



UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE

REVISTA
REMETALLICA



EDITADA POR EL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE INGENIERÍA / UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

ISSN 0714-291X Versión Impresa / ISSN 2735-6566 Versión en Línea / Vol. 33 / N° 21 / 2017

DIRECTOR

Dr. Oscar Bustos Castillo
oscar.bustos@usach.cl

EDITOR GENERAL

Mag. José Luis Martínez
joseluis.martinez@usach.cl

COMITÉ EDITORIAL

Dr. Francisco Alguacil (España)
Dr. Linton Carvajal (Chile)
Dr. Rafael Colás (México)
Dr. Iván Houbart (Bélgica)
Dr. Alberto Monsalve (Chile)
Dr. Patricio Navarro (Chile)
Dr. Juan Pérez Ipiña (Argentina)
Dr. Cristián Vargas (Chile)
Dr. Enrique Vera (Colombia)

DISEÑO Y PRODUCCIÓN

Francisco Rodríguez
francisco.rodriguez@usach.cl

DIAGRAMACIÓN

Rodrigo Calderón
rodrigo.calderon@usach.cl

FOTO PORTADA ORIGINAL

Metal en Metal
Rodrigo Calderón - Francisco Rodríguez

ÍNDICE

Juan Villalobos

Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología. _____ 3-10

Alfredo Artigas

Aceros Autopatinables. _____ 11-16

Jorge Manríquez

Estudio de la Disociación de un Gas en un Reactor Tubular, en una Condición No Isotérmica, variando su Geometría. _____ 17-23

Patricio Navarro

Lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en medio ácido con presencia de iones cloruro. _____ 25-30

Pedro Orrego

Obtención de concentrado de óxidos de tierras raras a partir de minerales del prospecto "Cerro Carmen". _____ 31-40

Cristian Vargas

Evaluación del uso de peróxido de hidrógeno y surfactante catiónico CTAB en la lixiviación de un concentrado de cobre en medio ácido. _____ 41-49

Determinación de tierras raras en muestras minerales mediante ICP-OES previa separación con resina de intercambio catiónico y validación de la metodología

Determination of rare earths in mineral samples through ICP-OES previous separation with cation exchange resin and validation of the methodology

Juan Villalobos¹, Sebastián Olave¹, Cristian Nuñez¹ y Jorge Escudero¹
Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN)
jvillalo@cchen.cl

Resumen

Mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) se determinaron 12 elementos de tierras raras (TR) presentes en muestras de mineral Davidita obtenidas en los sectores de Sierra Aspera y Veracruz ubicados en la tercera región de Chile. La metodología de tratamiento de las muestras consistió de dos etapas: disolución del mineral a través de un digestor a presión y fusión de los residuos. Posteriormente se realizó una separación de los elementos mayores (Fe, Ti, Al, Ca, Mg y Na) de las TR a través del uso de Cromatografía de Intercambio Catiónico utilizando resina DOWEX 50W-X8+ 100-200 mesh. Para el análisis por ICP-OES se optimizaron las condiciones instrumentales de acuerdo a las longitudes de onda seleccionadas con el fin de detectar posibles interferencias entre los analitos de interés e interferencia de elementos mayores, encontrándose que es indispensable separar el Ti ya que interfiere fuertemente en algunas longitudes de onda de interés.

Palabras Clave: Intercambio catiónico, tierras raras, ICP-OES.

Abstract

By means of the Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) technique, 12 rare earth elements (RT) were found in samples of Davidita ore obtained in the Sierra Aspera and Veracruz sectors located in the third region of Chile. The methodology of treatment of the samples consisted of two stages: dissolution of the mineral through a digester under pressure and fusion of the residues. Subsequently a separation of the major elements (Fe, Ti, Al, Ca, Mg and Na) from the TR through the use of Cation Exchange Chromatography using DOWEX 50W-X8 + 100-200 mesh resin was performed. For the ICP-OES analysis, the instrumental conditions were optimized according to the selected wavelengths in order to detect possible interferences between the analytes of interest and interference of major elements, finding that it is indispensable to separate the Ti as it interferes strongly in some wavelengths of interest.

Keywords: Cationic Exchange, rare earths, ICP-OES.

¹ Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN). Departamento de Materiales Nucleares, Laboratorio de Análisis Químico.

² Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y Medio.

Introducción

Los elementos denominados Tierras Raras (TR) o Lantánidos lo conforman 15 elementos, los cuales presentan similitudes en sus propiedades químicas. Presentan números atómicos que van desde el 57 al 71 en la tabla periódica (Gambogi y Cordier, 2010). Dentro de este grupo también se consideran al Itrio y Escandio. Con excepción del Prometio (que se sintetiza a partir de la fisión del Uranio, Torio y Plutonio), todos los demás lantánidos se encuentran como óxidos metálicos contenidos en unos 25 minerales, los que se explotan económicamente a nivel mundial son la Bastnasita y Monacita

Se estima que las reservas mundiales de óxidos de TR son de 140 millones de toneladas (US Geological Survey, 2014), siendo China el mayor productor con el 95% de la producción Mundial. En Chile existen áreas con presencia de minerales portadores de TR, lo cual incentiva y genera interés por investigar métodos de concentración (Orrego, 1998; Swaminathan y Nair, 1989), como también la implementación de técnicas analíticas que permitan cuantificar la presencia de estos elementos en ciertos minerales.

Los procedimientos actualmente en uso para la recuperación de TR están dirigidos a la obtención de concentrados de TR a partir de minerales como la monacita [(Ce, La, Th) PO₄], bastnasita [(Ce, La)(F, OH)CO₃] y xenotimio [(YPO₄)₃]. Con respecto a los precios, estos varían de acuerdo a la pureza en que se presenten, destacándose elementos como el óxido de lutecio y el óxido de escandio con precios de US\$ 4.000 y US\$ 3.700 por kilo de concentrado respectivamente, ambos con pureza del 99,99% (Gambogi, 2011).

En el ámbito mundial las TR son elementos que gracias a sus propiedades físicas y químicas poseen aplicaciones en una serie de productos de última tecnología. Las aplicaciones más importantes se encuentran en la industria de cerámicos, catalizadores, iluminación, electrónica, medicina, metalurgia y energía nuclear, entre otras. El Cerio y el Erbio participan de la composición de aleaciones metálicas especiales, el Neodimio, Holmio y Disprosio son necesarios en ciertos tipos de cristales de láser; el Samario es un componente esencial de los imanes permanentes más intensos que se conocen y que han abierto el camino, para la creación de

nuevos motores eléctricos; el Iterbio y el Terbio tienen propiedades magnéticas que se aprovechan en la fabricación de burbujas magnéticas y dispositivos ópticos-magnéticos, que sirven para el almacenamiento de datos en las computadoras. Un claro ejemplo de la alta demanda por tierras raras son las lámparas de bajo consumo; para cada lámpara se necesitan a los menos cinco gramos de tierras raras (National Appliance & Equipment Energy Efficiency Program, 2004).

Desde la década de los 90, la CCHEN en conjunto con otras entidades gubernamentales, han mostrado interés en el estudio de prospección y recuperación de Uranio y tierras raras. En el año 2000 se desarrolló un proyecto de recuperación de Lantano y Cerio en cooperación con ENAMI, a partir de minerales provenientes de prospectos ubicados en la III región de Chile.

Debido al interés de desarrollar este tipo de proyectos, se hace necesario contar con metodologías analíticas capaces de apoyar todos estos avances. Existen varias técnicas para la determinación de tierras raras, sin embargo, en el desarrollo de este trabajo, se utilizó ICP-OES, ya que es una técnica rápida y multielemental de análisis químico.

Parte Experimental

Los equipos utilizados fueron Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), modelo: Optima 2100 DV (Perkin Elmer), con Nebulizador tipo gem cone y cámara ciclónica. Balanza analítica Mettler Toledo AT 261. Digestor a presión Berghof B, modelo DAB II y placa calefactora.

Los reactivos empleados fueron ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido fluorhídrico y peróxido de sodio todos de calidad p.a. Merck, soluciones estándar de tierras raras de 1000 mg L⁻¹ certificadas Spex, soluciones estándar Certipur Merck de 1000 mg L⁻¹ de Fe, Al, Ca, Ti, Mg y Na, resina Dowex 50W-X8 forma R-H⁺, 100 – 200 mesh, agua desionizada Milli Q, muestras de referencias Syenite Rock SY-2 y SY-3.

El procedimiento utilizado en la determinación consistió en dos etapas principales: Digestión de la muestra y separación de elementos mayores por cromatografía de intercambio catiónico.

Digestión de la muestra

En un digestor a presión fueron disueltos 0,5000 g de muestra en una mezcla de ácidos (3 mL HF, 1 mL HNO₃, 3 mL HCl), calentando a 180° C por 6 horas. La solución resultante que contiene residuos sólidos, fue trasvasijada a un vaso de teflón, calentando en placa calefactora hasta llevar a semisequedad. Después se adicionó una segunda mezcla de ácidos (7 mL HF, 5 mL HNO₃, 1 mL HClO₄) calentando por 3 horas. Nuevamente se llevó hasta semisequedad. Se disolvieron las sales y se aforó en matraz de 50 mL con HNO₃ 1 M, en el evento que quede residuo, la solución se filtra. La solución filtrada es guardada y el papel filtro con el residuo debe ser calcinado en cápsula de platino en un horno mufla a 950° C, para luego fundir con 0,40 g de peróxido de sodio durante una hora. Una vez enfriada la cápsula el material fundido es disuelto con HNO₃ 1 M, esta solución se junta con la soluciones obtenidas anteriormente, se reduce volumen y se afora en matraz de 50 mL con HNO₃ 1 M.

Separación de elementos mayores por cromatografía de intercambio catiónico en columna.

Con la finalidad de separar los elementos mayores que pueden generar algún tipo de interferencia en las longitudes de onda de los analitos de interés, un volumen de 20 mL de la solución obtenida de la disolución, fue adicionada en una columna de vidrio de 2 cm x 20 cm. la que contiene 10 g de resina Dowex 50W-X8+ previamente ambientada con solución de HNO₃ 5 M. Para eluir los elementos mayores se adicionaron 125 mL de HNO₃ 1 M, 20 mL de agua desionizada, 300 mL HNO₃ 2 M y finalmente 20 mL de agua desionizada con un flujo de 2 mL/min. La solución eluida se descartó.

Para recuperar las tierras raras retenidas en la columna se adicionaron 200 mL HNO₃ 5 M y el eluido se colectó en un vaso precipitado, se llevó a semisequedad, se redisolvió el residuo y aforó a 20 mL con HNO₃ 0.35 M (Chien *et al.*, 2006).

Las condiciones instrumentales para la determinación de tierras raras en ICP-OES se muestran en la Tabla N°1.

Tabla N° 1 Condiciones operacionales del plasma

Potencia RF	1300 W
Flujo gas auxiliar	0,2 L /min
Flujo bomba peristáltica	1,5 L/min
Flujo de Plasma	15 L/min
Flujo Nebulizador	0,8 L/min

Tabla N° 2: Longitudes de onda usadas.

Analito	Vista	Long. de Onda (nm)	Analito	Vista	Long. de Onda (nm)
La	Radial	398,852	Er	Radial	349,910
Ce	Radial	419,764	Yb	Radial	328,937
Pr	Radial	414,311	Lu	Radial	261,542
Nd	Radial	430,358	Y	Radial	324,227
Dy	Radial	353,170	Sc	Radial	361,383
Ho	Radial	345,600	Eu	Radial	381,967

Resultados y Discusión

En la implementación de esta metodología de análisis fue necesario estudiar las siguientes etapas

Estudio de interferencias espectrales entre analitos de interés

Usando soluciones de concentraciones conocidas de TR se examinó si existían interferencias entre los analitos de interés, se encontró que solamente mostraron interferencias el Pr y Sm.

Cuando una solución de 100 mg L⁻¹ de Ce fue analizada en la longitud de onda (λ) 390,844 nm del Pr se obtuvo una concentración de 24,5 mg L⁻¹ de Pr, confirmando una fuerte interferencia de Ce, por lo tanto, la determinación de Pr por esta longitud de onda fue descartada.

En el caso de Sm en ambas longitudes de onda 442,434 nm y 359,260 nm son fuertemente interferidas por el Ce y Gd. En 442.434 nm con una solución de 100 mg L⁻¹ de Ce se obtiene 0,5 mg L⁻¹ de Sm y en 359,260 nm con una solución de 2 mg L⁻¹ de Gd se obtiene 0,5 mg L⁻¹ de Sm, por lo tanto se descartó la determinación de este último elemento.

Tabla N° 3 Recuperación de tierras raras en columna de intercambio iónico.

Analito	Concentración adicionada mg L ⁻¹	Concentración obtenida mg L ⁻¹	Recuperación %	Z score
La	40,0	36,7	91,6	0,82
Ce	40,0	39,7	99,2	0,07
Pr	2,00	1,90	95,6	0,50
Nd	40,0	3,90	96,4	0,25
Dy	2,00	2,10	102	0,50
Ho	0,50	0,50	98,4	0,0
Er	2,00	2,00	98,1	0,0
Tm	0,20	0,50	235	15
Yb	2,00	1,90	94,1	0,5
Lu	0,50	0,51	102	0,0
Y	10,0	10,0	99,6	0,0
Sc	4,00	3,80	95,8	0,5
Eu	0,20	0,19	99,5	0,5

Estudio de interferencia de elementos mayores

Para evaluar la interferencia de los elementos presentes en altas concentraciones (Djingova y Ivanova, 2002), (Fe, Ti, Al, Ca, Mg y Na), soluciones de 1000 mg L⁻¹ de estos elementos fueron analizados en cada longitud de onda de los analitos en estudio.

El Ti interfiere fuertemente con las longitudes de onda de los siguientes analitos Pr ($\lambda = 414.311$ nm), Nd ($\lambda = 430.358$ nm) and Er ($\lambda = 349.910$ nm). Por otra parte se observa una pequeña interferencia del Fe, en las longitudes de onda de Yb ($\lambda = 328.937$ nm), Ce ($\lambda = 419.764$ nm) y Tb ($\lambda = 350.917$ nm), cuyas concentraciones están bajo el límite de detección, por lo que se descarta su interferencia. Por lo tanto, solo debe asegurarse una completa separación del Ti para evitar interferencias.

Estudio de separación de Ti

Se preparó una solución de con concentraciones conocidas de Ti con las TR en estudio, se tomó un volumen de 20 ml de esta solución y se pasó por la columna con resina Dowex 50W-X8 forma R-H+. Los resultados muestran que el Ti, es separado en un 99,8%, ya que en la solución eluida queda una concentración menor a 0.6 mg L⁻¹ de Ti, lo que demuestra una buena separación del Ti.

Tabla N° 4: Recuperación de tierras raras en columna de intercambio iónico en presencia de elementos mayores.

Analito	Concentración añadida mg L ⁻¹	Concentración obtenida mg L ⁻¹	Recuperación %	Z score
La	40,0	39,5	98,8	0,13
Ce	40,0	40,1	100	0,03
Pr	2,00	0,50	25,0	7,5
Nd	4,00	3,90	97,5	0,25
Dy	2,00	1,60	80,0	2,0
Ho	0,50	0,50	101	0,0
Er	2,00	2,20	112	1,0
Yb	2,00	2,10	103	0,5
Lu	0,50	0,40	81,8	2,0
Y	10,0	10,1	101	0,1
Sc	4,00	4,00	100	0,0
Eu	0,20	0,20	100	0,0

Recuperación de tierras raras en columna de intercambio catiónico

Para determinar la recuperación de los analitos de tierras raras en la resina, se preparó una solución con los analitos de interés, un volumen de 20 mL se hizo pasar a través de la columna con resina. La tabla N° 3 muestra que la recuperación para la mayoría de los analitos está entre 90% y 102%, para poder evaluar los valores obtenidos se aplicó el test estadístico de Z score, cuyo criterio de aceptación indica que para valores <2, los valores obtenidos son comparables al valor inicial, para la mayoría de los analitos se obtuvo valores inferiores a 2, lo cual indica que las condiciones de operación de la columna fueron apropiadas.

Sólo se observó un alto valor para el Tm y de acuerdo a la información experimental obtenida en 3.1 este no es interferido por otro elemento, en experiencias posteriores no fue posible mejorar, por lo que se descartó su determinación.

Recuperación de tierras raras en presencia de elementos mayores presente en mineral

Para evaluar la capacidad de recuperación de las TR en presencia de Fe, Ti, Ca, Na, Al y Mg, se preparó una solución sintética multielemental en concentraciones conocidas. Un volumen de 20 mL se hizo pasar a través de la columna con resina, en la tabla N° 4 se puede observar que la separación de

Tabla 5: valores Z score.

Analito	SY 2			SY 3		
	valor recomendado ug g ⁻¹	valor obtenido ug g ⁻¹	Z score	valor recomendado ug g ⁻¹	valor obtenido ug g ⁻¹	Z score
La	88	65,6	2,5	1350	1265	0,6
Ce	210	160	2,4	2200	2186	0,1
Pr	No informado	-	-	120	132	1,0
Nd	71	66,0	0,7	800	613	2,3
Dy	20	17,0	1,5	80	87,9	1,0
Ho	No informado	-	-	20	21,8	0,9
Er	12	14,2	1,8	50	57,7	1,5
Yb	17	17,8	0,5	65	61,3	2,2
Lu	3	3,5	1,7	8	7,8	1,5
y	130	115	1,1	740	618	1,6
Sc	7	5,9	1,6	7	7,1	0,1
Eu	2,4	2,3	0,4	14	15,2	0,9

Ti de la solución, ayuda favorablemente a la determinación de tierras raras, Solo presentó problemas en su determinación el Pr, ya que se obtuvo una baja recuperación, en la mayoría de los analitos están cercanos al 100 %, lo que demuestra que las condiciones de la columna son óptimas. Para poder validar los valores obtenidos se uso el mismo criterio de Z score.

Validación de método

Comparación de valores obtenidos con respecto a material de referencia.

De acuerdo a la tabla N° 5 se puede observar que para los analitos La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Y, Sc, Eu, con el método de análisis aplicado se obtie-

Tabla N° 6: Valores sesgo y precisión para material de referencia MR SY-2 y SY-3.

Analito	Sesgo (%) MR SY-2	Precisión (%) MR SY-2	Sesgo (%) MR SY-3	Precisión (%) MR SY-3
La	-25,5	± 3,0	-6,3	± 3,9
Ce	-23,9	± 2,2	-0,64	± 5,1
Pr	-	-	-10,0	± 12,3
Nd	-7	± 3,8	-23,4	± 4,4
Dy	15	± 10,9	-9,9	± 8,2
Ho	-	-	-9,0	± 9,2
Er	-18,3	± 4,4	-15,4	± 7,5
Yb	4,7	± 2,8	-5,7	± 3,5
Lu	16,7	± 3,1	-2,5	± 3,9
Y	-11,3	± 2,5	-16,5	± 6,0
Sc	-15,7	± 1,2	1,4	± 2,1
Eu	-4,7	± 5,0	8,6	± 5,3

Tabla N° 7: Límites de detección y de cuantificación en la muestra.

Analito	Límite detección (mg L ⁻¹)	Límite cuantificación (µg g ⁻¹)	Analito	Límite detección (mg L ⁻¹)	Límite cuantificación (µg g ⁻¹)
La	0,0100	3,00	Er	0,0012	0,36
Ce	0,0085	2,55	Yb	0,0010	0,18
Pr	0,0032	0,96	Lu	0,0030	0,90
Nd	0,0055	1,65	Y	0,0028	0,84
Dy	0,0020	0,60	Sc	0,0078	2,34
Ho	0,0019	0,57	Eu	0,0003	0,09

Tabla N° 8: Valores de incertidumbre aportada por cada etapa e incertidumbre expandida para cada analito.

Analito	<i>u</i> digestión	<i>u</i> extracción	<i>u</i> curva calibración	<i>u</i> combinada	<i>u</i> expandida
La	0,0010	0,0015	0,082	0,082	0,18
Ce	0,0010	0,0015	0,056	0,056	0,12
Pr	0,0010	0,0015	0,0022	0,022	0,043
Nd	0,0010	0,0015	0,045	0,045	0,099
Dy	0,0010	0,0015	0,13	0,12	0,27
Ho	0,0010	0,0015	0,0031	0,037	0,080
Er	0,0010	0,0015	0,11	0,12	0,25
Yb	0,0010	0,0015	0,14	0,14	0,31
Lu	0,0010	0,0015	0,068	0,071	0,16
Y	0,0010	0,0015	0,077	0,077	0,17
Sc	0,0010	0,0015	0,21	0,21	0,43
Eu	0,0010	0,0015	0,042	0,043	0,093

Tabla N° 9: Resultados obtenidos con incertidumbre expandida para muestras MR SY-2 y MR SY-3.

Analito	MR SY-2 (µg g ⁻¹)	MR SY-3 (µg g ⁻¹)	Analito	MR SY-2 (µg g ⁻¹)	MR SY-3 (µg g ⁻¹)
La	65,6 ± 11,8	1265 ± 227	Er	14,2 ± 3,6	57,7 ± 14,5
Ce	160 ± 17,8	2186 ± 374	Yb	17,8 ± 5,1	61,3 ± 18,9
Pr	-	132 ± 5,68	Lu	3,5 ± 0,6	7,8 ± 1,3
Nd	66 ± 6,6	613 ± 63,6	Y	115 ± 19,6	618 ± 105
Dy	17,0 ± 4,6	87,9 ± 24,8	Sc	5,9 ± 2,5	7,1 ± 3,0
Ho	-	21,8 ± 1,7	Eu	2,3 ± 0,21	15,2 ± 1,4

Tabla N° 10: Concentraciones de muestras analizadas Sierra Áspera y Veracruz.

Analito	Veracruz (µg g ⁻¹)	Sierra Áspera (µg g ⁻¹)	Analito	Veracruz (µg g ⁻¹)	Sierra Áspera (µg g ⁻¹)
La	2699 ± 484	5302 ± 951	Er	89,1 ± 22,6	475 ± 121
Ce	2374 ± 290	5571 ± 682	Yb	160 ± 49,0	1076 ± 329
Pr	109 ± 5,00	238 ± 10,0	Lu	28,0 ± 4,4	171 ± 27,0
Nd	267 ± 26,0	886 ± 87,0	Y	609 ± 103	4120 ± 693
Dy	91,2 ± 24,7	439 ± 119	Sc	8978 ± 482	868 ± 466
Ho	33,1 ± 2,7	137 ± 11	Eu	7,2 ± 0,7	30,3 ± 2,8

ne una buena exactitud entre los valores obtenidos respecto a los valores recomendados. Si aplicamos el test estadístico de Z score se hace necesario buscar mejoras en la determinación de Yb y Nd, ya que el valor de Z es mayor a 2 y menor a 3.

Limites de detección (LD) y cuantificación (LC)

Los límites de detección fueron obtenidos calculando la desviación estándar de 10 mediciones de un blanco muestra.

LD fue expresado como blanco + 3 DS

LC fue expresado como blanco + 10 DS

Los valores de incertidumbre (Morales-Ramirez *et al.*, 2012) fueron calculados de acuerdo a la fórmula (N° 1) considerando la contribución de cada etapa del proceso: disolución de la muestra, extracción en columna, curva de calibración en la determinación instrumental.

Con las incertidumbres de cada etapa de la determinación de tierras raras en ICP-OES, se calculó la incertidumbre combinada y expandida:

$$u_{com} = \sqrt{(u_{disolución})^2 + (u_{columna})^2 + (u_{curva})^2} \quad (1)$$

Para determinar la incertidumbre expandida, se multiplicó la incertidumbre combinada, por un factor obtenido de la tabla de distribución "t de Student", expresada con 95 % de confianza para n=12.

Conclusiones

- En el proceso de digestión utilizado para el mineral de davidita fue necesario incorporar un proceso de fusión para lograr la total disolución de la muestra.
- De los elementos mayores presentes en los minerales se debe asegurar la separación del Ti, ya que interfiere fuertemente en algunas longitudes de onda de interés.
- La mayoría de los analitos validados en la metodología tienen una baja incertidumbre, solo el Sc presenta una incertidumbre alrededor de 40%, esto se debe a que el valor obtenido en la muestra está cercano al límite de cuantificación, donde se presenta una mayor desviación en las lecturas instrumentales lo que contribuye enormemente a la incertidumbre aportada por la curva de calibración.
- La etapa que aporta la mayor parte de la incertidumbre de la determinación cuantitativa de tierras raras, es el ajuste de la curva de calibración en la determinación instrumental.
- Al comparar los valores obtenidos respecto al certificado de Material Referencia SY-2 y SY-3 mediante el criterio Z score se obtienen valores satisfactorios para los siguientes analitos: Y, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Eu, Yb y Lu, en muestras minerales.
- Para los analitos Tb, Gd y Sm no fue posible validarlos por esta metodología, se requiere profundizar el estudio a través de una separación selectiva de estos elementos y/o optimizar condiciones instrumentales.

- Con los parámetros de validación obtenidos se confirma que la técnica de ICP-OES es de gran utilidad para la determinación de los analitos validados en muestras minerales, debido a su rapidez, estabilidad y alta sensibilidad.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) por

proveer los recursos para el desarrollo de este trabajo y también a la sección geología y minería de esta institución por proveer las muestras de Veracruz y Sierra Áspera. Los autores también expresan sus agradecimientos a la Universidad Tecnológica Metropolitana por permitir que uno de sus estudiantes realice su tesis en el Laboratorio de Análisis Químico de la CCHEN, lo que contribuye al desarrollo e implementación de nuevas metodologías de análisis.

Referencias

Chien NX, Khai PN, Hien TD, Nguyen D, Bot DC, Trung TV, Cuc NT, Minh LH, Thuc NV, Ngan BT, Thuan DV. 2006. The determination of rare earth elements in geological and environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *The Annual Report* 216-225.

Djingova R, Ivanova J. 2002. Determination of rare earth elements in soils and sediments by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after cation-exchange separation. *Talanta* 57: 821-829.

Gambogi J, Cordier DJ. 2010. Rare Earths. U.S. Minerals Yearbooks, [Http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html#myb](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/index.html#myb)

Gambogi J. 2011. Minerals Yearbook rare earths ([advance release), USGS science for a changing world, US. department of the interior U.S. geological survey Sept 2013 pag. 60.7.

Morales-Ramírez AJ, Rángel-Salinas E, Ramírez-López A, Dorantes-Rosales HJ. 2012. Metodología para el cálculo de la incertidumbre en la determinación de cobre por espectroscopia de absorción atómica. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 3: 143-155.

National Appliance & Equipment Energy Efficiency Program. 2004. Greenlight Australia; Ministerial Council on Energy forming part of the National Framework on Energy Efficiency.

Orrego P. 1998. Estudio metalúrgico preliminar para la recuperación de elementos tierras raras a partir de un mineral nacional radiactivamente anómalo, Informe Técnico CCHEN, DMN, SGM, Santiago, Chile.

Swaminathan TV, Nair VR, John CV. 1989. Stepwise hydrochloric acid extraction of monazite hydroxides for the recovery of cerium lean rare earths, cerium, uranium and thorium. *Proceedings of a Symposium on Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications*, Edited by Bautista RG, Wong MM. The Minerals, Metals and Materials Society, p. 207-212.

U.S Geological Survey- 2014. Mineral Commodity Summaries.

Aceros Autopatinables

Weathering Steels

Alfredo Artigas, Konstantin Sipos, Rodrigo Allende
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
alfredo.artigas@usach.cl

Resumen

Los aceros autopatinables pertenecen a la familia de aceros estructurales de Alta Resistencia - Baja Aleación (HSLA) con adición de elementos aleantes tales como Cu, Cr y Ni. Estos aceros son utilizados en aplicaciones estructurales tales como edificios y puentes carreteros y de ferrocarril. Su uso es también frecuente en equipos rodantes como vagones ferroviarios. Debido a su mayor resistencia mecánica, es posible fabricar piezas de espesores menores, lo que se traduce en un menor peso y en una disminución de costos. Los aceros estructurales autopatinables presentan una buena resistencia a la corrosión, evitando el uso de pinturas y/o galvanizado, lo que disminuye costos tanto en construcción como en mantenimiento.

Palabras Clave: Aceros, patinables, corrosión.

Abstract

Weathering steels belong to the family of high-strength structural steels (HSLA) with addition of alloying elements such as Cu, Cr and Ni. These steels are used in structural applications such as road and railway buildings and bridges. Its use is also frequent in rolling equipment such as railway wagons. Due to its greater mechanical resistance, it is possible to manufacture pieces of smaller thicknesses, which translates into a lower weight and a reduction of costs. Weathering structural steels have good corrosion resistance, avoiding the use of paints and / or galvanizing, which reduces costs both in construction and maintenance.

Keywords: Steels, weathering, corrosion.

Introducción

El material metálico más utilizado a nivel industrial en el mundo es el acero (ASM Metals Handbook, 1990), pues a un bajo precio éste combina resistencia mecánica con la posibilidad de ser trabajado mediante variedad de métodos, lo que ofrece una amplia gama de posibilidades para la manufacturación de piezas. En función de requerimientos dados sus propiedades pueden ser modificadas mediante diferentes procesos de conformado, tratamientos térmicos y/o cambios en la composición química.

Sin embargo, la gran mayoría de los aceros sufren una degradación de sus propiedades en el tiempo debido a la corrosión ambiental. En general los óxidos superficiales se forman en capas discontinuas que se desprenden fácilmente, llevando paulatinamente a una pérdida de material que finalmente se traduce en la necesidad de reemplazar las piezas afectadas. Según un estudio de los costos asociados a esta pérdida de sus características, realizado en el año 2001 en los Estados Unidos (Koch *et al.*, 2002), dirigido por CC Technologies para la administración Federal de Autopistas (FHWA), se estima que las pérdidas económicas del país debido a problemas relacionados con la corrosión del acero fluctúan en el orden del 5% de producto interno bruto nacional (PIB), cifras cercanas a los 276 mil millones de dólares estadounidenses.

Ya principios del siglo pasado se iniciaron estudios que tratan acerca de la influencia de elementos aleantes que modifican las propiedades del óxido superficial, convirtiéndolo en una capa continua, densa y adherente, la cual retarda el avance de la corrosión. La capa de óxido formada, se denomina pátina, ilustrada en la figura 1, por lo cual estos aceros se denominan “autopatinables”.

Reseña Histórica

Los aceros comerciales autopatinables, también llamados tipo Cor-Ten, corresponden a aceros estructurales del tipo Alta Resistencia Baja Aleación, en inglés High-Strength Low-alloy (HSLA). Presentan además una buena resistencia a la corrosión atmosférica producto de la adición de elementos aleantes que modifican las propiedades del óxido superficial. La formación de esta pátina protectora requiere que estos aceros se usen sin recubrimientos tales como pinturas o galvanizado, lo que

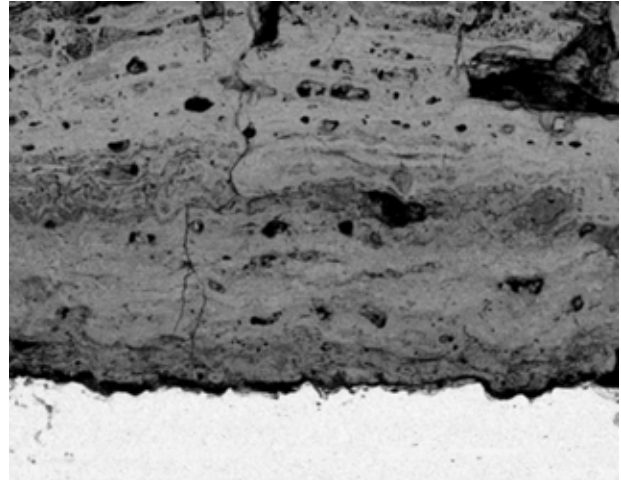


Figura 1.- Capa de óxido en acero autopatinable.

origina una importante disminución de costos en construcción como en mantenimiento de las piezas o partes de la estructura que conforman. En Chile estos aceros han sido fabricados hasta hace poco bajo el nombre de Cor-Cap (Sipos y Burgos, 2005).

El primer estudio relacionado a este tipo de aceros fue realizado por DM Buck Company en el año 1908 (Korb y Olson, 1987), el que estableció la eficacia del cobre como un elemento capaz de mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica del acero al carbono sin pintar en una diversidad de ambientes. Este resultado desencadenó múltiples estudios adicionales efectuados por la American Society for Testing and Materials (ASTM), que se iniciaron en el año 1916, los que tenían por objetivo evaluar el desempeño frente a la corrosión atmosférica de una gran variedad de materiales ferrosos. Los resultados obtenidos de la investigación mostraron que los aceros que contenían un 0,3% en peso de cobre presentaban un incremento significativo de la resistencia a la corrosión, a diferencia de los aceros que no contenían este elemento de aleación.

En el año 1929, US Steel, el mayor fabricante de acero en los Estados Unidos, inició estudios que tenían como objetivo mejorar el rendimiento del acero con cobre de los cojinetes ferroviarios mediante la adición de elementos aleantes. En el año 1933 fue introducido a la industria el primer acero de Alta Resistencia - Baja Aleación para fabricar el coche tolva para transporte ferroviario de carbón. Desde entonces tal grado de acero ha sido cubierto por la norma ASTM A242 (2013). Cuando se requirió agrega características autopatinables a



Figura 2.- Puente carretero en acero autopatinable.

estos aceros, fueron cubiertos por la norma ASTM A588 (2015).

Al poco tiempo se expusieron pequeños paneles de prueba en diferentes tipos de atmosferas para determinar en cada caso, la habilidad para desarrollar la película de óxido protectora adherente en función de la composición química del acero. Los estudios posteriores se enfocaron en determinar la manera en que el óxido protector adherente pudiese funcionar. En el año 1962 se publicaron los resultados de un estudio de 15,5 años, en el cual 270 diferentes aceros fueron analizados en 3 diferentes tipos de atmosferas. Los lugares físicos utilizados para la realización de esa experiencia fueron Kearny (representando una atmósfera del tipo industrial), South Bend (representando una atmósfera del tipo semi-rural) y Kure Beach (ubicada a 250m del océano, representando una atmósfera marina). Se determinó la influencia de los elementos de aleación, el comportamiento de la película de óxido y la influencia del medio corrosivo.

Hoy en día Nippon Steel Corporation lidera las investigaciones, centrando sus esfuerzos en comprender los mecanismos de formación de la película de óxido protectora y la influencia de determinados elementos en la microestructura de dicha película oxidada.

Aceros autopatinables

Los aceros autopatinables pertenecen a la familia de aceros estructurales de Alta Resistencia - Baja Aleación (HSLA) con adición de elementos aleantes tales como Cu, Cr y Ni. Estos aceros son utiliza-



Figura 3.- Puente de ferrocarril en acero autopatinable.

dos en aplicaciones estructurales tales como edificios y puentes carreteros y de ferrocarril, ilustrados en las figuras 2 y 3.

Su uso es también frecuente en equipos rodantes como vagones ferroviarios. Debido a su mayor resistencia mecánica, es posible fabricar piezas de espesores menores, lo que se traduce en un menor peso y en una disminución de costos.

Mientras los aceros al carbono desarrollan durante el proceso de corrosión capas de óxidos que se desprenden con facilidad, los aceros autopatinables forman una capa densa y adherente de óxido sobre su superficie, lo que impide el avance de la corrosión. Esta propiedad se debe a la adición de elementos aleantes, principalmente de cobre y cromo. La oxidación, en comparación a los aceros al carbono, ocurre de manera similar, pero la diferencia radica que al cabo de 3 años (Jaramillo *et al.*, 2006) la pátina protectora se estabiliza, formando un óxido superficial denso y adherente de color oscuro, limitando seriamente el avance de la corrosión, tal como se ilustra en la figura 4. La formación de esta pátina protectora superficial, solo se generará con la existencia de ciclos alternados húmedos y secos, y siempre que no exista polución atmosférica ácida o salina.

Pátina Protectora

La formación de la pátina protectora ocurre de manera natural. La corrosión superficial del acero, en presencia de la humedad, genera oxihidróxidos de hierro del tipo FeOOH por vía electroquímica, y su desarrollo depende de factores tales como

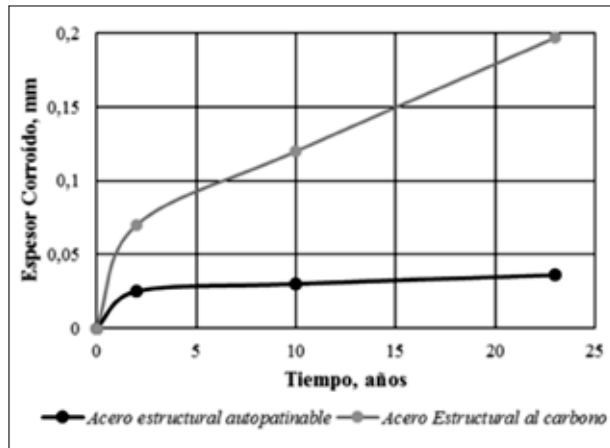


Figura 4.- Gráfico penetración por años de exposición a la intemperie, para un acero Autopatinable y un acero al carbono estructural.

los ciclos alternados de humectación y secado a los cuales se somete el material debido a las variaciones climáticas. Los oxihidróxidos FeOOH , cuya unidad básica son los octaedros de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, existen en varias formas alotrópicas, cuyas estructuras cristalográficas se ilustran en la figura 5. En la Lepidocrocita (figura 5a) y en la Goethita (figura 5b), las esferas pequeñas, de color negro representan átomos de hidrógeno.

El primer oxihidróxido que se forma corresponde a la Lepidocrocita, el cual después de transcurridos algunos ciclos de humectación y secado se transforma a una fase más estable, denominada Goethita.

Las diferencias entre sus estructuras, es que mientras la Lepidocrocita es una serie de estructuras octaédricas planas unidas entre sí solo por átomos de hidrógeno, la Goethita presenta una estructura de octaedros unidos de forma más compacta al unir los planos estructurales por octaedros y no solo por átomos de hidrógeno.

La Goethita es un oxihidróxido formado a baja velocidad de corrosión, y que madura en una estructura con menor número de defectos, ofreciendo una mayor resistencia a la corrosión debido a que posee una estructura más compacta y resistente impidiendo la permeabilidad de oxígeno y del agua. Es así que, para lograr potenciar la transformación de la Lepidocrocita a Goethita, estos aceros deben usarse sin pintura ni otro recubrimiento adicional.

Para obtener las mejores características de esta pátina protectora es necesario que el tamaño de los granos de la Goethita sean lo más pequeños

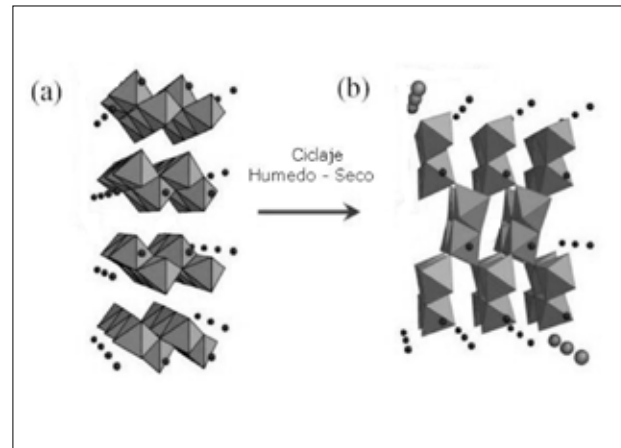


Figura 5.- Formas alotrópicas de oxihidróxidos de hierro (Kimura, 2003): (a) Lepidocrocita y (b) Goethita.

posible, lo que se logra mediante la adición de elementos aleantes (Kimura *et al.*, 2002). Los pequeños granos de la Goethita, permiten una mayor cohesión entre granos, disminuyendo el área entre los espacios cristalinos, actuando como una barrera efectiva a los efectos de la corrosión.

La presencia de iones Cloro en los ambientes marinos forman un estado alotrópico diferente, llamado Akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), que a diferencia de los dos oxihidróxidos mencionados anteriormente, forma estructuras octaédricas con un túnel central. Para evitar el efecto de los iones Cloro, se agregan elementos aleantes tales como el níquel, molibdeno y titanio, que restringen la permeabilidad de las estructuras mediante transmisión selectiva de iones. Además el Níquel, contemplado en la composición química del acero, permite superar eventuales problemas de fragilidad en caliente que pudieran surgir debido a la presencia de cobre.

Desafíos y Desarrollo de mejores aceros autopatinables

El uso de aceros autopatinables en construcción presenta una serie de desafíos, como lo son el que los puntos soldados de una estructura se desgasten o corroan a la misma velocidad que el resto de sus constituyentes. Por otro lado es necesario controlar la sensibilidad que experimentan estos aceros en climas subtropicales y ambiente marino, dado que en el primer caso no se realizan los ciclos de humectación y secado que requiere el cambio de Lepidocrocita a Goethita, y que en el segundo se promueve la formación de Akaganeita.

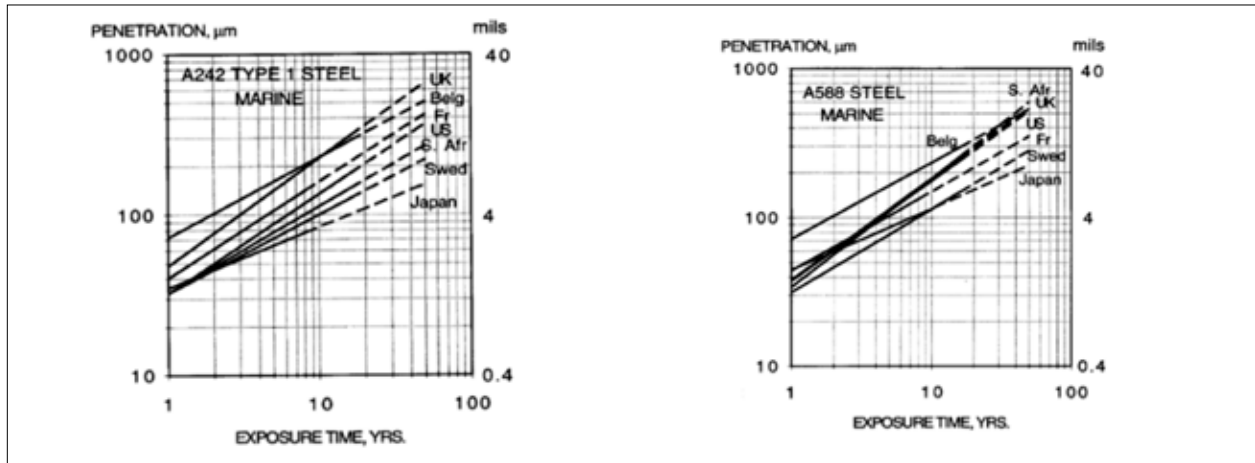


Figura 6.- Espesor corroído proyectado para aceros ASTM A242 Y ASTM A588, en ambientes marinos de distintas partes del mundo.

Ambos mecanismos actúan como inhibidores de la estabilización de la pátina protectora. El desarrollo de aceros autopatinables que superen estas limitaciones actuales se ve dificultado puesto que los ensayos duran muchos años, y que las pruebas de corrosión acelerada se correlacionan mal con los primeros.

El Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago, estudia no solo la influencia de diversos elementos de aleación sobre las propiedades de resistencia a la corrosión en aceros autopatinables, sino que también el desarrollo de un ensayo de corrosión acelerada con ciclos de humectación y secado que permita la obtención de una expresión matemática que relacione los tiempos de ensayo con tiempo real de corrosión para aceros del mismo tipo localizados en distintas zonas geográficas del mundo, datos que se encuentran en la norma ASTM G101 (2010) y que se muestran en la figura 6.



Figura 7.- Centro cultural Gabriela Mistral, Santiago, Chile (Saieh, 2017).

Arquitectura y Color

Dependiendo de la oxidación del producto, el pH, los contaminantes atmosféricos y la composición química, la pátina presentará tonalidades de rojizo amarillento, anaranjado y marrón. Lo anterior ha hecho de los aceros estructurales autopatinables un material de construcción empleado para fines tanto estructurales como cosméticos.

Los arquitectos y los artistas le confieren así a sus obras características dinámicas de color variables a lo largo del tiempo.

En Chile destacan, entre otros, el Centro Cultural Gabriela Mistral y el edificio de la fábrica de Nestlé en Graneros, ilustrados en las figuras 6 y 7, exhibiendo tonalidades típicas de la capa oxidada para estos aceros.



Figura 8.- Edificio fábrica Nestlé, Graneros, Chile (Barra, 2017).

Comentarios

Los aceros estructurales autopatinables presentan una buena resistencia a la corrosión, evitando el uso de pinturas y/o galvanizado, lo que disminuye costos tanto en construcción como en mantenimiento. Su uso se encuentra limitado en climas sub-tropicales y en ambientes marinos, por lo que en los estudios para superar esta característica se investiga la influencia de la adición de varios elementos de aleación sobre las características de los

productos de corrosión. Por otro lado la formación de la pátina protectora que los caracteriza requiere de ciclos de humedad y secado, lluvia y sol. Las investigaciones que se realizan para estos aceros, se realizan en tiempo real, y se requieren ensayos de corrosión acelerada que logren replicar las condiciones de corrosión de la intemperie, a escala de laboratorio.

Referencias

ASM Metals Handbook. 1990. Volume 1, 10th edition, Properties and selection irons, steels, and high-performance alloys, ASM International (American Society for Metals), Materials Park, Ohio, USA.

ASTM G101. 2010. Standard guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. www.astm.org

ASTM A242. 2013. Standard Guide for High-strength low-alloy structural steel. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. www.astm.org

ASTM A588. 2015. Standard Guide for High-strength low-alloy structural steel, up to 50 ksi [350 Mpa] minimum yield point, with atmospheric corrosion resistance, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA. www.astm.org

Barra MJ. 2017. <http://mjbarrasoto.blogspot.com/2010/09/block-social-nestle.html>

Jaramillo B, Calderón J, Castaño J. 2006. Evaluación electroquímica de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio. Revista Facultad de Ingeniería 37: 200-210.

Kimura M, Suzuki T, Shigesato G. 2002. Characterization of nanostructure of rusts formed on weathering Steel. ISIJ Internacional 42: 1534-1540.

Kimura M. 2003. Fe(O,OH)₆ network structure of rust formed on weathering Steel. SIA 35: 66-71.

Koch GH, Brongers MPH, Thompson NG. 2002. Corrosion costs and preventive strategies in the United States. Cost of corrosion study unveiled, N°. FHWA-RD-01-156.

Korb LJ, Olson DL. 1987. Corrosion of carbon steels. Metals Handbook, Vol. 13, 9ª edición, ASM, USA.

Saieh N. 2017. Centro Cultural Gabriela Mistral / Cristián Fernández Arquitectos, Lateral arquitectura & diseño. <http://www.plataformaarquitectura.cl/cl/02-52707/centro-cultural-gabriela-mistral-cristian-fernandez-arquitectos-lateral-arquitectura-e-diseno>

Sipos K, Burgos N. 2005. Aceros resistentes a la corrosión atmosférica. Remetallica 25: 24-27.

Estudio de la Disociación de un Gas en un Reactor Tubular, en una Condición No Isotérmica, variando su Geometría

Study of the Dissociation of a Gas in a Tubular Reactor, in a Non-Isothermal Condition, by varying its Geometry

Jorge Manríquez - Víctor Moreno
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

Los reactores tubulares se utilizan a menudo en la producción continua a gran escala, por ejemplo en la industria del petróleo. Este trabajo modela un reactor tubular que en su interior ocurre una reacción de disociación irreversible de una especie (es decir, $A \rightarrow 2B$). A medida que se consume el reactivo, la concentración en la fase gaseosa aumenta, lo que conduce a una expansión de la mezcla de gas, y una aceleración en el campo de flujo.

Palabras Clave: Reactor tubular, isotérmico.

Abstract

Tubular reactors are often used in continuous large-scale production, for example in the petroleum industry. This work models a tubular reactor inside which an irreversible dissociation reaction of a species occurs (ie $A \rightarrow 2B$). As the reactant is consumed, the concentration in the gas phase increases, which leads to an expansion of the gas mixture, and an acceleration in the flow field.

Keywords: Tubular reactor, isothermal.

Introducción

Este trabajo modela un reactor tubular que en su interior ocurre una reacción de disociación irreversible de una especie (es decir, $A \rightarrow 2B$). A medida que se consume el reactivo, la concentración en la fase gaseosa aumenta, lo que conduce a una expansión de la mezcla de gas, y una aceleración en el campo de flujo.

El trabajo considera los resultados obtenidos simulando con un largo (4m) y radio (0,1 m) del reactor en una Condición No Isotérmica.

En una condición no isotérmica y en un reactor tubular, algunas de las variables que influyen en la reacción son: temperatura, concentración de especies, velocidad, densidad, conductividad térmica, capacidades calóricas, coeficientes de transferencia de calor, flujo másico, entre otras. Sin embargo, en este tipo de procesos las variables geométricas son de mucha importancia. Por tal motivo, el objetivo de este trabajo es estudiar cómo varían el promedio de la Tasa de Conversión de la especie B (γ_B) y el promedio de la fracción molar (w_B) en la salida del reactor variando el largo y ancho del reactor. El resto de las variables no fueron modificadas.

En este modelo de especies concentradas no se utilizó la ley de Fick para especies diluidas, sino que para modelar el transporte se utilizó la ecuación de Maxwell – Stefan. (Finlayson, 2007).

Los resultados relevantes w_B y γ_B , ambos en la salida del reactor. Los resultados obtenidos fueron:

	Promedio Fracción de Masa en Outlet (w_B)	Promedio Tasa de Conversión de B en Outlet (γ_B)
Condición No Isotérmica (L=4; W=0,1) (m)	0,29296	0,27281

Los reactores tubulares se utilizan a menudo en la producción continua a gran escala, por ejemplo en la industria del petróleo.

Una clave en el diseño y optimización de parámetros es la conversión, o la cantidad de reactivo que reacciona para formar el producto deseado.

Para lograr una alta conversión, los ingenieros de proceso optimizan el diseño del reactor:

- Longitud,
- Ancho, y
- Sistema de calefacción.

Un modelo de reactor preciso es una muy útil herramienta en:

- La fase de diseño.
- Puesta a punto de un reactor existente.

Metodología

En primer lugar, se consideran como base comparativa los resultados obtenidos en una condición No Isotérmica con una geometría de reactor dada por $L = 4$ (m) y radio $W = 0.1$ (m).

En segundo lugar, en una condición No Isotérmica, se modifica la geometría del reactor en largo y radio, por separado, dejando una variable constante. Luego, se modifican ambas variables a la vez en busca de los mejores resultados de γ_B y w_B , en la salida del reactor.

Modelo

a. Parámetros del Modelo

Nombre	Expresión	Descripción
Eta	$3e-5[\text{Pa}\cdot\text{s}]$	Viscosidad
p_atm	$1.013e5[\text{Pa}]$	Presión
T_atm	$293[\text{K}]$	Temperatura
DA	$1e-5[\text{m}^2/\text{s}]$	Difusividad
MA	$16e-3[\text{kg}/\text{mol}]$	Masa Molar de A
MB	$8e-3[\text{kg}/\text{mol}]$	Masa Molar de B
p_in	$p_{\text{atm}} + 8e-3[\text{Pa}]$	Presión en la entrada
wA_in	0.99[1]	Fracción de Masa de A en la entrada
Tf	$473[\text{K}]$	Temperatura de fluido de calentamiento
Cp_mix	$1700[\text{J}/\text{kg}/\text{K}]$	Capacidad Calórica de la Mezcla
W0	0.07 [m]	Radio del reactor
L0	7 [m]	Largo del reactor
T	$473[\text{K}]$	Temperatura

b. Variables del Modelo

Las expresiones usadas en el modelo, escritas en lenguaje COMSOL, son las siguientes.

Nombre	Expresión	Descripción
Kf	$41.3[s^{-1}] \cdot \exp(-30[kJ/mol]/R_{const}/T)$	Cte de Tasa de Reacción
Ra	$k_f \cdot chcs.c_wA \cdot MA$	Función de Cambio
k_mix	$10^{(0.7123 \cdot \log_{10}(abs(T)) - 3.4152)} [W/(m^2K)]$	Conductividad Térmica

c. Ecuaciones del Modelo para el estudio en condiciones No Isotérmicas

Cada mol de A, reacciona para formar dos moles de producto, B: $A \rightarrow 2B$

Esta reacción produce una expansión volumétrica de la mezcla de gases. El cambio de densidad influye en la velocidad del gas en el reactor, causando una aceleración según avanza la reacción.

Con el fin de modelar el flujo, se usa la formula compresible de las ecuaciones de Navier-Stokes, definido de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$\rho (u \cdot \nabla) \cdot u = \nabla \cdot [-pI + \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - 2/3 \mu (\nabla \cdot u) I] \tag{1}$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \tag{2}$$

Donde ρ es la densidad de la solución (kg/m³), u es el vector de velocidad (m/s), p es la presión (Pa), μ representa la viscosidad de la solución (kg/(m*s), o Pa*s), e I es la matriz de identidad. La densidad se expresa a través de la ley del gas ideal como una función de la presión, temperatura, y composición:

$$\rho = p/RT \cdot (w_A M_A + w_B M_B) \tag{3}$$

Donde T es la temperatura (K), w_A y w_B son las fracciones de masa de las especies A y B, mientras que M_A y M_B representan el peso molecular de A y B (kg/mol), respectivamente.

El modelo se aplica en la interfaz del flujo laminar, que resuelve las ecuaciones anteriores, describiendo el balance de momentum y la continuidad (conservación de masa) para fluidos con variaciones en la densidad.

A medida que avanza la reacción de disociación, la composición de la mezcla cambia de A puro en la entrada a una mezcla de A y B.

El flujo de masa total está fuertemente influenciada por el flujo de cada especie. Además, se producen varias interacciones moleculares; A interactúa con B y otras moléculas de A, B interactúa con otras moléculas A y B. Esto implica que la formulación de la ley de Fick, con una difusividad constante para cada especie no es aplicable en este caso. Por esta razón, en este modelo de especies concentradas, se utilizó la ecuación de Maxwell – Stefan.

Dado que un cambio en una composición de mezcla de gas afectará a la densidad, la ecuación de transporte de especie necesita ser acoplada con las ecuaciones de flujo (flujo laminar de Navier Stokes, en este caso). (Gaskell, 1992).

La ecuación de balance de masa para cada especie es:

$$\partial/\partial t (\rho w_A) + \nabla \cdot n_A = R_A \tag{4}$$

$$\partial/\partial t (\rho w_B) + \nabla \cdot n_B = R_B \tag{5}$$

con los terminos de fuente dados por la reacción cinética, las ecuaciones son las siguientes:

$$R_A = -k_f c_A M_A \tag{6}$$

$$R_B = 2k_f c_A M_B \tag{7}$$

donde k_f es la constante cinética de reacción (s⁻¹), c_A representa la concentración de A (mol/m³), y n_i es el vector de flujo de masa de la especie i (kg / (m²*s)). Debido a que la reacción es una dimerización pura, es inherente que M_B es igual a la mitad de M_A . (Szekely and Themelis, 1971).

Es posible volver a escribir las ecuaciones del balance de masa para cada especie reemplazando el balance de masa de cada especie con el balance de masa total. Una solución con dos especies se representa con la siguiente ecuación:

$$\partial/\partial t (\rho (w_A + w_B)) + \nabla \cdot (n_A + n_B) = R_A + R_B \tag{8}$$

Debido a que el sistema consiste de dos especies, la suma de w_A y w_B es siempre uno, y la suma de los terminos de la reacción es cero. Por lo tanto, la ecuación se transforma en:

$$\partial/\partial t \rho + \nabla \cdot (n_A + n_B) = 0 \tag{9}$$

La cual es la ecuación de balance total.

La tasa de reacción esta descrita por la ley de Arrhenius de acuerdo a. (Fogler, 2001).

$$k_r = A_0 \exp(-E_a / RT) \quad (10)$$

Donde:

$$A_0 = 41,3 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$E_a = 30 \text{ [kJ/mol]}, \text{ la energía de activación}$$

$$R = 8,314 \text{ [J/(mol}^{\circ}\text{K)}], \text{ constante de gases, y}$$

$$T = \text{la temperatura (K)}$$

La tasa de producción de especie B es así dependiente de la composición y temperatura.

d. Condiciones de Borde

- Flujo Laminar

En el reactor el flujo es impulsado por una caída de presión. La presión en la entrada, p_{in} , es ligeramente superior a la de la salida, donde la presión se ajusta a la presión atmosférica.

$$p = p_{atm} \quad (11)$$

Las paredes están representados por las condiciones de borde de no deslizamiento (No-Slip).

$$u = 0 \quad (12)$$

- Transporte de Especies Concentradas

En la entrada, la fracción de masa de A se encuentra cerca de la unidad (0,99). La condición de borde en la salida es una condición de flujo convectivo. La condición de flujo convectivo implica que el flujo difusivo de la especie es cero perpendicular al borde. Esta es una suposición común cuando se modela la salida en reactores tubulares.

Condiciones de No-flujo; se refiere a aislamiento / simetría en COMSOL Multifísicas; aplica en todos los otros límites:

$$n \cdot n_A = 0 \quad (13)$$

e. Geometría

La geometría del reactor tubular es rotacionalmente simétrica, y esto hace posible reducir el modelo de 3D a un problema de revolución 2D. Esto significa que sólo se debe modelar la mitad de la sección transversal del tubo.

f. Mallado

En este modelo, una malla "mapped" (estructurada) es una buena opción debido a la forma regular del reactor. Una malla "mapped" permite un control total de los elementos en una relación ancho/largo. El uso de una malla estructurada es especialmente adecuado cuando los requisitos para la densidad de la malla son mayores en una dirección (radial) que en la otra (axial). En este modelo se requiere una malla más densa en la región de entrada para resolver gradientes en la entrada.

Resultados

a. Tablas y Gráficos "normales".

En busca de una geometría óptima se variaron el radio (W), Largo (L) y finalmente ambas medidas del reactor.

Tabla 1 (L=4 m, constante y W variable).

L=4 (m) y W variable	wB en Outlet	γB en Outlet
0,04	0,99595	0,99601
0,05	0,96088	0,96171
0,06	0,85513	0,85911
0,07	0,66547	0,67405
0,08	0,4727	0,4786
0,09	0,34912	0,34569
0,1	0,29296	0,27281
0,11	0,23455	0,21473

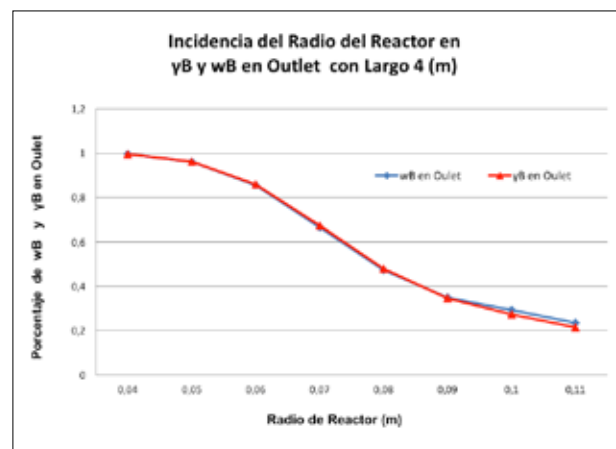


Figura 1. Influencia de Radio del Reactor.

Del gráfico se observa que a menor radio del reactor se alcanzan mayores porcentajes de γ_B y w_B . Esto se debe a que la distancia entre el centro del reactor y la pared, donde $u = 0$, disminuye. Es decir, aumenta también el tiempo para que la reacción ocurra, dado que la velocidad del flujo convectivo hacia la pared del reactor se hace cero.

Tabla 2 (L= variable y W =0,1 m constante).

L variable y W = 0,1 (m)	wB en Outlet	γ_B en Outlet
3,9	0,26724	0,25361
4	0,29296	0,27281
4,5	0,33937	0,33172
5	0,4082	0,40635
5,5	0,48514	0,48895
6	0,56875	0,57707
7	0,73553	0,74681
8	0,86348	0,87161
9	0,93828	0,94255
10	0,97466	0,97655
11	0,99044	0,99117

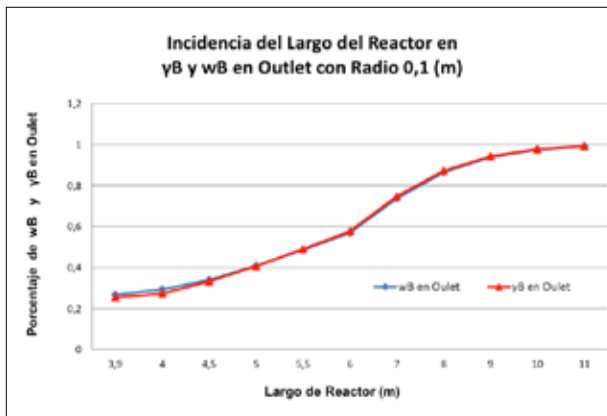


Figura 2. Influencia del Largo del Reactor.

Del gráfico se observa que a mayor largo del reactor se alcanzan mayores porcentajes de γ_B y w_B .

Esto se debe a que al aumentar el largo del reactor se aumenta también el tiempo para que ocurra la reacción.

Tabla 3 (L= variable y W =variable)

W (m)	L (m)	wB en Outlet	γ_B en Outlet
0,09	4,5	0,43562	0,43805
0,1	4,5	0,33937	0,33172
0,09	5	0,53262	0,53996
0,08	5,5	0,80533	0,81309
0,07	6	0,96099	0,96258
0,08	6	0,87672	0,88228
0,07	7	0,99008	0,9905

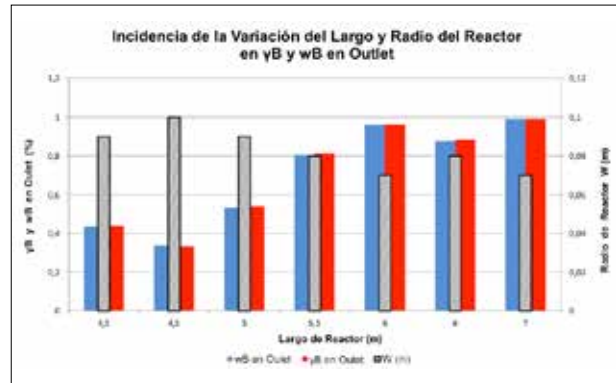


Figura 3. Influencia Combinada.

Del gráfico se observa que los mayores porcentajes de γ_B (99,05 %) y w_B (99,01 %) son alcanzados con una combinación de $W = 0,07$ m y $L = 7$ m.

b. Gráficos 3D

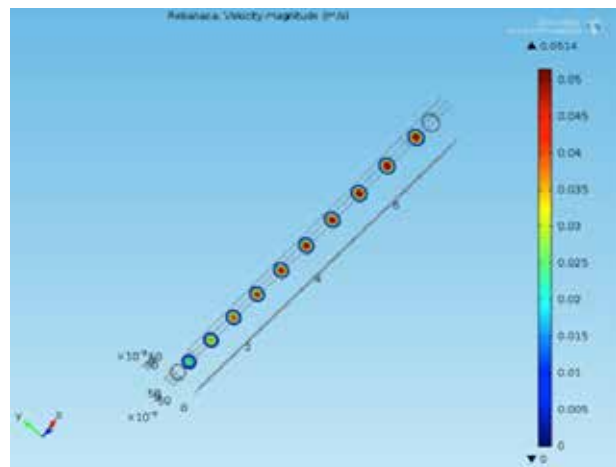


Figura 4. Magnitudes de velocidades mostradas en cortes transversales a lo largo del reactor.

De la figura 4 se puede apreciar que las velocidades aumentan en la dirección positiva del eje Z debido a la expansión volumétrica del gas durante el proceso de reacción.

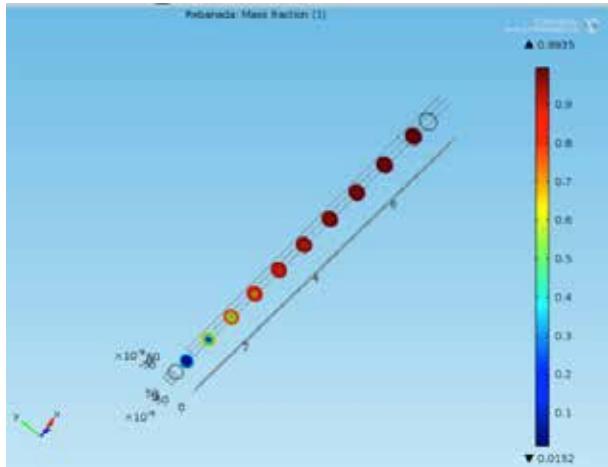


Figura 5. Fracción de masa de la especie B, para una condición No Isotérmica, en cortes transversales a lo largo del reactor.

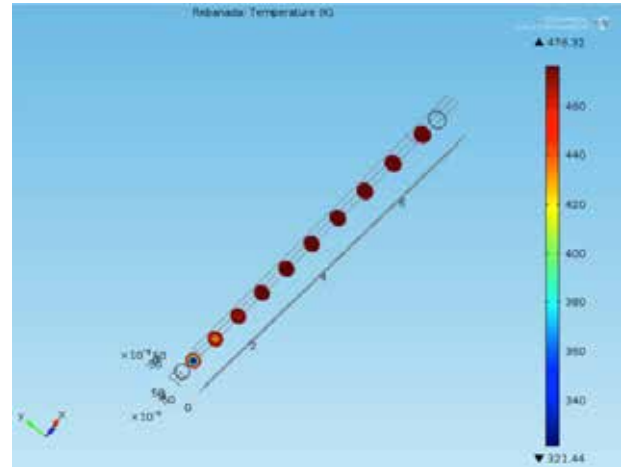


Figura 6. Distribución del perfil de temperatura en cortes transversales a lo largo del reactor.

Las máximas velocidades se encuentran en el centro del reactor debido a la condición de borde en las paredes del reactor; No-Slip ($u=0$).

De la figura 5 se puede apreciar que las zonas más cercanas a las paredes del reactor, las de menor velocidad, muestran una mayor fracción de masa de la especie B hacia la superficie del tubo. Un efecto cinético interviene para que se logren mayores concentraciones hacia las paredes del reactor dado que como la velocidad del flujo convectivo disminuye hasta llegar a cero, la reacción tiene más tiempo para producirse. Un efecto similar se produce al aumentar el largo del reactor pues se otorga más tiempo para que la reacción se produzca.

También se obtienen mayores concentraciones de la especie B, debido a la variable cinética de la reacción, si se disminuye el radio del reactor, pues lo que se genera es una menor distancia desde el centro y hacia las paredes del reactor, lugar en donde la velocidad de flujo convectivo es cero. Es decir, y dicho de otra forma, desde las paredes y hacia el centro del reactor existe más tiempo para que la reacción se produzca.

De la figura 6 se puede apreciar que las más altas temperaturas están cercanas a las paredes del reactor dado la condición de borde No - Slip. Esta condición le otorga más tiempo a la reacción para que se produzca y dado que ésta es exotérmica es que las mayores temperaturas se observan cercanas a las paredes.

Conclusiones

Se obtuvieron mejores porcentajes del promedio de la fracción molar (w_B) y el promedio de la tasa de conversión (γ_B) de la especie de B en Outlet al aumentar el largo del reactor y manteniendo el radio constante ($W=0.1$ m). Aumentar el largo del reactor es sinónimo de aumentar el tiempo para que se produzca la reacción.

Se obtuvieron mejores porcentajes del promedio de la fracción molar (w_B) y el promedio de la tasa de conversión (γ_B) de la especie de B en Outlet al disminuir el radio del reactor y manteniendo el radio constante ($L=4$ m). Disminuir el radio del reactor genera más tiempo para que la reacción se produzca dado que se acerca, hacia el centro del reactor, las paredes en cuya superficie la velocidad del flujo convectivo es cero.

Considerando obtener valores porcentuales por sobre el 99% de w_B y γ_B , la variable del radio (W) resultó más significativa que el largo del reactor (L) dado que este último, hubo que variarlo en más del doble de su longitud base ($L=4$ m) para alcanzar porcentajes de w_B y γ_B por sobre 99%.

Al variar el radio (W) y largo (L) del reactor conjuntamente, se alcanzaron valores de w_B y γ_B por sobre el 99%, con una menor variación porcentual de W y L en comparación a cuando se variaron sólo el largo (L) o sólo el ancho (W) del reactor.

Referencias

Comsol Multiphysics. 2006. Comsol documentation, License 3.3.0.405 2006/08/31, N° 1023343.

Finlayson BA. 2007. Porous reactor with Injection needle, Comsol documentation.

Fogler HS. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación.

Gaskell DR. 1992. An introduction to transport phenomena in materials engineering. Macmillan Publishing Company.

Szekely J, Themelis NJ. 1971. Rate phenomena in process metallurgy. John Wiley and Sons.

Lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en medio ácido con presencia de iones cloruro

Leaching of a copper chalcopyrite concentrate in acid medium with presence of chloride ions

Patricio Navarro y Raisa Manzor
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
patricio.navarro@usach.cl

Resumen

Se estudió el comportamiento de la lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en presencia de iones cloruro con oxidantes combinados de sulfato férrico y sulfato cúprico en una solución ácida, con el fin de ver el efecto que produce el ion cloruro en la disolución de cobre. La lixiviación del concentrado se llevó a cabo mediante agitación con una solución lixivante compuesta por sulfato férrico, sulfato cúprico y cloruro de sodio, a pH constante; como producto de la lixiviación se generó cobre y azufre elemental. Las variables estudiadas son la concentración de ion cloruro, férrico y cúprico inicial. Se demostró que la disolución se logra a condiciones ambientales de temperatura a un potencial entre 450 a 480 mV/ENH.

Palabras Clave: Leaching, copper, iones cloruro, calcopirita.

Abstract

The behavior of the leaching of a copper chalcopyrite concentrate in the presence of chloride ions with combined oxidants of ferric sulfate and cupric sulfate in an acid solution was studied in order to see the effect of the chloride ion on the copper solution. The leaching of the concentrate was carried out by stirring with a leaching solution composed of ferric sulfate, cupric sulfate and sodium chloride at constant pH; Copper and elemental sulfur were generated as leaching product. The variables studied are the initial chloride, ferric and cupric ion concentration. It was demonstrated that the dissolution is achieved at ambient temperature conditions at a potential between 450 and 480 mV / ENH.

Keywords: Lixiviación, cobre, chloride ions, calcopyrite.

Introducción

El desarrollo de los procesos hidrometalúrgicos está siendo estimulado por: La necesidad de procesar minerales de baja ley (< 0.4 % Cu) y/o minerales complejos que contienen calcopirita que no pueden ser concentrados, la disminución general de las leyes de mineral, la explotación extensiva de óxido de baja ley y minerales sulfurados secundarios que pueden dejar grandes cantidades de minerales de calcopirita de baja ley (fuente rentable de cobre) y la escases hídrica (en general, los minerales con mayor nivel de leyes requieren menos agua para el procesamiento y viceversa, con el agotamiento de los recursos, la explotación de minerales de baja ley va en aumento, lo que genera un aumento en la demanda de agua).

El acceso al agua en la zona norte de Chile se está transformando en un recurso cada vez más escaso, provocando que la utilización de agua de mar en minería esté siendo una opción cada vez más rentable e incluso, la única posibilidad factible técnica y económica para muchas faenas mineras. El uso de agua mar en el procesamiento de minerales ha ido en ascenso, con alternativas que consideran tanto la desalación como su uso directo sin tratamiento previo (Cochilco, 2012).

Lixiviación de minerales sulfurados

Los minerales sulfurados son, casi siempre, mezclas complejas de sulfuros de cobre y hierro, combinados con compuestos de otros metales.

La calcopirita es uno de los minerales sulfurados que tiene una estabilidad al ataque químico; y se recurre al uso de agentes oxidantes fuertes o una combinación de éstos.

Lixiviación con ion férrico en medio sulfato

En este sistema el ion férrico es el encargado de aceptar los electrones en la superficie del mineral con una cinética rápida y mantener un potencial redox relativamente alto donde la disolución electroquímica de calcopirita se ve favorecida termodinámicamente.

Semi-reacciones:

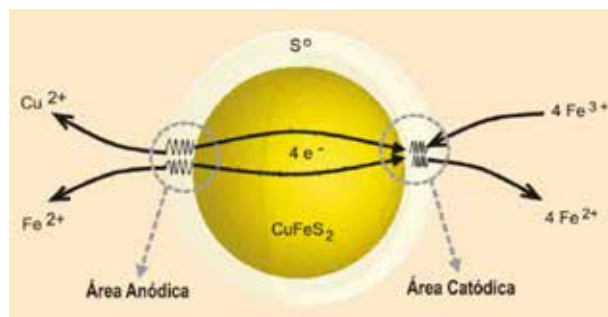
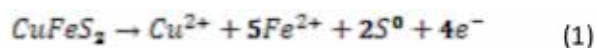
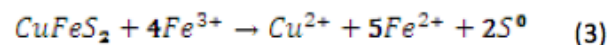


Figura 1: Lixiviación de calcopirita.

General:



Lixiviación medio cloruro

Las características del ion cloruro como buen lixiviante, son de interés para los investigadores en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados. El fuerte interés en los sistemas cloruro reside en (Waitling *et al.*, 2013):

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

Procedimiento experimental

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en reactores cubiertos para disminuir las pérdidas por evaporación y / o contaminación. El reactor se montó en un agitador-calefactor magnético.

Las pruebas de lixiviación se extendieron aproximadamente por 95 horas, en el transcurso se extrajeron siete muestras, las muestras fueron filtradas y enviadas a análisis químico.

La solución lixiviante (400mL) es preparada con los reactivos: NaCl, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos

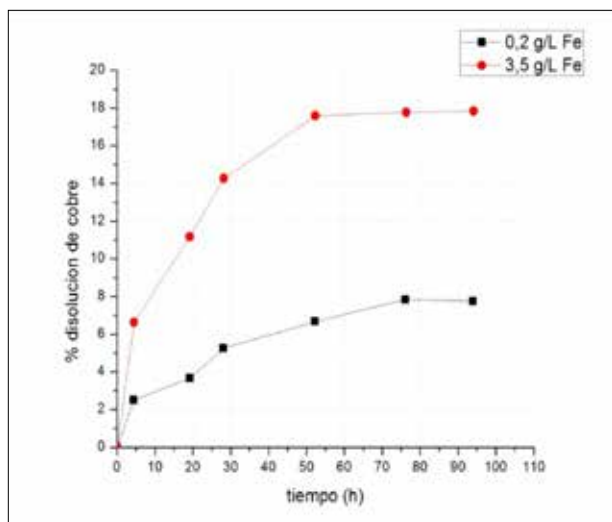


Figura 2: Sistema lixiviación en medio sulfato. Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 0 g/L Cl⁻, pH: 2,1.

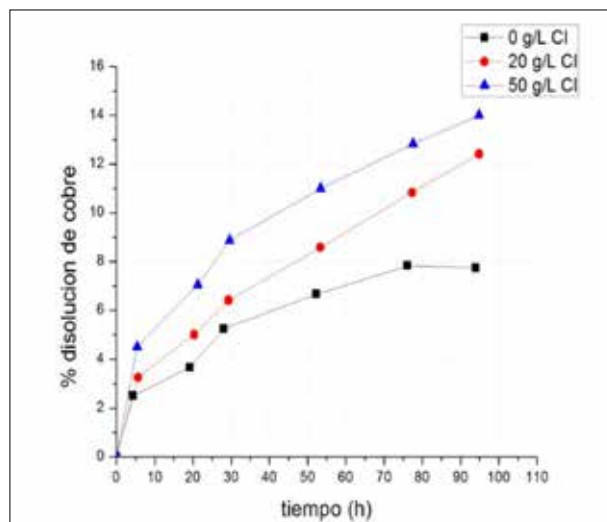


Figura 3: Efecto de la concentración de ion cloruro. Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 0,2 g/L Fe³⁺, pH: 2,1.

en agua destilada. Se someten a lixiviación 15 g de concentrado.

El concentrado proveniente de la compañía minera AngloAmerican división El Soldado, está compuesto por las especies mineralógicas Calcopirita (80%), Bornita (6,88%) y Pirita (0,06%).

Resultados

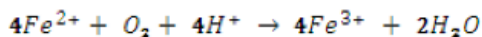
Disolución de cobre con ion férrico en medio sulfato.

En la Figura 2 se observa una importante disolución de cobre a tiempos cortos, para luego de caer la velocidad y finalmente hacerse el porcentaje de disolución asintótico.

El aumento de la concentración de ion férrico, produce un aumento en la velocidad de disolución.

A tiempos mayores la disolución del cobre se hace extremadamente lenta. Las posibles causas de esta pasivación de la reacción de lixiviación pueden ser:

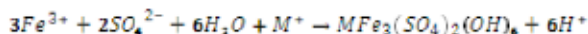
- Oxidación del ion ferroso con oxígeno, proceso lento entre otras cosas producto de la baja solubilidad que presenta el oxígeno en agua.



- Formación de capas pasivas de fases estables, las cuales forman una película protectora en la super-

ficie del mineral, que puede estar formada por:

- Una densa capa de azufre elemental, poco poroso.
- Formación de calcopirita no estequiométrica. (Cu_{1-x}Fe_{1-y}S₂)
- Formación de precipitados de hierro de tipo jarosita.



La capa de pasivación dificulta la difusión del ion férrico, el espesor de esta aumenta en el transcurso de la lixiviación, ocasionando que la superficie de reacción este cada vez más alejada de la superficie de la partícula; entonces los reactivos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula. Por otra parte esta capa es no conductora, lo que obliga al transporte de Fe³⁺ a través de ella.

Efecto de la concentración de ion cloruro

De acuerdo a la Figura 3 se observa una importante velocidad de disolución en un corto periodo de tiempo, luego esta velocidad decae. La curva sin Cl⁻ se vuelve asintótica en cambio las curvas con presencia de ion cloruro siguen con una velocidad constante. Se puede deber a que el ion cloruro provoca un cambio en el sistema, los iones Cu⁺ y Cu²⁺ son especies termodinámicamente estables,

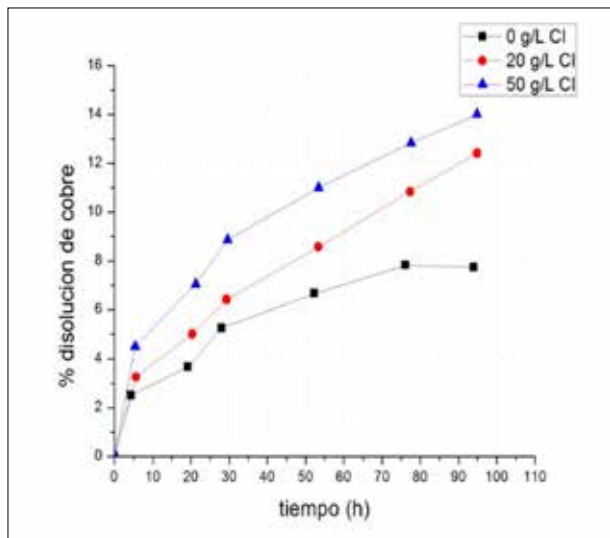
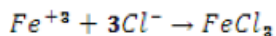
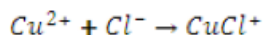
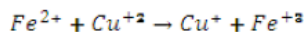
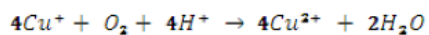
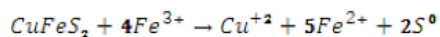
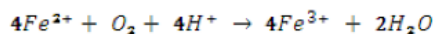
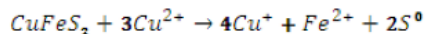


Figura 3: Efecto de la concentración de ion cloruro. Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 0,2 g/L Fe³⁺, pH: 2,1.

y tanto los iones de hierro y de cobre pueden formar complejos con iones cloruro los cuales pueden actuar como agentes oxidantes, la concentración de ión cloruro afecta positivamente la velocidad de disolución de cobre (Waitling *et al.*, 2014).



La lixiviación de la calcopirita podría ser catalizada por ion cúprico y férrico según las siguientes reacciones:



La mayor recuperación con iones cloruros, puede ser atribuida a un cambio en la morfología de la capa de productos, ya que el azufre formado podría ser más poroso o cristalino, favoreciendo así la difusión de los reactivos a través de la capa formada.

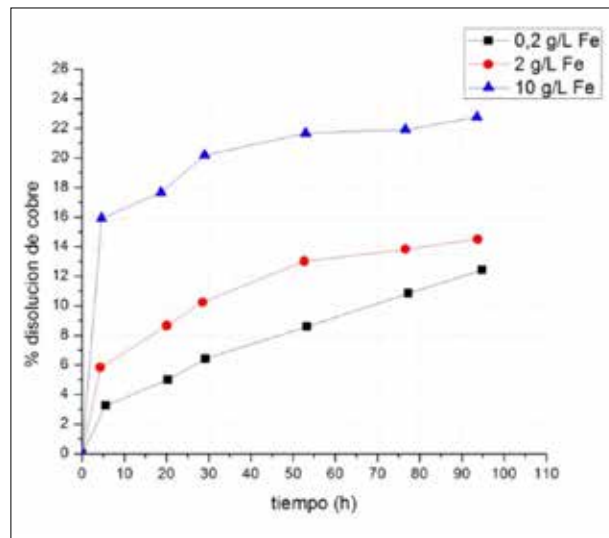


Figura 4: Efecto de la concentración del ion Fe³⁺. Condiciones experimentales: Temperatura: 25°C, 0,5 g/L Cu²⁺, 20 g/L Cl⁻, pH: 2,1.

Efecto de la concentración del ion Fe³⁺

Al producir un aumento en la concentración del ion férrico, se provoca un alza en la recuperación.

De acuerdo a la Figura 4, el comportamiento de las curvas de disolución es similar a concentraciones bajas de Fe³⁺ (0,2 y 2 g/L), estas son crecientes, presentan una velocidad de disolución rápida al inicio y disminuye parcialmente a lo largo del tiempo, estas curvas no presentan una pasivación fuerte.

En curvas con una alta concentración de Fe³⁺ (10 g/L), se presenta una velocidad de disolución alta en un comienzo, luego la disolución de cobre disminuye de manera rápida hasta prácticamente su detención, el Fe³⁺ tiende a desaparecer de la solución, lo que explicaría el descenso de la disolución de cobre ya que el Fe³⁺ es uno de los grandes responsables de las reacciones de lixiviación.

A concentraciones bajas de ión cloruro, un aumento en la concentración del Fe³⁺ beneficiaría velocidad de disolución, mientras que a altas concentraciones esta velocidad se ve afectada negativamente.

Al comparar el efecto de la concentración de Fe³⁺ en medio sulfato con y sin presencia de Cl⁻, en ambos casos se aprecia que el Fe³⁺ tiene un efecto positivo sobre la recuperación, éste es de mayor magnitud en medio sulfato. Presumiendo que el Cl⁻

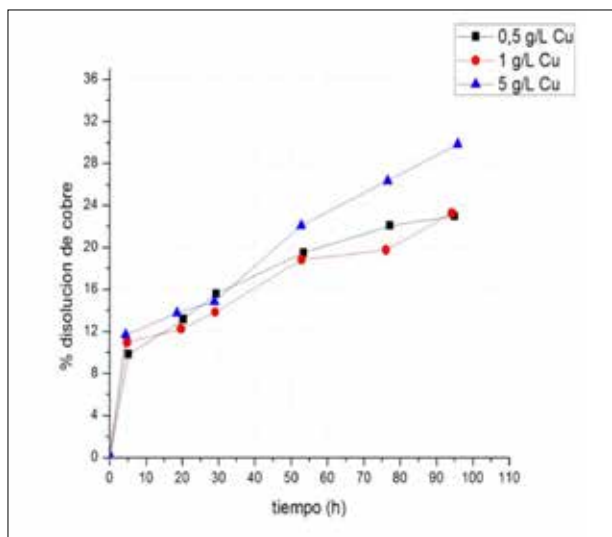
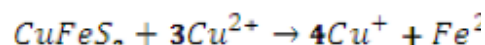


Figura 5: Efecto del ion cúprico. Condiciones experimentales Temperatura: 25°C, 50 g/L Cl⁻, 3,5 g/L Fe³⁺, pH: 2,1

inhibiría levemente el efecto que produce la concentración de Fe³⁺, pese a esto el cambio que produce el Cl⁻ en el sistema es positivo, lo que permite obtener mayores recuperaciones en comparación con el sistema sin Cl⁻.

Efecto del ion cúprico

La presencia de una concentración inicial de ion cúprico es importante para lograr que actúe el par redox el Cu²⁺ / Cu⁺ en el sistema.



De acuerdo a la Figura 5, la concentración de iones cúpricos no afecta la lixiviación de la calcopirita, a bajas concentraciones de ion cúprico inicial.

Un aumento en la concentración (5 g/L) produce un efecto positivo sobre la recuperación.

pH- Potencial

Se observa una clara dependencia entre el pH y potencial, estos se comportan de igual modo pero de manera inversa.

El comportamiento que presentan las curvas de potenciales y pH de las pruebas de lixiviación, presentan potenciales entre 450-480 mV /ENH. Con un límite superior 490 mV /ENH, luego de ese valor se favorece la precipitación del ion Fe³⁺.

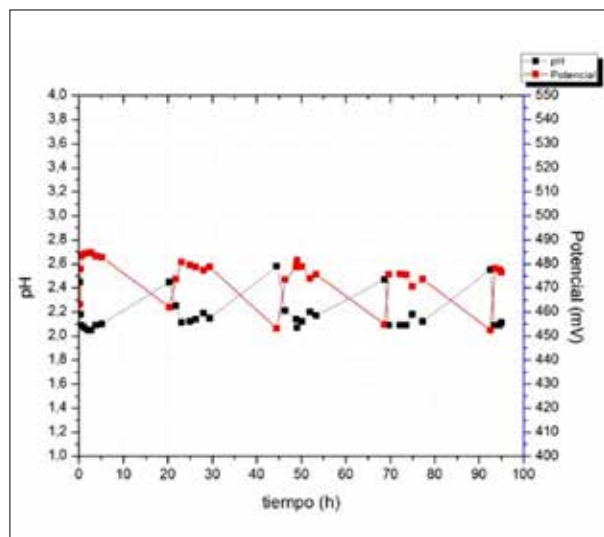
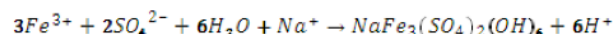


Figura 6: Variación pH-potencial respecto al tiempo, Prueba de lixiviación a 50 g/L Cl⁻ y 3,5 g/L Fe³⁺

En las pruebas donde se produjo precipitación el pH bajó, esta baja es producida por el ácido que genera la reacción de la jarosita (Manzor, 2014).



Conclusión

La presencia de iones cloruros tiene un efecto positivo sobre la lixiviación de la calcopirita con iones férricos. La concentración de ion cloruro está relacionado con la disolución de cobre y que una alta concentración no es necesaria.

La concentración de ion férrico afecta positivamente a la recuperación de cobre con concentraciones de ion cloruro de 20 g/L y 50 g/L de Cl⁻, aumenta la velocidad de disolución con bajas concentraciones de ion férrico. Con altas concentraciones el efecto es despreciable y el hierro precipita impidiendo la recuperación.

La concentración de ion cúprico inicial afecta positivamente la recuperación de cobre, solo en concentraciones mayores a 1 g/L de Cu²⁺.

El rango de potencial de la lixiviación es de 450-480mV y potenciales superiores a 490mV favorecen la precipitación del ion Fe³⁺.

Referencias

Cochilco (Comisión chilena del cobre). 2012. Actualización de la información sobre el consumo de agua en la minería del cobre. Chile.

Manzor RL. 2014. Lixiviación de un concentrado calcopirítico de cobre en medio ácido con presencia de iones cloruros. Tesis Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Chile.

Watling H. 2013. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate-chloride and sulfate-nitrate process options. *Hydrometallurgy* 163-180.

Watling H. 2014. Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy* 96-110.

Obtención de concentrado de óxidos de tierras raras a partir de minerales del prospecto “cerro carmen”

Obtaining concentrate of rare earth oxides starting from ores coming from “Cerro Carmen” prospect

Pedro Orrego¹, Susana Mahú¹, Pilar Vega², Miguel Molina²
 Sección Geología y Minería,
 Departamento de Materiales Nucleares
 Comisión Chilena de Energía Nuclear
 porrego@cchen.cl

Resumen

La existencia de elementos de Tierras Raras, (ETR), en los minerales provenientes de sectores de la Tercera Región de Chile, ha incentivado el desarrollo de investigaciones por parte de la Comisión Chilena de Energía Nuclear para lograr su recuperación. El presente trabajo tiene como objetivo obtener un concentrado de óxidos de tierras raras a partir de mineral de Cerro Carmen, por lo que se diseñó y desarrolló un diagrama de procesos, donde el mineral, previa concentración gravimétrica en circuito abierto, es lixiviado con soluciones clorhídricas, posteriormente y por precipitación selectiva son separadas y eliminadas las impurezas, los lantánidos, son digeridos con HNO₃ y precipitados con H₂C₂O₄, finalmente y por calcinación en presencia de aire se obtiene un concentrado de óxidos de elementos de tierras raras. El concentrado obtenido tiene una ley del orden de 76,1% de óxido de TR. Este valor aumenta a 91,3%, al incluir el óxido de Itrio.

Palabras Clave: Tierras Raras, Concentración gravimétrica, Lixiviación, Concentrado, Soluciones clorhídricas.

Abstract

The presence of rare earth elements (REE) in minerals coming from some areas of the Third Region of Chile has encouraged the development of research inside the Chilean Nuclear Energy Commission for their recovery and concentration. The present study aims to obtain a concentrate of rare earth oxides from ores coming from Cerro Carmen. A process diagram was designed and developed, where the ore undergoes a gravimetric concentration in an open circuit, then it is leached with hydrochloric solutions, and subsequently a selective precipitation stage take place where impurities are precipitated and the lanthanides are digested with nitric acid and precipitated with oxalic acid, finally, a concentrate of rare earth oxides is obtained by calcination in air. This concentrate has 76,1% REE oxides which increases to 91,3% considering the yttrium oxide.

Keywords: Rare earth, gravimetric concentration, Leaching, Concentrate, Hydrochloric solutions.

¹ Sección Geología y Minería, Departamento de Materiales Nucleares Comisión Chilena de Energía Nuclear.

² Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, USACH.

Introducción

Los elementos denominados Tierras Raras, o Lantánidos, (se expresan como óxidos bajo la denominación ETR o REE, Rare Earth Elements), lo conforman 15 elementos químicamente similares con número atómico que varía desde el N° 57 hasta el 71 (Gambogi y Curier, 2010). Los procedimientos industrialmente en uso para su recuperación, están dirigidos a la obtención de concentrados de ETR a partir de minerales tales como monacita, [(Ce, La, Th) PO₄], bastnasita, [(Ce, La)(F, OH)CO₃], y xenotimio, [(YPO₄)₃]. Con excepción de la bastnasita, muchos concentrados de ETR son obtenidos como sub-producto o resultado de procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos (Orrego, 1998; Orrego, 2000; Vega, 2000; Hedrick, 1999; Dwivedi, 1982; Harrah, 1967; Sunur *et al.*, 1985; Alarcon, 1998; Lapido, 1994; Sundaram, 1987; Swanina y Nair, 1989; The Humphreys Investment Co, 1970). En el ámbito mundial las TR son elementos que, gracias a sus propiedades físicas y químicas, han permitido su utilización en una serie de productos de última tecnología. En Chile existen sectores con presencia de minerales portadores de estos elementos, este conocimiento genera el interés de investigar procesos para su recuperación y posterior concentración (Orrego, 1998; Orrego, 2000; Vega, 2000; Hedrick, 1999; Dwivedi, 1982; Harrah, 1967; Sunur *et al.*, 1985; Alarcon, 1998; Lapido, 1994; Sundaram, 1987; Swanina y Nair, 1989).

Para obtener un concentrado de óxidos de ETR, inicialmente se supone que dichos elementos están presentes en la mena mineral en forma de óxido. Basado en información publicada en la literatura y experiencias realizadas con anterioridad en la Comisión Chilena de Energía Nuclear, (CCHEN), se propone desarrollar el diagrama de flujos de la Figura 1 (Orrego, 1998; Orrego, 2000; Vega, 2000).

Procedimiento experimental

Los procedimientos desarrollados para la recuperación y concentración de ETR e involucrados en este estudio son:

Caracterización Metalúrgica

El análisis petrocalcográfico y metalográfico de la mena de Cerro Carmen, demostró la existencia de minerales tipo magnetita, titano-magnetita en el interior de cristales de esfeno y desarrollo posterior de cristales elongados de ilmenita, teniendo como

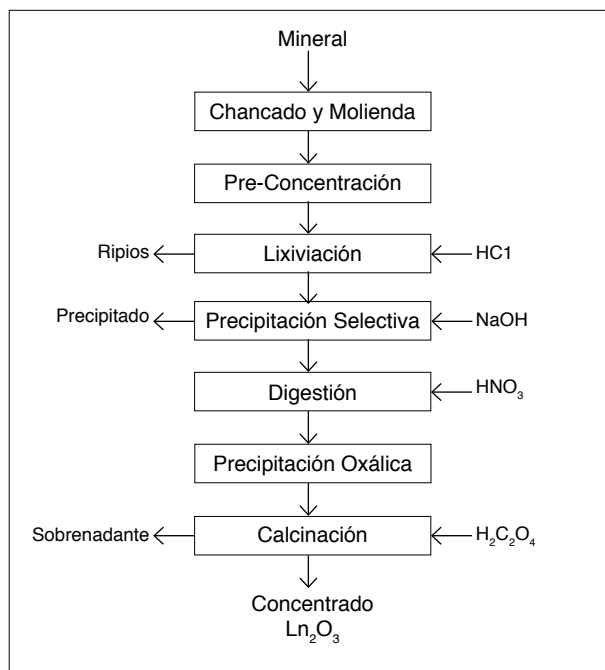


Figura 1: Diagrama de Flujos para la obtención de concentrados de ETR (Orrego, 1998; Orrego, 2000).

producto final minerales oxidados y silicatados. Además, se identificaron elementos como Y, La, Ce, Nd, Yd, Yb, en el orden de $\mu\text{g/g}$; presenta un contenido de sílice moderado; mineral con propiedades magnéticas como Fe₂O₃ y Al₂O₃ en el orden de 10%, en un volumen del orden de 20% CaCO₃ y

Tabla I. ETR e impurezas presentes en la muestra de mineral del prospecto Cerro Carmen.

Elemento	%	Elemento	%
Y	0,1058	Si	17,2900
La	0,2207	Fe	6,2900
Ce	0,2096	Al	5,2900
Pr	0,0112	Ca	7,1400
Nd	0,0237	Ti	12,5800
Sm	0,0044	Mg	1,8000
Eu	0,0007	Na	1,1700
Gd	0,0089	Ni	0,0020
Tb	0,0017	Sr	0,0460
Dy	0,0155	Zr	0,0470
Ho	0,0440	Th	0,0450
Er	0,0173	U	0,0110
Tm	0,0032	Nb	0,0071
Sc	0,0599	Ba	0,0720
Yb	0,0246	Total ETR	0,7556
Lu	0,0044		

Tabla II. Distribución granulométrica del mineral de Cerro Carmen.

Malla ASTM	F _i (%)*	F _i (%)*
10	2,6	97,4
14	4,0	96,0
20	15,1	84,9
25	22,6	77,4
45	50,8	49,2
60	60,4	39,6
120	75,3	24,7
170	81,3	18,7
230	87,9	12,1
-230	100,0	0,0

(*) f_i representa el retenido acumulado y F_i al pasante acumulado.

TiO₂, principalmente en menas del tipo titano-magnéticas, ilmenita, rutilo y esfeno. El contenido de ETR e impurezas presentes en la mena de Cerro Carmen son mostradas en la tabla I y en la tabla II su distribución granulométrica, posterior a una etapa de molienda.

Concentración gravimétrica

La baja recuperación metalúrgica en la etapa de lixiviación, obtenida en trabajos anteriores (Orrego, 1998; Orrego, 2000), asociado al alto costo que implica una etapa de concentración mediante líquidos densos, fue la causa que motivo el análisis de una técnica que permitiera aumentar el contenido de los ETR en la mena, para ello se implementó una etapa de concentración gravimétrica, utilizando espiral Humphrey (The Humphreys Investment Co, 1970), Figura 2.

Esta técnica permite que los ETR se concentren preferentemente en las fracciones de especies de mayor densidad, pesadas. Como consecuencia de esta operación se tiene que la ley de los ETR, que son alimentados a la etapa de lixiviación, aumenta considerablemente (Orrego, 1998; Orrego, 2000; Vega, 2000; Hedrick, 1999; Dwivedi, 1982; Harrah, 1967; Sunur *et al.*, 1985; Alarcon, 1998; Lapido, 1994; Sundaram, 1987; Swanina y Nair, 1989). Por lo tanto, se planificó un test denominado ciclo abierto, que comprende básicamente una etapa rougher y dos etapas cleaner. Posterior a la ejecución de estas pruebas se desarrolló un modelo matemático, simulando circuitos cerrados de concentración gravitacional, compuestos por etapas Rougher, cleaner y scavenger.

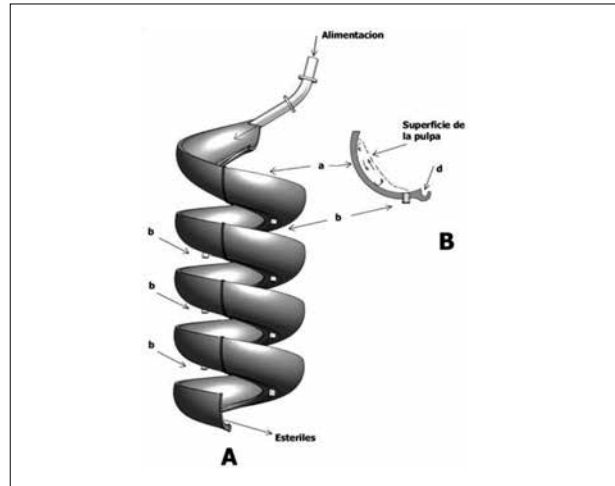


Figura 2: Espiral Humphrey.[14]

Tabla III. Variables estudiadas en la pre-concentración gravimétrica.

Variables	Rangos		
Granulometría	-60 +125 #ASTM		- 140 #ASTM
% Cp	25	30	35
Flujo pulpa (L/min)	40		60

Las variables estudiadas y analizadas en la implementación del circuito abierto, son indicadas en la tabla III.

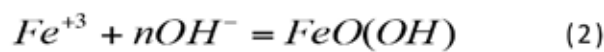
Lixiviación

Inicialmente se admite que los ETR, en la mena mineral, están presentes como óxidos dada su estabilidad y fuerte afinidad. Una vez incrementada la ley de los ETR en el mineral, mediante la concentración gravimétrica, la disolución de estos puede realizarse por medio ácido a objeto de recuperar dichos elementos. Estudios anteriores (Orrego, 2000; Harrah, 1967) avalan el uso de HCl para la lixiviación de los ETR, debido a que se consiguen mayores recuperaciones (Orrego, 1998; Orrego, 2000; Vega, 2000; Hedrick, 1999; Dwivedi, 1982; Harrah, 1967; Sunur *et al.*, 1985; Alarcon, 1998; Lapido, 1994; Sundaram, 1987; Swanina y Nair, 1989; The Humphreys Investment Co, 1970), por ello con éste ácido se estudian los efectos de la razón (S/L): 1/1, 1/2 y 1/3; dosificación ácida: 200 y 300 [kg /t] y tiempos de lixiviación de 1, 4, 8 y 10 horas. La reacción se muestra en la ecuación (1).

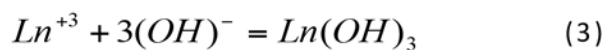


Precipitación selectiva

Considerando que la matriz de la mena está compuesta mayoritariamente por hierro, este elemento está presente en los PLS obtenidos y es interferente en los procesos posteriores, por lo tanto, este es eliminado de las soluciones mediante precipitación. Las precipitaciones para eliminar el Fe^{3+} , son realizadas a pH 3,5 - 4,5. La reacción se muestra en la ecuación (2).



Con el objeto de obtener los lantánidos en ambiente nítrico, recomendable para lograr buenos resultados en la precipitación oxálica, los sobrenadantes son tratados con soluciones básicas hasta pH 7 - 8. La reacción se muestra en la ecuación (3).



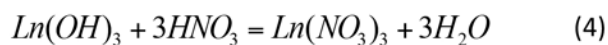
Las variables estudiadas en ambas precipitaciones, son mostradas en la tabla IV.

Tabla IV: Variables estudiadas en la etapa de precipitación, de hierro y lantánidos.

Variables	
pH	3,5 - 4,5 - 5,5 - 6,5 - 7,5 - 8,5
Reactivo	NaOH - NH_4OH
Temperatura	25°C - 95°C

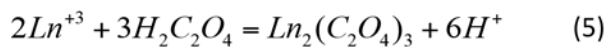
Digestión ácida

Para garantizar una alta efectividad en el proceso con ácido oxálico, el precipitado de hidróxidos de ETR es digerido con ácido nítrico utilizando durante esta etapa diferentes razones S/L (1/2, 1/3, y 1/4), y concentraciones de 20 y 30% v/v de HNO_3 . La reacción se muestra en la ecuación (4).

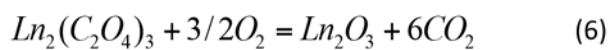


Precipitación oxálica

La precipitación con ácido oxálico permite obtener los ETR como oxalatos en estado sólido, en este trabajo se evalúa la incidencia del pH, (0,4 - 0,5 y 0,7), para la obtención de oxalato de lantánidos de alta pureza. La reacción se muestra en la ecuación (5).



Finalmente los oxalatos son convertidos a óxido puros al ser sometidos a una calcinación en presencia de aire a temperatura de 850°C por 2 horas, obteniendo finalmente un concentrado de óxidos de TR. La reacción se muestra en la ecuación (6).



La aplicación de estos procesos permitió obtener un concentrado de óxido de ETR.

Reactivos y materiales utilizados

Los reactivos utilizados en el desarrollo de todas las experiencias son de calidad técnica y las soluciones fueron preparadas con agua desionizada, las pruebas de lixiviación, digestión y de precipitación fueron realizadas en un reactor de vidrio cerrado con agitación mecánica, la temperatura de trabajo se obtuvo mediante el uso de un manto calefactor. Los reactivos eran adicionados mediante bomba peristáltica a la solución de trabajo.

Resultados experimentales y discusiones

Los resultados obtenidos en el desarrollo de estas operaciones son mostrados y discutidos a continuación.

Concentración Gravimétrica

Las pruebas de concentración gravimétrica en circuito abierto permitieron obtener un concentrado rico en ETR al someter la fracción pesada a reiteradas pasadas por el espiral Humphrey, la Figura 3, muestra los resultados obtenidos y la Figura 4 el esquema de operación aplicado.

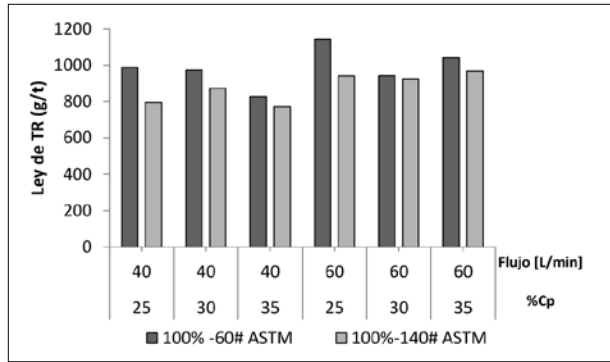


Figura 3: Ley de los ETR en la fracción pesada, para dos tamaños de partículas.

Los mejores resultados, Tabla V, al desarrollar un circuito abierto son obtenidos al aplicar un flujo de pulpa de 60 L/min, una granulometría de 100% bajo malla 60 ASTM y pulpas con un Cp de 25%. El concentrado rougher alcanza una ley de ETR de 1,14 kg/t, es decir, un aumento del orden de 41% con respecto a la ley de cabeza y una eficiencia de 79%.

El concentrado final alcanza una ley de 2,373 kg/t de ETR, lo que es equivalente a un aumento del 213%. Este aumento es considerado beneficioso, ya que haría la explotación del prospecto Cerro Carmen económicamente factible. Por otro lado, la ley de relave del 2° cleaner es 0,806 kg/t de ETR, mayor que la ley de cabeza, representando un aspecto negativo del ciclo abierto, al no cumplir con condiciones propias de relave para su descarte.

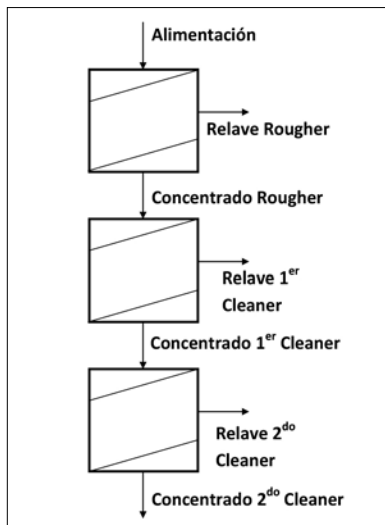


Figura 4: Diagrama de flujos, circuito abierto de concentración gravimétrica, utilizando espiral Humphrey.

Tabla V. Resultado obtenido al aplicar test en circuito abierto, mostrando sólo el La y Ce por su mayor presencia.

	La [Kg/t]	Ce [Kg/t]	Total [Kg/t]
Aliment. (1)	0,21	0,208	0,758
Con. Rou. (2)	0,341	0,355	1,143
Rel. Rou. (3)	0,157	0,143	0,518
Conc. 1° Cl. (4)	0,454	0,452	1,423
Rel. 1° Cl. (5)	0,175	0,177	0,577
Conc. 2° Cl. (6)	0,780	0,761	2,373
Rel. 2° CL. (7)	0,241	0,238	0,806

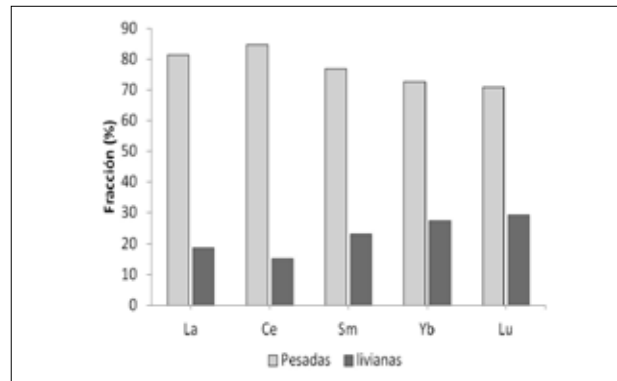


Figura 5. Distribución de algunos ETR en fracciones pesada y liviana, etapa Rougher.

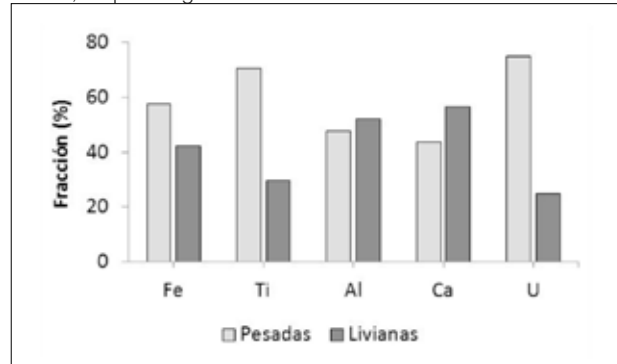


Figura 6. Distribución de impurezas en fracciones pesada y liviana, etapa Rougher.

Las Figura 5 y 6 muestran tanto la distribución de ETR, como la de las principales impurezas presentes en las fracciones livianas y pesadas, en la etapa rougher.

Con el objeto de mejorar aún más la eficiencia del proceso y disminuir la ley de los relaves, a partir de los resultados obtenidos, en el ciclo abierto, se simuló matemáticamente con el método del *Split Factor* tres tipos de circuitos, asumiendo una ali-

mentación constante de 1.000 kg/h. El circuito que entrega los mejores resultados corresponde a la Figura 7.

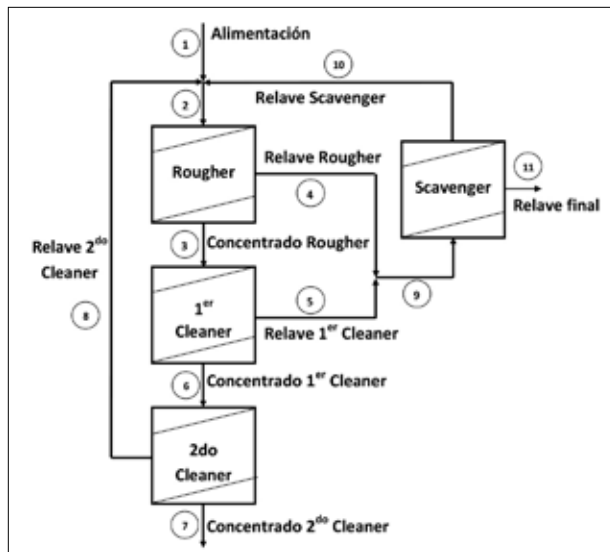


Figura 7. Diagrama de flujo de circuito cerrado de cuatro etapas.

Algunos de los valores, considerando los elementos más relevantes obtenidos mediante la simulación a dicho circuito, se muestran en la tabla VI.

Tabla VI. Simulación mediante *Split Factors* de un test, para circuito cerrado con cuatro etapas, sólo se muestran los resultados del La y Ce por su mayor presencia.

Flujo	Peso (kg/h)	La(kg/t)	Ce kg/t)	Total (kg/t)
1	1.000,0	0,210	0,208	0,758
2	1.787,3	0,200	0,205	0,791
3	685,2	0,244	0,280	1.242
4	1.102,1	0,173	0,158	0,511
5	458,1	0,288	0,346	1.594
6	227,1	0,153	0,148	0,534
7	180,4	0,497	0,606	2.540
8	277,7	0,153	0,177	0,980
9	1.329,2	0,170	0,156	0,515
10	509,6	0,206	0,214	0,755
11	819,6	0,147	0,121	0,365

Los resultados de la tabla VI, muestran una ley de concentrado final, (flujo 7), de 2,54 kg/t de ETR, lo que representa un 236% de aumento respecto a la ley de cabeza, el relave, (flujo 11), obtenido es 0,365 kg/t de ETR, esta concentración, desde el punto de vista metalúrgico y económico, se considera alta y factible de ser mejorada. La recuperación metalúrgica,

de este circuito, es de 61%. Industrialmente, para mejorar esta eficiencia se recurre a baterías conformadas por 4 o más espirales, lo que asegura un mejor rendimiento metalúrgico.

Lixiviación

Los resultados obtenidos al variar la dosis de ácido y razón s/l, se muestran en la Figura 8, en ella la recuperación está referido al La y Ce por tener mayor presencia, y el Fe por ser la principal impureza presente.

Las recuperaciones de los ETR, obtenidas en estas pruebas, se consideran bajas, siendo de 38 y 42% para el La y Ce respectivamente, y la cantidad de hierro disuelto llega a 39%, estos resultados son para partículas de tamaño entre 100-200 #ASTM, dosis de ácido de 300 kg/t y razón s/l de 1.

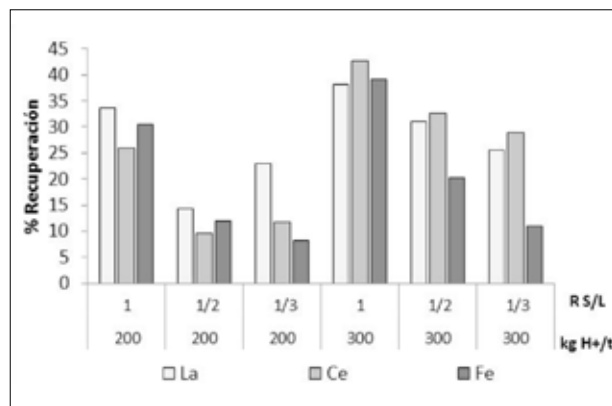


Figura 8. Porcentaje de recuperación de La y Ce, al lixiviar a 90°C por un periodo de 4 horas con distintas relaciones sólido/líquido y dosis de HCl.

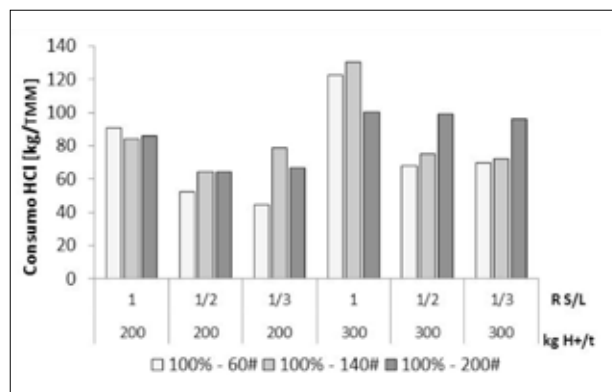


Figura 9. Consumo de HCl por tonelada de mineral tratado en la lixiviación, a 90°C por un periodo de 4 horas con diferentes razones sólido/líquido y dosis de HCl.

La Figura 9 muestra el consumo por tonelada de mineral tratado en función del tamaño de partículas, para diferentes razones S/L y dosis de ácido, a

partir de esta Figura y la anterior, se aprecia que la mejor recuperación de ETR se logra a mayor dosis de ácido para 4 horas de agitación a 90° C. Para mejorar la recuperación de La y Ce se estudió el efecto del tiempo de agitación, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 10.

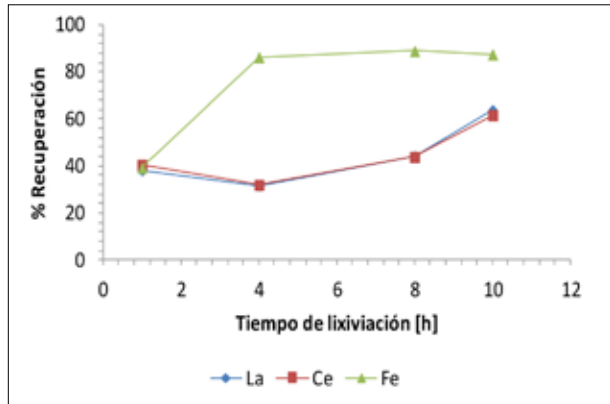


Figura 10. Porcentaje de recuperación de La, Ce y Fe, para distintos tiempos de lixiviación, a 90° C.

Al aumentar el tiempo de lixiviación se favorece la disolución de los ETR pero también existe un aumento en el contenido de impurezas en la solución, esto debido a la matriz que compone la roca huésped. A 10 horas de agitación se logra una recuperación de 60% para La y Ce, y de 80% en el caso del hierro, lo anterior demuestra que para lograr una mayor recuperación de los ETR, necesariamente se debe disolver una mayor cantidad de Fe.

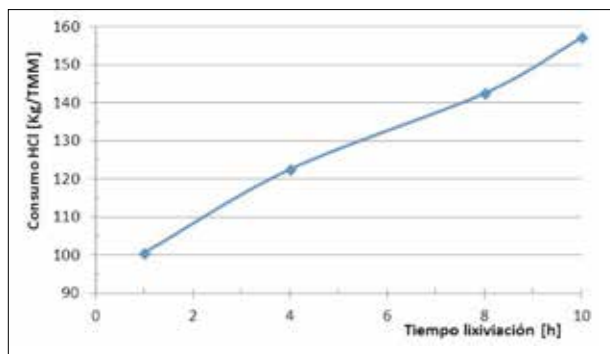


Figura 11. Consumo de ácido [kg/TMM] para distintos tiempos de lixiviación, a 90°C.

En la Figura 11 se observa que el consumo de ácido aumenta paulatinamente con el tiempo de lixiviación, alcanzando los 157 kg/t de HCl. Este fenómeno puede ser atribuible a que la reacción este controlada difusionalmente en el interior de la partícula, por lo que a mayor tiempo de tratamiento es generada una mayor superficie de reacción, implicando mayor consumo de ácido y por ende una

mayor disolución de los elementos que componen la mena mineral.

Al lixiviar mineral del Prospecto Cerro Carmen, la mejor recuperación se obtiene con los parámetros operacionales indicados en la tabla VI.

Tabla VI. Resultados y condiciones de operación para lixiviar mineral de Cerro Carmen con HCl.

Dosis kg /t HCl	T °C	Tpo h	R s/l	Recuperación %		
				La	Ce	Fe
300	90	10	1/3	63,1	57,7	56,7

Posterior a la etapa de lixiviación, queda una partícula porosa, como se puede observar en la Figura 12.

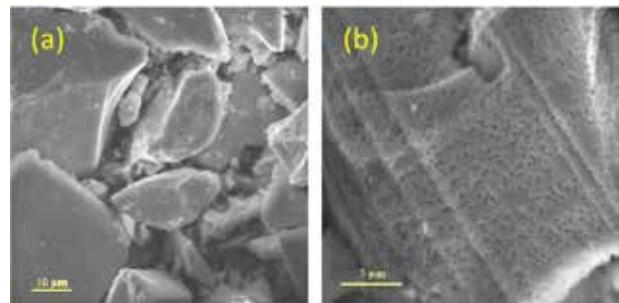


Figura 12. (a) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) a una partícula de mineral Cerro Carmen sin lixiviar. (b) MEB a una partícula de mineral de Cerro Carmen lixiviado.[14]

Precipitación selectiva

Los ETR están contenidos en una matriz de hierro, según fue mencionado en el estudio petrocalográfico, quedando demostrado en las pruebas de concentración gravitacional y en las pruebas de lixiviación, en este último proceso al aplicar condiciones destinadas a lograr altas recuperaciones de los ETR, trae como consecuencia una alta disolución de hierro, efecto negativo para la etapa de concentración de los ETR. Por ello se hace necesaria la eliminación del hierro desde la solución de lixiviación previa a la precipitación de los lantánidos con oxalato.

A partir de la Figura 13, se observa que el hierro es precipitado en un 100% con NaOH o NH₄OH a pH 5,5. La precipitación de los lantánidos presenta una eficiencia de precipitación del 100% al utilizar NaOH 1M a pH 8,8 y a pH 7,5 al utilizar NH₄OH 15% V/V. Sin embargo, junto al hierro precipitan ETR, lo que no es recomendable, lo anterior

se puede atribuir a un efecto de ion común, por otro lado, también se presenta hierro al precipitar los lantánidos, debido a la presencia de Fe^{2+} en la solución de lixiviación, ion que precipita a pH mayores que el Fe^{3+} .

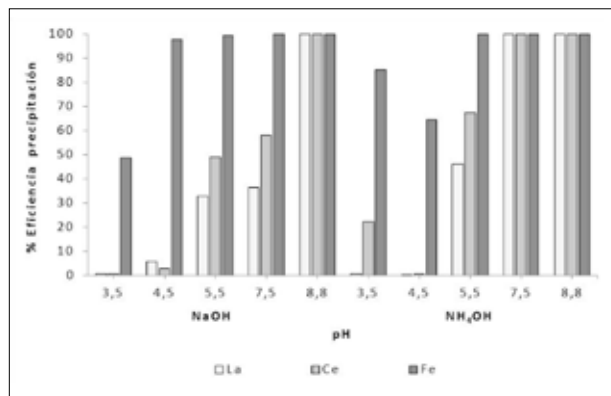


Figura 13. Eficiencia de precipitación, de La, Ce y Fe, al utilizar NaOH 1 M y NH₄OH 15% v/v, a 95° C.

Digestión

La precipitación de los oxalatos es más efectiva en medio nítrico, por lo tanto, los hidróxidos obtenidos al precipitar los lantánidos fueron digeridos en éste ácido, durante estas pruebas queda demostrado que la variación de la razón sólido/HNO₃ no es significativa, digiriéndose en todos los casos el 100% del sólido alimentado. Los resultados de estas experiencias se muestran en la Figura 14.

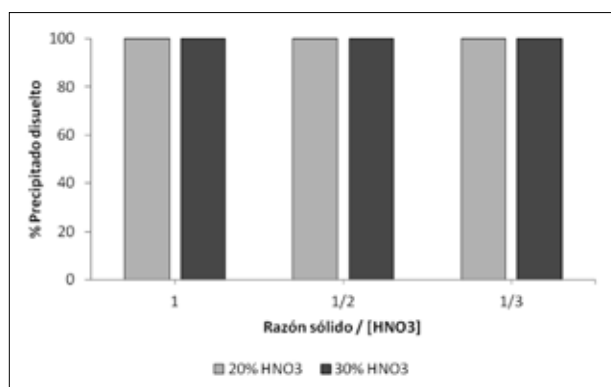


Figura 14. Porcentaje de precipitado disuelto para distintas razones Sólido/[HNO₃], 25° C.

Precipitación con ácido oxálico

En estas pruebas fue evaluada la incidencia del pH, para ello se experimentó con valores de 0,4; 0,5 y 0,7. La acidez requerida se logra adicionando una solución de H₂C₂O₄, la Figura 15 muestra los resultados de estas experiencias. Las recuperaciones de los ETR, a estos niveles de pH, son bajas,

lo que obliga a introducir mejoras al proceso en algunos de los parámetros analizados. En la solución sobrenadante quedan elementos tales como Fe, Al, Ni, U, entre otros.

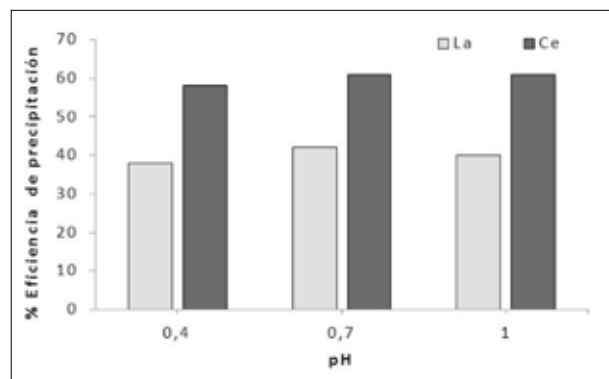


Figura 15. Porcentaje de eficiencia en precipitación de La y Ce, con H₂C₂O₄, para distintos pH, tiempo 1 hora, temperatura de 70° C.

Calcinación

Los precipitados obtenidos posteriores a la etapa de precipitación oxálica, son calcinados a 850° C por espacio de dos horas en presencia de aire a fin de transformarlos en óxidos. En la tabla VII se muestran las leyes finales de los óxidos de TR presentes en el concentrado final.

El concentrado obtenido corresponde a 76,1% de óxidos de ETR, ese porcentaje aumenta a 91,3% al considerar el óxido de Itrio.

Tabla VII. Porcentaje de óxidos de ETR e Itrio presentes en el concentrado final.

%La	%Ce	%Eu	%Nd	%Lu	%Y	%Sm
26,0	31,9	0,3	5,0	0,5	15,2	1,0
%Yb	%Ho	%Tb	%Dy	%Gd	%Er	%Pr
3,2	0,7	0,3	2,3	0,1	2,3	2,5
Total ETR = 91,3%						

Conclusiones

Las principales conclusiones que se obtienen de este trabajo son:

- La especie mineral portadora de los ETR, es un tipo de Davidita, ($AB_3(O, OH)_7$), donde $A = Fe^{2+}$, TR, U, Ca, Na, Zr, Th y $B = Ti^{4+}, Fe^{3+}, U, V^{3+}, Cr^{3+}$; además, presenta variedades de Anatasa con Ti, U, La, Ce, Nd y minerales magnéticos con U, Th, La y Ce.

Concentración Gravimétrica:

- Para un circuito abierto de tres etapas, se logra un aumento de concentración de 213%, respecto a la ley de cabeza, llegando a una ley de concentrado de 2,4 kg/t.
- De los circuitos simulados, mediante Split Factors, el que entregó el mejor aumento en la ley de los ETR corresponde al mostrado en la Figura 7, con una ley final de 2,5 kg/t de ETR y de 0,37 Kg/t en los relaves, la recuperación metalúrgica es de 61%, que puede ser mejorada al operar con un sistema de baterías de espirales.

Lixiviación:

- Las mayores recuperaciones de Lantano, (64%), y Cerio, (62%), son obtenidas al lixiviar el mineral a una granulometría de 100% -200# ASTM, razón S/L igual a 1, una dosificación ácida de 300 kg/t de HCl, temperatura de 95° C y 10 horas de agitación.
- El consumo de ácido, durante la lixiviación, muestra una tendencia creciente en función del tiempo de agitación, causada por la generación de mayor superficie de reacción creada por la acción del ácido al disolver el mineral.

Precipitación Selectiva

- Las mejores condiciones para la precipitación del hierro se logran a pH 5,5, manteniéndose en solución los ETR.
- Para un pH mayor a 7,5 se logra el mayor porcentaje de precipitación de los ETR alcanzando el 100%.

Digestión

- Durante la digestión ácida se disolvió el 100% de los hidróxidos en medio nítrico, para las razones sólido/ácido estudiadas.

Precipitación Oxálica

- La precipitación de los oxalatos de ETR es favorecida a valores de pH menores que 1.

Calcinación

- Al aplicar el diagrama de proceso propuesto es posible obtener un concentrado con ley de 76,1% de óxido de ETR, aumentando a 91,3% al considerar el óxido de Itrio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Empresa Nacional de Minería, ENAMI, y a la Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN, por el apoyo técnico y económico brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

Alarcón B. 1998. Estudio petro-calcográfico de sectores anómalos Sierra Áspera, Veracruz y Cerro Carmen. Departamento de Materiales Nucleares, Sección Geología y Minería, Santiago.

Dwivedi RK. 1982. Determination of the thermodynamic properties of rare earth-oxygen-sulfur systems at high temperatures. Tesis PhD, McMaster University.

Gambogi J, Cordier D. 2010. Rare Earths, USGS Minerals Information.

Harrah HW. 1967. Rare earth concentration at Molybdenum Corporation of America. Deco Trefoil 9 -16.

Hedrick JB. 1999. Rare Earths 1, USGS Minerals Information.

Lapido F. 1984. Terras-raras no Brasil, 1º Edición, Electrónica Ed., Brasil.

Orrego P. 1998. Estudio metalúrgico preliminar para la recuperación de elementos de tierras raras a partir de un mineral nacional radiactivamente anómalo, Informe Técnico, CCHEN, DMN, SGM, Santiago, Chile.

Orrego P. 2000. Estudio metalúrgico preliminar para la recuperación de Cerio y Lantano a partir de un mineral nacional radiactivamente anómalo en Tierras Raras, Informe Técnico, CCHEN, Departamento de Materiales Nucleares, Sección Geología y Minería, Santiago, Chile.

Sundaram CV. 1987. Química y metalurgia de extracción de metales de Tierras Raras y aplicaciones. Indira Gandhi Centre for Atomic Research 40: 457.

Sunur A, Saygi Z, Yildiz H. 1985. Recuperación y purificación de elementos de Tierras Raras y Torio. Turkish Journal of Nuclear Sciences 12: 5-12.

Swaminathan TW, Nair VR. 1989. Stepwise hydrochloric acid extraction of monazite hydroxides for the recovery of cerium lean rare earths, cerium, uranium and thorium, Rare earth extraction, Preparation and Applications 207-212.

The Humphreys Investment Co., 1970. The Humphreys Spiral Concentrator Closed Circuit Test Unit, Manual of Operating Instructions.

Vega PH. 2000. Obtención de un concentrado de Lantano y Cerio a partir de minerales nacionales. Tesis para optar al título de Ingeniero Ejecución en Metalurgia, Santiago de Chile.

Zamorano C. 2003. Estudio cinético de lixiviación ácida de un mineral de Davidita. Trabajo de titulación para obtener título de Ingeniero Civil en Metalurgia, Universidad de Santiago de Chile.

Evaluación del uso de peróxido de hidrogeno y surfactante cationico ctab en la lixiviación de un concentrado de cobre en medio ácido

Evaluation of the use of hydrogen peroxide and cationic ctab surfactant in the leaching of a concentrate of copper in acid medium

Cristian Vargas, Catalina Bustamante y Patricio Navarro
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Santiago de Chile
cristian.vargas@usach.cl

Resumen

En el presente trabajo se evaluaron diferentes variables con el objeto de determinar las mejores condiciones para la lixiviación de un concentrado de cobre con peróxido de hidrógeno en medio ácido a temperatura ambiente. Una vez encontradas las mejores condiciones de lixiviación se procede a realizar ensayos con la adición del surfactante catiónico CTAB. Los parámetros evaluados para determinar las mejores condiciones de lixiviación fueron la concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de ácido sulfúrico, granulometría y razón sólido-líquido. Y las concentraciones de CTAB escogidas para la realización de las pruebas son: bajo la concentración crítica micelar (CCM), igual a la CCM, 4 veces la CCM y 10 veces la CCM. De acuerdo a lo anterior, las mejores condiciones determinadas fueron: concentración de peróxido de hidrógeno 2,8 M, concentración de ácido sulfúrico 2,5 M, tamaño de partícula menor a 38 μm y razón sólido-líquido 1/50. Con estas condiciones se alcanzó una recuperación de cobre de un 43,6% a temperatura ambiente. Esta recuperación aumenta al adicionar CTAB llegando a un máximo de un 64,7%.

Palabras Clave: Cobre, concentrado, lixiviación ácida, peróxido de hidrógeno, CTAB.

Abstract

In the present work, different variables were evaluated in order to determine the best conditions for the leaching of a copper concentrate with hydrogen peroxide in acid medium at room temperature. Once the best leaching conditions are found, tests are carried out with the addition of the cationic surfactant CTAB. The parameters evaluated to determine the best leaching conditions were the concentration of hydrogen peroxide, sulfuric acid concentration, grain size and solid-liquid ratio. And the CTAB concentrations chosen for the tests are: under the micellar critical concentration (CCM), equal to CCM, 4 times CCM and 10 times CCM. According to the above, the best conditions determined were: concentration of hydrogen peroxide 2.8 M, concentration of sulfuric acid 2.5 M, particle size less than 38 μm and solid-liquid ratio 1/50. Under these conditions a copper recovery of 43.6% was achieved at room temperature. This recovery increases when adding CTAB reaching a maximum of 64.7%.

Keywords: Copper, concentrate, acid leaching, hydrogen peroxide, CTAB.

Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral más importante de los minerales sulfurados de cobre y representa aproximadamente el 70 % de las reservas mundiales de cobre (Fuentes-Aceituno *et al.*, 2008). Actualmente, el cobre presente en la calcopirita se extrae principalmente por procesos pirometalúrgicos (Padilla y Rodríguez, 2003), ya que en medio ácido y en condiciones atmosféricas, ha mostrado una pobre disolución que, además disminuye con el paso del tiempo (Eghbalnia y Dixon, 2011), pero estos generan preocupaciones ambientales debido a la formación de SO_2 gaseoso y partículas submicrónicas.

El desarrollo de un proceso hidrometalúrgico menos agresivo para la extracción de cobre constituiría una posible solución a estos problemas. Por esa razón, los estudios del comportamiento de disolución de calcopirita son de gran importancia tecnológica. Sin embargo, las rutas de lixiviación oxidativa propuestos para la calcopirita, generalmente a altas presiones y temperaturas, no se han aplicado a escala industrial, debido a los elevados costos requeridos para igualar las altas extracciones de cobre obtenidas en los procesos térmicos. Estas condiciones extremas de lixiviación se requieren debido a la naturaleza refractaria de la calcopirita.

En este sentido, diversos estudios han coincidido que lo anterior se debe a la formación de una capa pasivante impermeable alrededor de la calcopirita, la cual impide que los reactivos puedan reaccionar con el mineral. Acerca de este fenómeno existen tres hipótesis principales para explicar la estructura de la capa impermeable. Una teoría sugiere la formación de una capa de azufre, la cual impide la difusión de los reactantes hacia el núcleo de la calcopirita. Otra sugiere la formación de una capa de polisulfuros ricos en cobre, desarrollándose sobre la superficie resultando en un sólido que no cambia durante la lixiviación.

En la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos propuestos, se necesitan oxidantes fuertes, con frecuencia el ión férrico en medio cloruro o sulfato, y temperaturas elevadas, para lograr altas extracciones de cobre (Córdoba *et al.*, 2008). El peróxido de hidrógeno también es un buen agente oxidante con un potencial redox de 1,77 V en medio ácido. El peróxido de hidrógeno se ha utilizado como un agente de lixiviación para minerales de uranio (Eary y Cathles, 1983) y su uso se ha estudiado

con un concentrado de sulfuros de zinc-plomo, así como con concentrados de pirita (Antonijevic *et al.*, 1997) y esfalerita (Balaz y Ebert, 1991). Algunas investigaciones se han llevado a cabo para evaluar la habilidad del peróxido de hidrógeno en la disolución de calcopirita en medio ácido (Adebayo *et al.*, 2003; Antonijevic *et al.*, 2004). Estos estudios estudiaron la cinética de disolución en un amplio rango de condiciones experimentales, concluyendo que el proceso disolutivo se ve favorecido con el incremento en la cantidad de peróxido y concentración de ácido; pero el proceso disolutivo se ve obstaculizado debido a la descomposición del peróxido de hidrógeno a causa de la presencia de cationes de cobre y hierro, y también por descomposición térmica.

En este sentido, el presente trabajo pretende evaluar la disolución de cobre desde un concentrado calcopirítico utilizando un agente oxidante energético como es el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), a diferencia de muchos artículos y trabajos anteriores en donde se ha utilizado el ión férrico para este efecto. Además, dada la experiencia que se ha logrado en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago de Chile, en el uso de surfactantes en diversos procesos de la metalurgia extractiva, se propone asistir la lixiviación con la presencia del surfactante catiónico CTAB.

Procedimiento experimental

En este estudio se trabajó con muestras de un concentrado de cobre proveniente de una faena minera, ácido sulfúrico de 98 % de pureza y peróxido de hidrógeno al 30%. El concentrado fue recepcionado en forma de pulpa por lo que se dejó secar en una mufla de secado a 90°C por 3 días. Una vez seco se disgregó. Para asegurar la homogeneidad de la muestra, se roleó 10 veces por punta cada vez que fue necesario subdividirla. De esta manera se tomaron muestras representativas que permitieron la caracterización física y química del concentrado, así mismo se permitió obtener un concentrado homogéneo para las posteriores pruebas de lixiviación.

La caracterización del concentrado contempló: análisis granulométrico, determinación de gravedad específica, análisis químico convencional, difracción y fluorescencia de rayos X.

Las pruebas de lixiviación por agitación magnética se realizaron en un reactor de vidrio de 600 ml

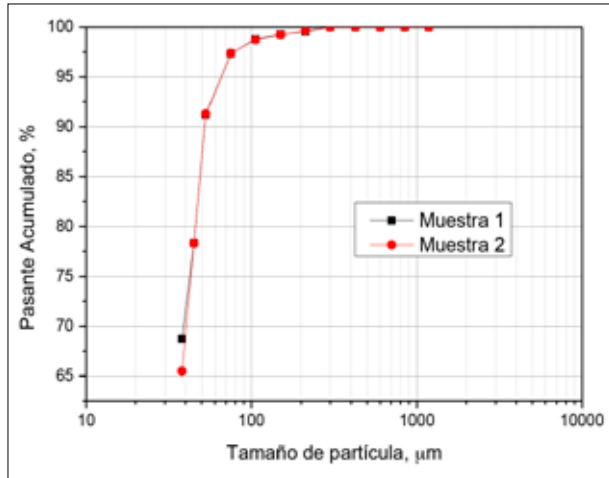


Figura 1. Análisis granulométrico del concentrado.

de capacidad y se utilizó un volumen de solución constante de 250 ml. Las pruebas de lixiviación se realizaron a temperatura ambiente (aprox. 27°C), durante 5 horas, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de lixiviación.

Se tomaron muestras de la solución acuosa cada 15 y 30 min, 1, 2, 3, 4 y 5 horas las que se analizaron por su contenido en Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe total. Los ensayos de lixiviación se realizaron bajo los siguientes parámetros:

- Variable concentración de peróxido de hidrógeno: se realizaron 4 pruebas de lixiviación donde se utilizaron las siguientes concentraciones de peróxido: 0,7; 1,4; 2,1 y 2,8 M. Donde se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: 1,5 M de ácido sulfúrico, granulometría natural del concentrado y razón S/L: 1/25.
- Variable concentración de ácido sulfúrico: se realizaron 4 pruebas de lixiviación donde se utilizaron las siguientes concentraciones de ácido: 0,5; 1,0; 1,5 y 2,5 M. Donde se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: 2,1 M de peróxido de hidrógeno, granulometría natural del concentrado y razón S/L: 1/25.
- Variable granulometría: se realizaron 4 pruebas de lixiviación donde se utilizaron los siguientes tamaños de partículas: entre 106 y 150 µm, entre 53 y 75 µm, entre 38 y 45 µm y la granulometría natural del concentrado. Donde se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: 2,1 M de peróxido de hidrógeno, 1,5 M de ácido sulfúrico y razón S/L: 1/25.
- Variable razón S/L: se realizaron 4 pruebas de

Tabla 1. Resultados gravedad específica.

Variables	Muestra 1, g	Muestra 2, g
M	48,746	56,301
B	34,107	34,114
A	84,151	84,321
P	95,050	100,845
Gravedad específica, g/cm^3	3,914	3,918
Promedio, g/cm^3	3,916	

El análisis indicó que el concentrado posee una gravedad específica promedio de $3,9 \text{ g/cm}^3$.

lixiviación donde se variaron las masas para conseguir las siguientes razones: 1/25, 1/50, 1/16,7 y 1/12,5. Donde se mantuvieron constantes las siguientes condiciones: 2,1 M de peróxido de hidrógeno, 1,5 M de ácido sulfúrico y la granulometría natural del concentrado.

Una vez obtenidas las mejores condiciones de recuperación de cobre para cada una de las variables se procedió a la realización de 5 pruebas de lixiviación: sin surfactante, 0,5 veces la concentración crítica micelar (CCM), igual a la CCM, 4 veces la CCM y 10 veces la CCM. Para ello previamente fue necesario determinar la CCM, se utilizó el método del conductímetro, el cual consiste en medir la conductividad de la solución versus la concentración del aditivo, la cual tiene un comportamiento directamente proporcional a medida que aumenta la concentración, hasta un punto donde dicho incremento cambia en su pendiente, correspondiente a la CCM.

Resultados y discusiones

Caracterización del concentrado.

Análisis granulométrico.

En la Figura 1 se presenta la curva granulométrica del concentrado en estudio. Este análisis se realizó en duplicado para evaluar la reproducibilidad de los resultados.

El análisis granulométrico indicó que el concentrado en estudio posee un P_{80} de 46,06 µm, donde el 65,5% corresponde a un tamaño inferior a 38 µm.

Tabla 2. Resultado de análisis químico convencional del concentrado.

Cu total (%)	Cu sol (%)	Fe total (%)
33,4	0,84	20,7

Tabla 3
Resultado de análisis de difracción de rayos X.

Especies presentes	Composición	% Peso
Calcopirita	CuFeS_2	67,03
Kyanita	Al_2SiO_5	13,52
Bornita	Cu_5FeS_4	5,5
Oxido de Mo-Na	$\text{Na}_{1,3}\text{Mo}_2\text{O}_4$	13,95

Con esta información se puede decir que el concentrado posee una granulometría fina, con un 66% bajo la malla 400 ASTM (38 μm).

Gravedad específica.

En la tabla 1 se muestran los valores que permitieron calcular la gravedad específica mediante picnometría.

El análisis indicó que el concentrado posee una gravedad específica promedio de 3,9 g/cm³.

Análisis químico convencional.

En la tabla 2 se muestra el resultado del análisis químico convencional, el cual indicó que el concentrado posee 33,4% de cobre total, 0,84% de cobre y 20,7% de hierro total.

Difracción y Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 3 se presentan los compuestos identificados en el análisis de difracción de rayos X realizado a la muestra de concentrado.

La presencia de calcopirita y bornita se respalda por el alto contenido de cobre, hierro y azufre encontrado tanto en el análisis químico convencional como en la fluorescencia de rayos X posterior.

En la tabla 4 se presentan los elementos identificados en el análisis de fluorescencia de rayos X. Es posible apreciar que existe una coherencia entre los resultados obtenidos por el análisis químico convencional y por la fluorescencia de rayos X, de-

Tabla 4. Resultado de análisis de fluorescencia de rayos X.

Elemento	Cantidad (%)	Elemento	Cantidad (%)
Cu	34,99	Ca	0,49
Fe	21,15	Mg	0,48
S	17,3	Zn	0,23
O	10	Ti	0,14
Si	8,12	As	0,13
Al	3,38	Pb	0,42
Na	1,46	P	0,03
Mo	1,3	Sr	0,01
K	0,74	Zr	0,006

bido a que tanto los contenidos de cobre y hierro son similares para ambos casos.

Determinación de la concentración crítica micelar (CCM).

La Figura 2 muestra los resultados de conductividad versus concentración de surfactante, para la determinación de la concentración crítica micelar del CTAB en las condiciones de lixiviación. De la literatura y trabajos previos en el uso de surfactantes, se ha determinado que la CCM es un parámetro muy importante y referencial para evaluar el efecto de los aditivos surfactantes.

En esta figura es posible apreciar una curva con dos pendientes que son atribuidas a dos rectas, que a su vez representan el comportamiento antes y después de la formación de las micelas en solución acuosa. La recta que representa el comportamiento antes de la CCM posee una pendiente de 77,5; mayor a la pendiente de la recta luego de la formación de micelas que es 20,9.

Al igualar ambas ecuaciones de la recta, se obtiene el valor donde se produce el cambio de pendiente, que corresponde al valor deseado. De esto resulta que el valor de la concentración crítica micelar es 1,027 mM.

Ensayos de Lixiviación.

El objetivo de la realización de estas pruebas fue determinar las mejores condiciones de lixiviación para luego realizar pruebas de lixiviación con el surfactante y así determinar el efecto de la adición de CTAB en la recuperación de cobre.

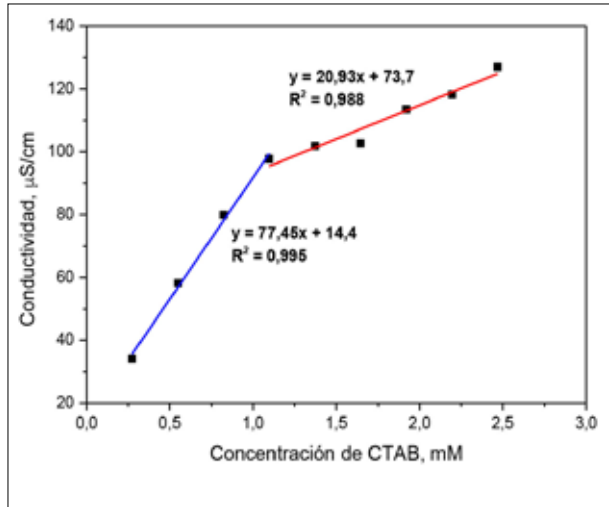


Figura 2. Determinación de la CCM.

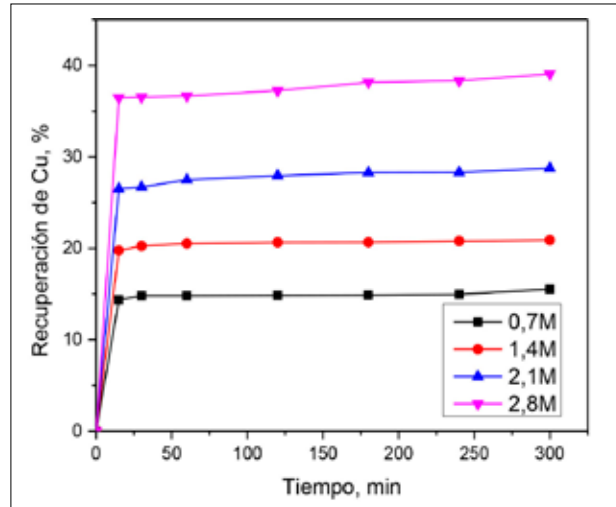


Figura 3. Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno en la recuperación de cobre.

Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante; en la Figura 3 se presentan las recuperaciones de cobre obtenidas a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno, manteniendo constantes: concentración de ácido sulfúrico en 1,5 M, granulometría natural del concentrado, temperatura ambiente y la razón S/L en 1/25, correspondiente a 10 gramos de concentrado de cobre en 250 ml de solución.

Se observa que la recuperación de cobre aumenta a medida que incrementa la concentración de peróxido. La recuperación de cobre a 0,7 M alcanza un 15,52%, a 1,4 M un 20,9%, a 2,1 M un 28,75% y finalmente a 2,8 M un 39,08%. El mayor incremento

en la recuperación se produce al aumentar la concentración desde los 2,1 M a los 2,8 M.

El peróxido de hidrógeno también tiene efecto en la evolución del potencial electroquímico y el contenido de ión férrico en el tiempo. Este comportamiento se observa en la tabla 5. Para todos los casos se puede observar que al inicio de la lixiviación se tiene el mayor valor de potencial, pero este comienza a descender a medida que transcurre la lixiviación, esto puede ser causado por el consumo del peróxido de hidrógeno que ocurre durante la lixiviación. Luego de 4 horas de lixiviación el potencial comienza a elevarse nuevamente, lo cual se debe al aumento en la concentración de ión férrico en la solución. Esto se debe a que el concentrado contiene una cantidad importante de Fe, que al disolverse genera Fe²⁺ y este al oxidarse produce Fe³⁺.

Tabla 5. Variación del potencial redox y concentración de Fe³⁺

Temperatura, (°C)	25	40	50	60	25	40	50	60
Tiempo, (min)	Potencial Redox, (mV)				Concentración de Fe ³⁺ , (g/l)			
0	683	691	699	709	0,00	0,00	0,00	0,00
15	-	-	-	-	1,10	1,34	1,58	1,60
30	-	-	-	-	1,33	1,57	1,67	1,74
60	675	685	693	282	1,48	1,70	1,72	1,92
120	668	680	689	342	1,63	1,85	1,88	2,20
180	665	680	685	402	1,77	1,93	1,98	2,40
240	662	678	685	462	1,83	2,00	2,20	2,60
300	665	681	687	522	1,86	2,09	2,35	2,66

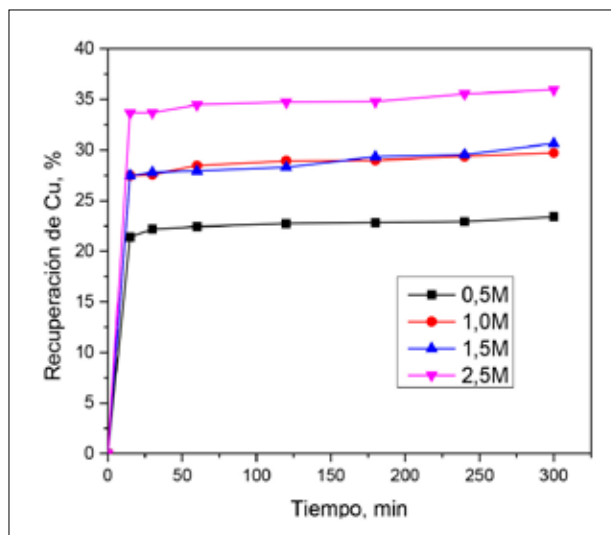


Figura 4. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la recuperación de cobre.

El comportamiento descrito anteriormente también se observó para las otras variables en estudio.

Variación de la concentración de ácido sulfúrico.

En la Figura 4 se presentan las recuperaciones de cobre obtenidas a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, manteniendo constantes: concentración de peróxido de hidrógeno en 2,1 M, granulometría natural del concentrado, temperatura ambiente y la razón S/L de 1/25.

La mayor recuperación de cobre se establece a la mayor concentración de ácido sulfúrico, a 2,5 M se alcanza una recuperación de un 36% de cobre. Para 0,5 M se obtiene una recuperación de un 23,4%, para 1,0 M un 29,7% y para 1,5 M un 30,7%, siendo estas dos últimas prácticamente iguales.

Variación del tamaño de partícula.

Con la ayuda de un set de tamices y ro-tap fue posible separar el tamaño de partículas del concentrado en estudio. Las condiciones de trabajo fueron: concentración de peróxido de hidrógeno de 2,1 M, concentración de ácido sulfúrico de 1,5 M, razón S/L de 1/25 y temperatura ambiente. En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos para la recuperación de cobre.

La disolución de cobre aumenta al disminuir el tamaño de partícula. Para tamaños desde 106 a

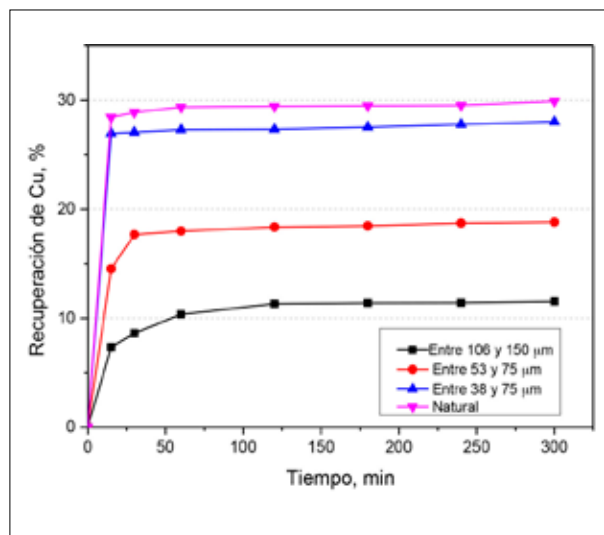


Figura 5. Efecto del tamaño de partícula en la recuperación de cobre

150 µm la recuperación de cobre alcanza sólo un 11,5%, la más baja obtenida dentro de todas las variables analizadas; desde 53 a 75 µm se obtiene una recuperación de 18,8%, entre 38 y 45 µm un 28% y finalmente para la granulometría natural del concentrado se logra un 29,9%. La última es la más alta debido al alto contenido de partículas finas, el 66% poseen un tamaño inferior a 38 µm. Por ello las recuperaciones son tan similares. Por esta razón se decide entonces trabajar posteriormente en presencia de CTAB con un tamaño de partícula menor a 38 µm.

Variación de la razón S/L.

Para la variación de la razón S/L se utilizaron diferentes masas de concentrado, manteniendo constante el volumen de solución correspondiente a 250 ml. Las masas utilizadas fueron: 5 g correspondiente a una razón 1/50, 10 g equivalente a la razón 1/25, 15 g correspondiente a la razón 1/17 y 20 g que equivale a 1/12. Se trabajó con granulometría natural; 2,1 M de H_2O_2 ; 1,5M de H_2SO_4 y a temperatura ambiente. En la Figura 6 se presentan los resultados de recuperación de cobre obtenidas a diferentes razones S/L.

La recuperación de cobre aumenta considerablemente al disminuir la cantidad de masa utilizada, para la razón 1/12 se logra una recuperación de 14,9%, para 1/17 se logra un 21,7%, para 1/25 un 29,5%, y finalmente para 1/50 se logra un máximo de 38,3%.

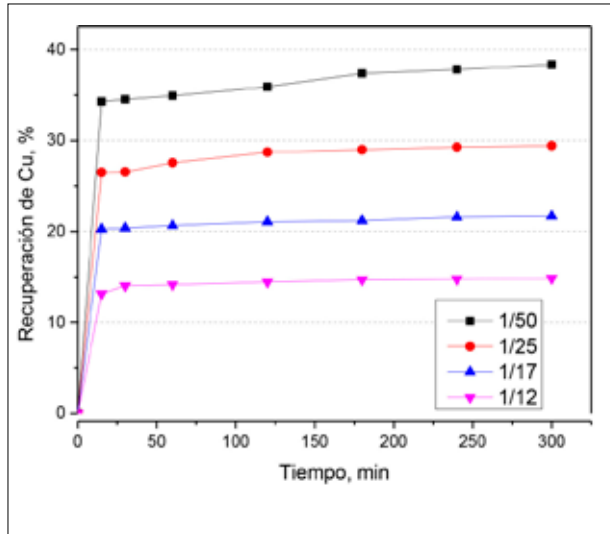


Figura 6. Efecto de la razón S/L en la recuperación de cobre.

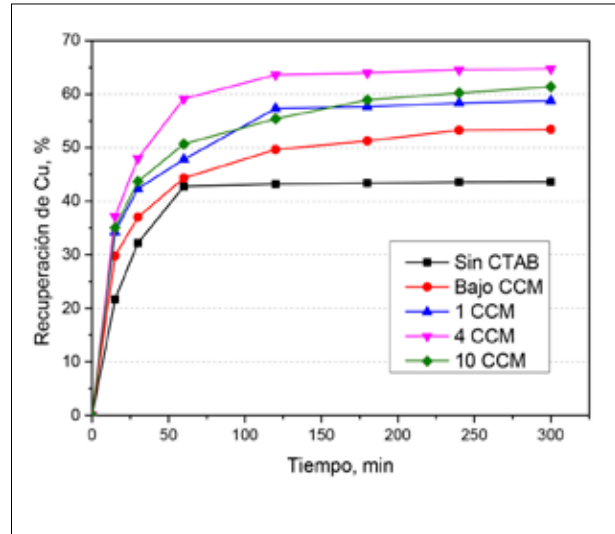


Figura 7. Efecto de la concentración de CTAB en la recuperación de cobre.

Variación de la concentración de CTAB.

Con las mejores condiciones para cada una de las variables anteriores correspondientes a: concentración de peróxido de hidrógeno de 2,8 M, concentración de ácido sulfúrico de 2,5 M, tamaño de partícula menor a 38 μm y razón S/L 1/50; se procedió a la realización de una serie de pruebas con y sin aditivo surfactante para visualizar el efecto del CTAB.

Para ello se utilizaron las concentraciones: 0,5 CCM correspondiente a 0,514 mM, igual a la CCM que es 1,027 mM, 4 veces la CCM que es 4,108 mM y 10 veces la CCM que equivalen a 10,27 mM. En la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos para la recuperación de cobre a las diferentes concentraciones de CTAB utilizadas.

Los resultados muestran un significativo aumento en la recuperación de cobre al agregar a la solución un surfactante catiónico como el CTAB. El que el surfactante en cuestión sea catiónico quiere decir que su parte polar es de polaridad positiva (N^+) y que libera un contraion negativo (Br^-). Esta polaridad positiva podría interactuar con las partículas de concentrado adsorbiéndose en la superficie produciendo un cambio en las características físicoquímicas lo que favorecería de alguna forma la disolución del cobre.

En la búsqueda de alguna explicación al efecto anterior, se encontró que el CTAB disminuye la

tensión superficial de la solución lixiviante lo que permitiría aumentar la hidrofiliicidad de las especies sulfuradas de cobre presentes en el concentrado, aumentando la mojabilidad. Los resultados de la tensión superficial se muestran a continuación en la tabla 6.

De la tabla se observa que el CTAB disminuye significativamente la tensión superficial de la solución lixiviante pasando de 57,9 (mN/m) a 33,7 (mN/m); y a medida que se aumenta el contenido de CTAB esta sigue disminuyendo, aunque no con la misma magnitud, pero esta disminución tiene un límite y este se encuentra al pasar desde 4 a 10 veces el valor de la CCM. Al disminuir la tensión superficial de la solución se puede inferir que se mejora el contacto partícula-solución y por lo tanto aumenta la mojabilidad, lo que hace aumentar la disolución de cobre.

Estos fenómenos nos permiten entender los valores de recuperaciones obtenidos. Sin CTAB se alcan-

Tabla 6. Tensión superficial de la solución lixiviante.

Muestra	γ (mN/m)
Sin CTAB	57,9
Bajo la CCM	33,7
Igual a CCM	32,7
4 veces la CCM	31,1
10 veces la CCM	32,2

za una recuperación de 43,6%, pero se incrementa considerablemente al agregar una pequeña cantidad por debajo de la CCM donde se obtiene un 53,4%; al utilizar la CCM se obtiene un 58,3%; al utilizar una cantidad equivalente a 4 veces la CCM se llega a un máximo de 64,7%, que coincide con la menor tensión superficial medida. Finalmente, al seguir aumentando la cantidad utilizada hasta 10 veces la CCM la recuperación disminuye hasta un 61,4%, valor que permanece sobre el obtenido a la concentración de CTAB igual a la CCM. Por lo tanto, la adición de CTAB aumenta significativamente la recuperación de cobre.

Conclusiones

- El concentrado de cobre utilizado es calcopirítico, de alta ley de cobre y de granulometría fina.
- La recuperación de cobre aumenta considerablemente al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno que actúa como agente oxidante, la recuperación de cobre luego de 5 horas de lixiviación alcanza un 39% a 2,8 M. Esta variable resulta la más importante si se desea aumentar la recuperación.
- La recuperación de cobre aumenta al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, alcanzando un máximo de un 36% a 2,5 M.

- La recuperación de cobre aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

- La recuperación de cobre aumenta al disminuir la razón S/L, alcanzando un máximo de un 38% con una razón de 1/50.

- Las mejores condiciones para la lixiviación del concentrado en medio ácido con peróxido de hidrógeno fueron: concentración de peróxido de hidrógeno de 2,8 M, concentración de ácido sulfúrico de 2,5 M, tamaño de partícula menor a 38 μm y razón S/L de 1/50, alcanzando una recuperación de un 44%.

- La adición de CTAB aumenta considerablemente la recuperación de cobre, alcanzando un óptimo de un 65% a una concentración de CTAB de 4,108 mM, por sobre este valor la recuperación de cobre disminuye.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Universidad de Santiago de Chile a través de la Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (DICYT), por el patrocinio otorgado a través del proyecto 05-1414ND.

Referencias

Adebayo A, Ipinmoroti K, Ajayi O. 2003. Dissolution kinetics of chalcopyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium. *Chem Biochem Eng Q* 17: 213-218.

Antonijevic M, Dimitrijevic M, Jankovic Z. 1997. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 46: 71-83.

Antonijevic M, Jankovic Z, Dimitrijevic M. 2004. Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 71: 329-334.

Balaz P, Ebert I. 1991. Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite. *Hydrometallurgy* 27: 141-150.

Córdoba E, Muñoz J, Blásquez M, González F, Ballester A. 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion part I: general aspects. *Hydrometallurgy* 93: 81-87.

Eary L, Cathles L. 1983. A kinetic model of UO₂ dissolution in acid, H₂O₂ solutions that includes uranium peroxide hydrate precipitation. *Metallurgical and Materials Transactions B* 14B: 325-334.

Eghbalnia M, Dixon DG. 2011. Electrochemical study of leached chalcopyrite using solid paraffin-based carbon paste electrode. *Hydrometallurgy* 110: 1-12.

Fuentes-Aceituno JC, Lapidus-Lavine GT, González-Martínez I. 2008. Electrochemical characterization of the solid products formed in the electro-

assisted reduction of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* Eds. CA Young, PR Taylor, CG Anderson, Y Choi. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado, USA.

Padilla R, Rodríguez M, Ruiz MC. 2003. Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulfur. *Metallurgical and Materials Transactions B* 34B: 15-23.

