Inicial	Residuo	%Extracción	Inicial	Residuo	%Extracción
Cobre Total	0.47	0.23	51.9	0.45	0.40	12.4
Cobre Soluble	0.04	0.02	50.0	0.05	0.03	40.0
Cobre Cianurable	0.19	0.04	78.9	0.17	0.16	5.9
Cobre en Residuo	0.24	0.17	29.2	0.23	0.21	8.7
Hierro Total	4.97	4.91		4.67	4.68	

La columna 5 muestra 78.9% de calcocita-covelita, mientras que la columna 9 muestra solo el 5.9% de extracción. Respecto a la lixiviación de calcopirita (basada en el cobre presente en el residuo), la columna 5 muestra una extracción del 29.2%, mientras que la columna 9 muestra solo el 8.7%.

Efecto del ion ferroso

Las extracciones de cobre similares para las dos columnas aglomeradas con H₂SO₄, NaCl y FeSO₄, específicamente la columna 5 (0.5 kg de sulfato ferroso agregado; 51.9% Cu extraído) en comparación con la columna 6 (1 kg de sulfato ferroso agregado; 50.3% Cu extraído), indican que una mayor cantidad de FeSO₄ en la etapa de aglomeración no mejora la cinética de lixiviación. De manera similar, las extracciones de cobre para las columnas 2 y 3 indican que el FeSO₄ solo no tiene un efecto notable en la lixiviación del cobre, ya que hay poca diferencia entre ellas y la columna 1 (solo aglomerada con ácido).

La columna 4 muestra una mayor extracción en comparación con las columnas 1, 2 y 3 como consecuencia de la adición de NaCl durante la aglomeración (Figura 4). Sin embargo, una comparación entre las columnas 4, 5 y 6 indica que la adición de FeSO₄ produce una mayor eficiencia de extracción en presencia de NaCl.

Las columnas operadas a 14.5 ° C muestran menos del 15% de extracciones de cobre, aunque contienen NaCl y FeSO₄ agregado durante la aglomeración (Figura 4). Esto indica claramente que la extracción de cobre en estas pruebas depende en gran medida de la temperatura.

Reacciones propuestas en la etapa de curación por aglomeración

Durante la etapa de curado por aglomeración pueden ocurrir las siguientes reacciones:

(a) Aglomeración solo con el uso de ácido (columnas 1 y 7): como el ácido no es capaz de lixiviar el mineral de cobre sulfuro, la solución de refinado suministró el ión férrico. La acción del ion férrico ha sido propuesta por Nicol y Basson y Dutrizac de la siguiente manera:

Reacciones	ΔG^0 14.5 °C	ΔG^0 32.9 °C
$\text{CuS} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	-5.936	-6.858
$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+} = 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	-18.411	-20.136
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} = \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	-30.819	-32.671

(b) Aglomeración con ácido y cloruro (columnas 4 y 8): la adición de cloruro mejora la acción de lixiviación del ion férrico. Podrían ocurrir las siguientes reacciones:

Reacciones	ΔG^0 14.5 °C	ΔG^0 32.9 °C
$\text{CuS} + 2\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^- + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	-6.438	-7.416
$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl}^- + 4\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	-19.377	-21.251
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^- + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	-31.321	-33.229

Aglomeración con ácido, cloruro y ferrosos (columnas 5, 6 y 7): en este caso, la adición de iones ferrosos mejora las extracciones totales de cobre en comparación con la lixiviación de aglomerados producidos sin el uso de este reactivo. Posiblemente su presencia previene o minimiza la formación de la capa de pasivación en la superficie de los sulfuros.

CONCLUSIONES

Del desarrollo experimental y de la presentación de la discusión de los resultados presentados en el capítulo anterior, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- 1) El efecto de la modificación de las etapas de curado con aglomeración y la temperatura en la cinética de lixiviación de cobre de un mineral de sulfuro de cobre se alcanzó utilizando H_2SO_4 , NaCl y FeSO_4 .
- 2) En las pruebas de columna, las mayores extracciones de cobre se obtuvieron cuando la lixiviación se llevó a cabo a una temperatura de 32.9 °C. A medida que aumenta la temperatura, para las mismas condiciones de aglomeración, la extracción es hasta cinco veces más alta en comparación con la lixiviación a 14.5 °C.
- 3) La mayor extracción de cobre se obtuvo en la columna 5 o mineral aglomerado con H_2SO_4 , NaCl y 1% p / p de FeSO_4 , en el que se logró una extracción del 50.23% de cobre, seguido de la columna 6 (aglomerado con H_2SO_4 , NaCl y 2%). w / w FeSO_4), donde se obtuvo una extracción del 48.5%.
- 4) La siguiente extracción más alta, 41.84%, se obtuvo en la columna 4 (aglomerada con H_2SO_4 y NaCl). Las extracciones de cobre en las columnas lixiviadas a 14.5 ° C no superaron el 15%, a pesar de la adición de NaCl y FeSO_4 .

RECOMENDACIONES

1. La presencia de yacimientos de cobre porfirítico en nuestro país, especialmente en la zona sur, implica el desarrollo de tecnologías inherentes a la extracción metalúrgica en forma económica de este metal a partir de sus menas, por esto es importante que las instituciones científicas como las universidades deben de dedicarse a estudiar estos temas.
2. En el proceso propuesto tecnológicamente, el medio empleado, que utiliza cloruro ferroso, podría aplicarse en la etapa de aglomerado, antes de la lixiviación en pilas de minerales de sulfuro de cobre a escala industrial.
3. La hidrometalurgia seguirá siendo la tecnología de extracción de los metales, que son viables y amigables con el ambiente, por esta razón se debe continuar con los trabajos de investigación vinculados a mejorar la cinética del proceso.
4. Los parámetros tienen una base sólida cuya importancia han sido optimizados por medio de los diseños experimentales, para subsecuentes investigaciones de otros concentrados de características similares.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brañes Casildo, H. (1984). Pulpas en minería - Minas y Metalurgia. Lima.
- Dana, H. (1965). Manual de mineralogía. Barcelona, España: Reverté S.A.
- Wills, B. (1981). Mineral Processing Technology. Pergamon Pres. Great Britain.
- Astucuri, V. (1984). Principios de Hidrometalurgia y algunas aplicaciones fundamentales. Lima: GOL SRL.
- Currie, J. (1984). Operaciones unitarias en procesamiento de minerales. Lima: Trad. por Chia Aquije J. y Chia Aquije L.
- Dutrizac, J. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Met Tans. B.* págs. 371-378.
- Muñoz, P., Miller, J., & Wadsworth, M. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Met. Trans. B.* 10, 149-158.
- Watling, H. (2013). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate—Nitrate process options. *Hydrometallurgy.* 140, 163-180.