

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**Profesor Patrocinante**

Dr. Eduardo Balladares

**ESTADO DEL ARTE ACERCA DEL USO DE MICROONDAS EN LIXIVIACIÓN  
DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE CON ESPECIAL ÉNFASIS EN  
MINERALES CALCOPIRÍTICOS**

**SEBASTIÁN IGNACIO ARRIAGADA ARROYO**

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Julio 2017

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco enormemente la oportunidad que me ha presentado la vida de poder ingresar a la Universidad de Concepción a estudiar la carrera de Ingeniería Civil Metalúrgica y poder finalizarla, ya que al ser oriundo de esta ciudad estudiar en esta gran universidad es lo que se quiere desde el momento que se tiene noción de lo que es una carrera universitaria.

Durante estos años de estudio he conocido a mucha gente, de las cuales cada una aportó en cada paso para llevar a su fin esta carrera. También agradezco a mi familia, que me ha dado la oportunidad de poder estudiar siempre sin ningún tipo de problemas, sabiendo que han estado en las buenas y en las malas.

A mis padres Sandra y Remigio por el cariño entregado y la confianza de que algún día terminaría esta carrera. A mis compañeros de carrera, los cuales llegué a conocer desde el segundo año y siempre han estado para cualquier tipo de ayuda. A mis amigos de la infancia, que siempre que nos encontrábamos preguntaban cómo iban los estudios y cuando se terminaba para celebrar. A los amigos que he hecho al largo de estos años, fuera y dentro de la Universidad, que me han ayudado a llevar de mejor manera este proceso. A mis profesores y todo el personal del DIMET que durante estos años de carrera, siempre han estado para cualquier consulta o duda que tuviera con la mejor disposición.

En fin, gracias a todos por estar ahí.

## **DEDICATORIA**

De manera especial quiero dedicar el fin de mis estudios de pre grado a mis padres, Sandra y Remigio, que lo han dado todo durante su vida para hacer feliz a nosotros sus hijos. Muchas gracias.



## SUMARIO

La siguiente memoria de título tiene por objetivo exponer el estado en que se encuentra el uso de microondas en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre a nivel mundial, con un enfoque especial en concentrados de calcopirita. Se exponen varios estudios en donde se utilizó la energía de microondas para lixiviar concentrados calcopiríticos de diferentes partes del mundo, con un posterior análisis comparativo en donde se utilizaron concentrados provenientes de minerales de extracción nacional, para ver las posibilidades que tienen estos concentrados de ser tratados mediante microondas durante el proceso de lixiviación.

En este trabajo de memoria de título, se utilizaron dos concentrados con diferentes concentraciones de especies mineralógicas, ambos con base calcopirítica, los cuales fueron inicialmente caracterizados mineralógicamente mediante Qemscan® y análisis químico convencional. Mediante el uso de Qemscan® sumado al análisis químico de los concentrados se puede llegar a un análisis teórico acerca de si es factible llevar a cabo un tratamiento por microondas de los concentrados haciendo una comparación con los estudios que ya se han llevado a cabo a lo largo del tiempo alrededor del mundo con concentrados similares a los disponibles. Para poder llevar a cabo este análisis se buscó de forma intensiva estudios y patentes en donde se hayan utilizado las microondas sobre concentrados de calcopirita.

El resultado que se obtuvo al llevar a cabo el análisis sobre los concentrados nacionales, fue que el uso de microondas mejora la recuperación de cobre proveniente de minerales sulfurados, en este caso desde concentrados calcopiríticos. Esta mejora se logra gracias a los efectos que provocan las microondas en los concentrados mediante efectos térmicos que sólo pueden ejercer las microondas sobre los minerales.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción	1
1.1. Planteamiento del problema	2
1.2. Mirada futura	2
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivo general	3
2.2. Objetivos específicos	3
<b>3. ANTECEDENTES TEÓRICOS</b>	<b>4</b>
3.1. Mecanismo del calentamiento térmico mediante microondas	4
3.2. Características del calentamiento térmico mediante microondas	9
3.2.1. Calentamiento volumétrico	9
3.2.2. Calentamiento selectivo	9
3.2.3. Efectos no térmicos	10
<b>4. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>11</b>
4.1. Introducción	11
4.2. Lixiviación convencional	14
4.3. Pre tratamiento con microondas de concentrados calcopiríticos con posterior lixiviación	15
4.4. Pre tratamiento con microondas de minerales sulfurados de cobre de baja ley con posterior lixiviación	39
4.5. Resumen estado del arte	44
4.6. Patentes asociadas al uso de microondas en lixiviación de calcopirita	45

<b>5. FACTIBILIDAD DEL USO DE MICROONDAS SOBRE UN CONCENTRADO CALCOPIRÍTICO NACIONAL</b>	<b>48</b>
5.1. Caracterización de los concentrados	48
5.2. Factibilidad del uso de microondas en los concentrados	54
<b>6. DISCUSIÓN</b>	<b>59</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b>	<b>61</b>
<b>8. RECOMENDACIONES</b>	<b>62</b>
<b>9. REFERENCIAS</b>	<b>63</b>
<b>10. ANEXOS</b>	<b>72</b>
10.1. Esquema de polarización dipolar	72
10.2. Precipitación de goethita	73
10.3. Esquema típico sistema de microondas multimodo	74
10.4. Fotografía electromagnética cavidad monomodo	75
10.5. Sulfuro de cobre de baja ley pre tratado con microondas	76
10.6. Mineraloquímica concentrados	77
10.7. Verificación contenido de Cu, Fe y S	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1: Resultados y mecanismos de la lixiviación cinética de calcopirita _____	20
Tabla 4.2: Composición química inicial media de cristales de calcopirita _____	29
Tabla 5.1: Análisis elemental vía Qemscan®, concentrados 1 y 2 _____	48
Tabla 5.2: Análisis según especies vía Qemscan®, concentrados 1 y 2 _____	49
Tabla 5.3: Detalle composición química de la calcopirita _____	49
Tabla 5.4: Formula química propuesta a especie presente en concentrado _____	50
Tabla 5.5: Composición química propuesta de concentrados _____	51
Tabla 5.6: Composición concentrados _____	52
Tabla 5.7: Propiedades dieléctricas de la solución de lixiviación de sulfato férrico a diferentes temperaturas _____	59
Tabla 10.1: Química de las especies presentes en concentrados _____	77
Tabla 10.2: Ejemplo de cálculo Cu, Fe y S para el concentrado 1 _____	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Realineación de los dipolos en un campo electromagnético _____	5
Figura 3.2: Interacción de las microondas con los materiales _____	6
Figura 4.1: Producción de cobre total por vía hidrometalúrgica desde el año 1988 hasta el año 2008 _____	13
Figura 4.2. Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de recuperación de cobre comparando las curvas de lixiviación más efectivas para calcopirita usando varios agentes lixiviantes _____	17
Figura 4.3: Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de recuperación de cobre en diferentes condiciones de lixiviación _____	21
Figura 4.4: Tiempo de acción de microondas vs. Porcentaje de eficiencia de Cu para dos condiciones de lixiviación _____	22
Figura 4.5: Influencia del tiempo de lixiviación vs. Eficiencia de cobre a varios periodos de acción de microondas _____	22
Figura 4.6: Cantidad de agua de lixiviación vs. Porcentaje de eficiencia de cobre _____	23
Figura 4.7: Cantidad de cloruro férrico en la carga vs. Porcentaje de eficiencia de cobre _____	23
Figura 4.8: Cantidad de agua en carga vs. Porcentaje eficiencia de cobre _____	24
Figura 4.9: Concentración de HCl en carga vs. Porcentaje de eficiencia de cobre _____	25
Figura 4.10 Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de eficiencia de cobre para lixiviación de pulpa de calcopirita en el campo de microondas comparado con el pre tratamiento de calcopirita mezclado con cloruro férrico lixiviado con agua _____	25



Figura 4.11: Tiempo de lixiviación vs. Recuperación de cobre para calcopirita tratada con microondas con nivel de potencia 2,6 kW y no tratada, en solución de sulfato férrico a 89 °C _____	27
Figura 4.12: Tiempo de lixiviación vs. Recuperación de cobre para calcopirita tratada con microondas con nivel de potencia 2,6 kW y no tratada en solución de sulfato férrico a 90 °C _____	28
Figura 4.13: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído durante la lixiviación por microondas de calcopirita con y sin agitación; (0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula < 38 $\mu\text{m}$ ; 91 °C; 3 h) _____	30
Figura 4.14: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído por efecto de la temperatura en la lixiviación por microondas de calcopirita; (0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula < 38 $\mu\text{m}$ ; 91 °C; 3 h) _____	31
Figura 4.15: Tiempo de lixiviación vs. Cu extraído por efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de calcopirita en sulfato férrico; (0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 91 °C; 3 h) _____	32
Figura 4.16: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído comparando entre la lixiviación por microondas y lixiviación convencional de calcopirita a varias temperaturas; (0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula < 38 $\mu\text{m}$ ; 3 h) _____	33
Figura 4.17: Arreglo experimental de cavidad monomodo usado en los experimentos _____	35
Figura 4.18: Tiempo de lixiviación vs. Fracción de cobre reaccionado en lixiviación convencional de calcopirita 0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ con 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ a diferentes temperaturas _____	36
Figura 4.19: Tiempo de lixiviación vs. Cobre reaccionado efecto del tamaño del reactor desde calcopirita cuando se lixivía con microondas en una cavidad monomodo; (0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula < 38 $\mu\text{m}$ ; 91 °C; 3 h) _____	37

Figura 4.20: Influencia del pre tratamiento con microondas pulsado sobre el rendimiento de la lixiviación de sulfuros de cobre con sulfato férrico para tamaño de mineral +9,2-12,5 mm, como función del tiempo. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100 $\mu$ s; potencia de microondas=5,6 kW; tiempo irradiación=30 s _____	41
Figura 4.21: Influencia del pre tratamiento con microondas pulsado sobre el rendimiento de la lixiviación de sulfuros de cobre con sulfato férrico para tamaño de mineral +13-19 mm, como función del tiempo. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100 $\mu$ s; potencia de microondas =5,6 kW; tiempo irradiación=30 s _____	41
Figura 5.1: Diagrama de Pourbaix sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25 °C _____	50
Figura 5.2: Contenido de cobre, hierro y azufre calculado versus experimental reportado en análisis (concentrado 1) _____	53
Figura 5.3: Diagrama de proceso para los concentrados 1 y 2 usando microondas _____	58
Figura 10.1: Esquema de polarización dipolar; (a) Polarización de electrones (b) Polarización atómica (c) Polarización por orientación (d) Polarización de carga espacial _____	72
Figura 10.2: Precipitación hidrolítica de geothita desde la lixiviación para diferentes tiempo de lixiviación _____	73
Figura 10.3: Esquema típico de un sistema de calentamiento por microondas multimodo, que consiste en un magnetrón a 2,45 GHz con una potencia ajustable entre 0-2 kW, utilizado en metalurgia extractiva. Tener en cuenta que algunos componentes tales como el agitador y el dispositivo de medición de temperatura están ausentes _____	74
Figura 10.4: Mapas de densidad de potencia tomados a los largo del eje horizontal y vertical de la cavidad monomodo a una temperatura de 86 °C, para diferentes tamaño de reactor _____	75

Figura 10.5: Influencia del pre tratamiento con microondas de partículas de un mineral de sulfuro de cobre finamente diseminado. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100  $\mu$ s; potencia de microondas= 80% de 5,6 kW; tiempo irradiación=30 s; energía absorbida por el mineral=0,23 kJ/g. \_\_\_\_\_ 76



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Introducción

La energía de microondas se ha estado utilizando ampliamente desde hace varias décadas especialmente en aplicaciones domésticas. El uso de la energía de microondas en el procesamiento de minerales es un nuevo desarrollo que presenta numerosas ventajas que resultan del rápido calentamiento que generan las microondas al interactuar con los minerales. Este rápido aumento de la temperatura en la mayoría de los minerales se debe a la penetración de las microondas dentro de los minerales con una seguida y casi inmediata vibración de las moléculas que componen los cristales de éstos, provocando una transformación de la energía cinética, proveniente de las vibraciones atómicas, a energía calórica <sup>[1]</sup>.

Esta diferencia en como la energía entra al mineral puede resultar en muchas potenciales ventajas en el uso de microondas para el procesamiento de minerales, tales como calentamiento uniforme de minerales complejos, calentamiento eficaz de minerales con baja conductividad eléctrica <sup>[2]</sup> y calentamiento selectivo de minerales distintos <sup>[1]</sup>. Además, el equipo que contiene al mineral no necesita calentarse en primera instancia, lo que resulta en un funcionamiento en mejores condiciones para los operadores del equipo <sup>[2]</sup>.

Las microondas se utilizaron por primera vez en la Segunda Guerra Mundial en los sistemas de radares, mientras que su utilidad en el calentamiento de minerales fue descubierto en 1946 <sup>[3]</sup>. Sin embargo, la probabilidad del uso de radiofrecuencia en el calentamiento de minerales fue previsto en 1943, cuando ingenieros trabajaban en transmisiones de onda corta contraídas y descubrieron que eran capaces de usar estas frecuencias en los minerales <sup>[3]</sup>. Para aplicaciones comerciales el primer horno de microondas fue desarrollado en 1947, producido por Raytheon Company en E.U.A. <sup>[4]</sup>.

## **1.1. Planteamiento del problema**

La hidrometalurgia ha experimentado en las últimas décadas un gran desarrollo y ha ampliado enormemente su rango de aplicación. Este reciente desarrollo de la hidrometalurgia se debe en parte a la demanda siempre creciente de metales junto con el agotamiento de los yacimientos que hacen necesario usar nuevas fuentes de metal, fundamentalmente menas pobres y complejas, las cuales, por razones técnicas y/o económicas se desearían tratar por vía hidrometalúrgica, aunque actualmente son tratadas por métodos pirometalúrgicos.

El principal inconveniente en la utilización de la energía de microondas en el procesamiento de minerales es la dificultad en el logro de repetitividad de las mediciones, ya que los resultados pueden verse afectados por varios factores, tales como el contenido de humedad, cambios en las propiedades dieléctricas durante el procesamiento, interferencia electromagnética con la temperatura, tamaño y geometría de la muestra o la colocación de la muestra dentro del sistema de microondas <sup>[3]</sup>. Sin embargo, la gran cantidad de ventajas que la energía de microondas proporciona podría resultar en la sustitución de muchas aplicaciones industriales convencionales por otros métodos más sofisticados basados en la energía de microondas como recurso primario para el procesamiento hidrometalúrgico.

## **1.2. Mirada futura**

La energía de microondas provee un método por el cual el proceso hidrometalúrgico se haría más amigable con el medio ambiente, acomodándose de mejor manera a los requerimientos medioambientales que año tras año son más rigurosos. Además, utilizándose en un pre tratamiento de minerales, disminuiría el gasto de energía asociado a los procesos de molienda y ayudaría a la penetración de los agentes lixiviantes hacia los minerales valiosos. Otra forma en que ayuda enormemente la energía de microondas en el proceso de lixiviación es aumentando la cinética de las reacciones y disminuyendo los tiempos de lixiviación.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo general**

Elaborar un informe sobre el estado del arte acerca del uso de microondas en metalurgia extractiva de minerales sulfurados de cobre, especialmente relativo al proceso de lixiviación de minerales, identificando posibles oportunidades de aplicación a recursos nacionales.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Estudiar los mecanismos y características del calentamiento térmico mediante el uso de microondas en los materiales.
- Exponer una lista de procesos metalúrgicos que se benefician con el uso de la energía de microondas.
- Estudiar el uso de microondas en la lixiviación de concentrados de calcopirita para diferentes variables.
- Presentar un par de patentes en las cuales se ha utilizado la energía de microondas en metalurgia extractiva como base de cada invento.

### **3. ANTECEDENTES TEÓRICOS**

#### **3.1. Mecanismo del calentamiento térmico mediante microondas**

La energía de microondas es una forma de energía electromagnética no ionizante caracterizada por la interacción de los campos magnético y eléctrico, que son perpendiculares entre sí, y que viaja en ondas de alta frecuencia <sup>[5]</sup>. Las longitudes de onda están entre  $10^{-3}$  a  $10^0$  m de longitud con las frecuencias de 300 MHz y 300 GHz, respectivamente. Dentro de este rango las microondas tienen una amplia utilidad en la comunicación, especialmente en radares, celulares móviles, aplicaciones de televisión y en satélites <sup>[1]</sup>. Las frecuencias más usadas para propósitos térmicos son 915 MHz y 2,45 GHz que corresponden a las longitudes de onda de 33,5 y 12,2 cm, respectivamente. Estas frecuencias fueron elegidas por un acuerdo internacional, con el fin de reducir al máximo la interferencia con las microondas de las señales de comunicación <sup>[6]</sup>.

El calentamiento por microondas es un proceso dentro de una familia de técnicas de electro-calor, tales como la inducción, las frecuencias de radio, la resistencia directa y la calefacción por infrarrojo, las cuales utilizan partes específicas del espectro de la energía electromagnética <sup>[7]</sup>. El calentamiento por microondas de materiales dieléctricos reside en la capacidad del campo eléctrico para polarizar la carga del material en los casos en donde la polarización no puede seguir el rápido cambio de dirección del campo eléctrico. Los principales tipos de polarización dieléctrica son <sup>[8]</sup>:

- Polarización de electrones, debido al cambio de posición de los electrones alrededor del núcleo.
- Polarización atómica, causada por los cambios de posición del núcleo debido a la distribución no uniforme de la carga dentro de la molécula.
- Polarización por orientación, causada por la reorientación de los dipolos permanentes debido a las influencias del campo eléctrico.
- Polarización de carga espacial, que se observa cuando el material contiene electrones libres cuya distribución está limitada por la superficie del material.

La polarización por orientación (dipolo), es el mecanismo más importante de la frecuencia de microondas, debido a que la energía requerida por el electrón y la polarización atómica es mucho mayor y puede ser producida por la frecuencia de microondas <sup>[9]</sup>. La Figura 3.1 muestra como las moléculas polares se intentan reorientar en un campo de microondas entre ellas conforme el campo cambia rápidamente.

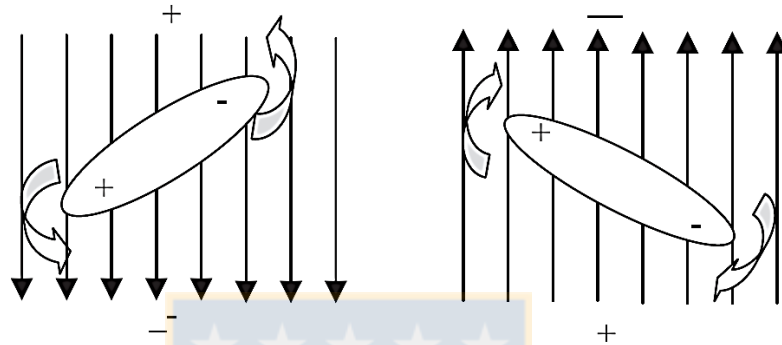


Figura 3.1: Realineación de los dipolos en un campo electromagnético <sup>[10]</sup>. En el Anexo 10.1 se muestra la reorientación en cada caso.

Cuando se aplica irradiación de microondas a un material, los componentes eléctricos y magnéticos están cambiando rápidamente (aproximadamente  $2,4 \times 10^9$  cambios por segundo a una frecuencia de 2,45GHz) y las moléculas no pueden responder rápidamente al cambio de dirección, debido a la fricción, haciendo que estas se calienten rápidamente <sup>[11]</sup>.

La conducción iónica es otro importante mecanismo de calentamiento por microondas. Cuando se aplica un campo de microondas a una solución que contiene iones, estos se mueven debido a su carga inherente. Como resultado, los iones chocan y las colisiones causan la conversión de la energía cinética a energía térmica. A medida que la concentración de iones aumenta en la solución, se esperan más colisiones, causando un calentamiento rápido de la solución <sup>[12]</sup>. Dependiendo de la respuesta al calentamiento por microondas, los materiales se pueden clasificar en tres grupos <sup>[2]</sup>:



- Transparentes o materiales de baja pérdida, en los cuales las microondas atraviesan sin pérdidas.
- Conductores, que reflejan las microondas sin penetración de éstas.
- De absorción o materiales de alta pérdida, que absorben las microondas y disipan el calor dentro, en función del valor de un factor de pérdida dieléctrica.

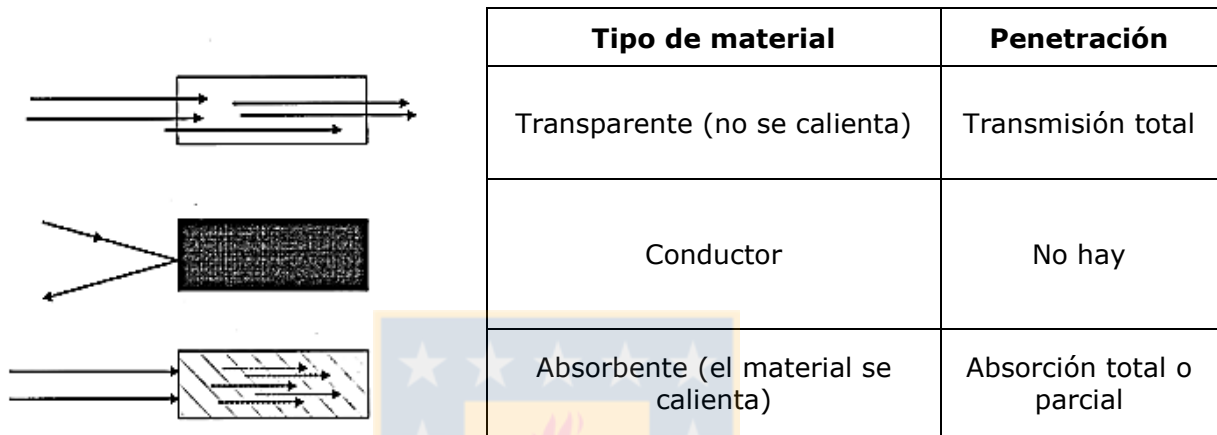


Figura 3.2: Interacción de las microondas con los materiales <sup>[13]</sup>.

La Figura 3.2 muestra como las microondas interactúan con los materiales dependiendo sus propiedades al ser sometidos a un campo de microondas. Existe una cuarta categoría de materiales, cuando un material contiene dos o más fases con diferentes propiedades dieléctricas. En este caso, las microondas pueden calentar selectivamente la fase de alta pérdida que pasa a través de la fase de baja pérdida y sin absorción significativa <sup>[2]</sup>.

La constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) y el factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) son utilizados para expresar la respuesta dieléctrica de materiales en donde es aplicado un campo de microondas. La constante dieléctrica mide la capacidad del material para almacenar energía de microondas, en otras palabras, es la capacidad del material para disipar la energía almacenada en calor <sup>[1,8]</sup>. El factor de pérdida dieléctrica mide la cantidad de energía que se pierde del campo eléctrico, está relacionado con la forma en que la energía del campo es absorbida y convertida en calor en un material cuando pasa a través de él. Las dos cantidades se expresan en términos del complejo dieléctrico constante ( $\epsilon^*$ ):

$$e^* = e' - ie'' \quad (1)$$

Por lo tanto, un material con bajo factor de pérdida absorberá poca energía y por lo tanto se calentará poco debido a su transparencia a la energía electromagnética.

La profundidad de penetración ( $D_p$ ) es la distancia desde la superficie del material donde el campo eléctrico ( $e$ ) absorbido por el material cae a ( $e^{-1}$ ) del campo eléctrico en la superficie (36,8 %). La profundidad de penetración es inversamente proporcional a la frecuencia ya que un mayor calentamiento se consigue a altas frecuencias. Por ejemplo, el mayor calentamiento del agua se presenta a los 20 GHz, donde el factor de pérdida dieléctrica está en su máximo valor. Sin embargo, la profundidad de penetración a tales frecuencias es tan baja que sólo una fina capa del material se calentará (capa externa) <sup>[1,9]</sup>. La profundidad de penetración  $D_p$  está dado por:

$$D_p = \frac{c}{2\pi f \sqrt{2e'} \left( \sqrt{1 + \left(\frac{e''}{e'}\right)^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Dónde:  $f$  es la frecuencia (Hz);  $C$  es la velocidad de la luz (m/s);  $e'$  es la constante dieléctrica;  $e''$  es el factor de pérdida dieléctrica;  $\frac{e''}{e'}$  es la tangente de pérdida (Indica lo bien que un material puede ser penetrado por un campo eléctrico y como se disipa la energía en calor).

En hornos convencionales el calor se transfiere al material mediante radiación electromagnética térmica. La profundidad de penetración para la radiación infrarroja ( $f=10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) es muy pequeña ( $D_p \ll 10^{-4} \text{ m}$ ) en la mayoría de los sólidos, lo que significará que una capa muy delgada del material se calentará y el resto del material se calentará dependiendo de sus propiedades de transferencia de calor. Obviamente esto puede dar lugar a significativos gradientes de temperatura.

En la frecuencia de microondas el rango de  $D_p$  varía desde metros a milímetros dependiendo de la frecuencia, temperatura, composición química y de su microestructura <sup>[15]</sup>. La reducción al mínimo del gradiente de temperatura a través del

material como resultado del calentamiento por microondas puede, por lo tanto, producir un calentamiento más uniforme. La profundidad de penetración de la energía de microondas a varias frecuencias en la pirita ha sido recientemente investigada <sup>[16]</sup> y se demostró que la profundidad de penetración posible está en el orden de varios centímetros, pero que esta distancia es altamente dependiente de la frecuencia de las microondas. Las pruebas se llevaron a cabo en las siguientes frecuencias; 615 MHz, 1,4 GHz y 2,21 GHz, y la profundidad de penetración se calculó que se redujo desde 14 cm a 615 MHz hasta 4 cm a 2,21 GHz. Esto sugiere que si las piezas de un material a tratar son grandes, habrá que utilizar una energía de frecuencia más baja.

La densidad de potencia media  $P$  (absorción volumétrica de energía de microondas  $W/m^3$ ) producida en un material cuando se expone a energía de microondas se define como sigue <sup>[8]</sup>:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 e''_{\text{eff}} E^2 \quad (3)$$

Dónde:  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre (F/m);  $e''_{\text{eff}}$  es el factor de pérdida relativa efectiva;  $E$  es la intensidad del campo eléctrico dentro del material (V/m).

Si el material presenta pérdidas magnéticas, el efecto del campo magnético debe ser considerado, especialmente para materiales que presentan alta susceptibilidad magnética. La ecuación correspondiente se puede volver a escribir como <sup>[8]</sup>:

$$P = 2\pi f \epsilon_0 e''_{\text{eff}} E^2 + 2\pi f \mu_0 \mu''_{\text{eff}} H^2 \quad (4)$$

Dónde:  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio libre (H/m);  $\mu''_{\text{eff}}$  es el factor de pérdida magnética efectiva;  $H$  es la intensidad del campo magnético (A/m).

## **3.2. Características del calentamiento térmico mediante microondas**

### **3.2.1. Calentamiento volumétrico [17]**

En el calentamiento por microondas la energía de microondas se suministra a los minerales a través de la interacción molecular de éstos con el campo electromagnético. Hay una conversión directa de energía, desde la energía electromagnética a energía térmica, contrario al proceso térmico convencional en el cual la transferencia de calor da lugar a la conducción dentro de los materiales. Esto sucede porque las microondas pueden penetrar los minerales y depositar su energía generando calor en todo el volumen del mineral. La transferencia de energía no se basa en la difusión del calor desde la superficie por lo que es posible lograr un calentamiento rápido y uniforme en materiales masivos. Existe potencial en el calentamiento volumétrico reduciendo el tiempo de procesamiento y mejorando la calidad del producto.

### **3.2.2. Calentamiento selectivo [17]**

Además del calentamiento volumétrico, la transferencia de energía a nivel molecular mediante el procesamiento por microondas tiene ventajas adicionales, tales como el calentamiento selectivo del mineral. Cuando un mineral está conformado de distintos minerales que tienen diferentes propiedades dieléctricas, las microondas pueden acoplarse al componente de mayor pérdida. Esta característica se puede utilizar para un sin número de propósitos en el procesamiento de minerales, incluyendo la molienda asistida por microondas, lixiviación selectiva, la creación de nuevas microestructuras o la iniciación de nuevas reacciones químicas que no son posibles de llevar a cabo mediante un proceso convencional.

### 3.2.3. Efectos no térmicos

Los efectos no térmicos (también conocidos como efectos microondas) fueron propuestos para explicar las observaciones inusuales en la química de microondas. Como su nombre lo indica, los efectos supuestos no requieren de la conversión de la energía de microondas en energía térmica. En lugar de ello la energía de microondas se acopla directamente como energía dentro de la molécula. La existencia de un efecto no térmico de las microondas supone que se originan descensos en la energía de activación de las reacciones (energía de Gibbs) ya sea a través del almacenamiento de energía de microondas por la energía de vibración de las moléculas, es decir, efecto de la entalpía o por alineación de las moléculas, o sea, efecto de la entropía <sup>[18]</sup>. Sin embargo, también se ha afirmado que el efecto de las microondas puede ser puramente térmico debido a los gradientes de temperatura en la interfaz de reacción que conducen a velocidades de reacción más altas. Los efectos no térmicos en los líquidos se han encontrado que son casi inexistentes, ya que el tiempo para la redistribución de energía entre las moléculas en líquidos es mucho menor que el periodo de oscilación de las microondas <sup>[19,20]</sup>. Por el contrario, los efectos no térmicos de algunos sólidos siguen siendo parte del continuo debate. Es probable que las microondas causen formación de plasma y mejoren la difusión en los sólidos mediante la concentración de los campos eléctricos en las interfases de las partículas, según lo sugerido por muchos en procesos de sinterización en estado sólido <sup>[21-24]</sup>.

## 4. ESTADO DEL ARTE

### 4.1. Introducción

La energía de microondas se ha extendido a diversos campos de la metalurgia, especialmente a la pirometalurgia ferrosa e hidrometalurgia no ferrosa. Las ventajas distintivas de calentamiento por microondas se han descrito anteriormente (tal como calentamiento selectivo y volumétrico) que conducen a rápidas velocidades de reacción química (extracción de los metales), con mucha menos contaminación al medioambiente que los procesos convencionales.

La aplicación de la energía de microondas impacta en la termodinámica y la cinética (por ejemplo, disminución en la energía de activación y aumento en las velocidades de transferencia de masa) de las reacciones químicas involucradas en los procesos metalúrgicos, que se cree es inducido por los gradientes producidos por las microondas entre el campo eléctrico y el campo magnético <sup>[25]</sup>.

La energía de microondas se aplica en la extracción de varios metales, incluyendo metales pesados (Fe, Ni, Co, Cu, Pb y Zn), metales ligeros (Al y Mg), metales raros (Ti, Mo, W y Re) y metales preciosos (Au, Ag y Pt). Las aplicaciones más estudiadas del uso de microondas en la metalurgia son las expuestas a continuación <sup>[26]</sup>:

- Molienda de minerales asistida por microondas.
- Reducción carbotérmica de óxidos metálicos asistida por microondas.
- Secado y deshidratación asistida por microondas.
- Tostación y fundición de concentrados sulfurados asistida por microondas.
- Pre tratamiento de concentrado de oro refractario asistido por microondas.
- Regeneración de carbón agotado asistida por microondas.
- Gestión de residuos asistida por microondas.
- Lixiviación de minerales asistida por microondas (lixiviación de minerales de cobre, oro, níquel, cobalto, manganeso, zinc, platino).

Tanto minerales sulfurados como oxidados de cobre, son las principales fuentes de extracción de cobre metálico. El cobre desde minerales sulfurados se extrae generalmente mediante procesos pirometalúrgicos, los cuales consumen enormes cantidades de energía y a la vez producen gran cantidad de contaminación atmosférica, principalmente debido a la emisión de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) durante la fusión. Recientemente ha habido un creciente interés en la extracción de cobre a partir de minerales sulfurados a través de un enfoque hidrometalúrgico junto a la energía de microondas para reducir al mínimo las emisiones de  $\text{SO}_2$ . Por otro lado, la producción de cobre desde minerales oxidados, incluyendo los óxidos de cobre y minerales de carbonato, representan el 10% de las reservas totales de cobre en el mundo <sup>[27]</sup>. La recuperación de cobre desde óxidos y minerales de carbonato se logra casi exclusivamente por procesos hidrometalúrgicos de lixiviación en pilas y regado con ácido sulfúrico. El cobre metálico se recupera entonces de una solución de electrolito de sulfato de cobre que se obtiene mediante extracción por solventes y electro obtención (SX-EW) <sup>[28]</sup>.

Sin embargo pueden surgir algunos problemas durante las operaciones hidrometalúrgicas, estos incluyen: baja recuperación del metal extraído, dificultades en la separación sólido-líquido y efecto de las impurezas en la purificación. La desventaja principal de las operaciones hidrometalúrgicas es el tiempo necesario en los procesos para lograr una alta recuperación de metal, ya que estos procesos se llevan a cabo a menudo a temperaturas bajas en comparación con los procesos pirometalúrgicos.

La capacidad de absorción de microondas de aleaciones de minerales de cobre depende en gran medida de su conductividad eléctrica <sup>[29]</sup>. La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es una de las mayores fuentes de cobre en términos de disponibilidad <sup>[18]</sup>, y es un buen absorbente de microondas teniendo una alta conductividad.

La calcopirita es el mineral de cobre más importante en términos de abundancia relativa y disponibilidad. Este mineral es tratado generalmente por procesos pirometalúrgicos, principalmente en reactores de fusión flash. Sin embargo, desde hace más de dos décadas ha habido interés en la lixiviación de minerales sulfurados debido al requisito medioambiental de evitar las emisiones de  $\text{SO}_2$  [30]. La Figura 4.1 muestra la tendencia de la producción hidrometalúrgica de cobre en las últimas décadas [31,32].

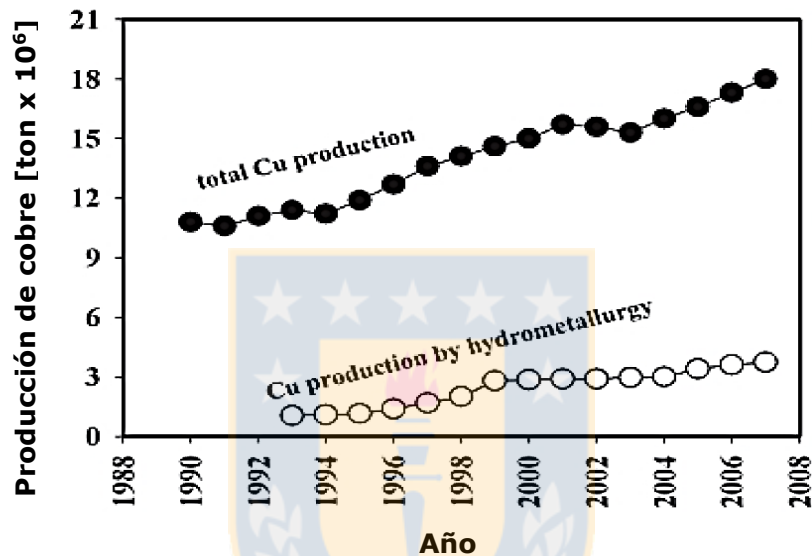


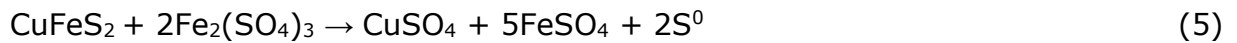
Figura 4.1: Producción de cobre total por vía hidrometalúrgica desde el año 1988 hasta el año 2008 [33].

Desde el punto de vista económico, el oxidante más empleado para la calcopirita es el ión férrico [34]. Sin embargo la cinética de lixiviación de la calcopirita es muy lenta cuando se usa sulfato férrico y también es lenta en medio cloruro férrico. La lenta cinética de reacción de la calcopirita en estos sistemas se debe a la formación de una capa de azufre alrededor de las partículas, que impide que el oxidante alcance la superficie de mineral sin reaccionar [30,35]. Se han utilizado varias técnicas para aumentar la reactividad de la calcopirita, tales como la activación de calcopirita sulfurizada [36,37], la activación mecánica [38,39], el uso de ozono como oxidante [40], y el uso de promotores (iones plata, surfactantes, partículas de carbón, polvo de hierro o hematita) [41].



## 4.2. Lixiviación convencional

Varios investigadores han estudiado la lixiviación de la calcopirita en sulfato férrico (Dutrizac <sup>[30,42-44]</sup>, Hackl <sup>[45]</sup>, Hirato <sup>[46]</sup>, Hiroyoshi <sup>[47,48]</sup>; Munoz <sup>[49]</sup>, Tiwari <sup>[50]</sup>). El atractivo de este sistema se debe principalmente al hecho de que es un proceso de bajo costo unido a problemas de corrosión mínimos. Además, la mayor parte del azufre oxidado del sulfuro queda como azufre elemental, sin embargo, la desventaja principal es la cinética de reacción lenta. La reacción principal, que describe la lixiviación de la calcopirita, fue confirmada (Dutrizac <sup>[30,43]</sup>, Munoz <sup>[49]</sup>) como:



El mecanismo de reacción de la oxidación de la calcopirita en el sulfato férrico ha sido objeto de gran debate en la literatura y se pueden encontrar interpretaciones muy diferentes de los datos cinéticos. Algunos investigadores afirman que la difusión de iones férricos o ferrosos a través de la capa de azufre es la etapa limitante de la velocidad <sup>[44, 51,52]</sup>. Otros han informado que la reacción está limitada por la reacción química superficial <sup>[46,53]</sup>, mientras que algunos reportan que la transferencia electroquímica o de electrones es la etapa limitante <sup>[54,55]</sup>. La transferencia de electrones podría ocurrir a través de una serie de pasos secuenciales, en los cuales el disulfuro se oxida mediante iones férricos con incorporación del oxígeno del agua <sup>[56]</sup>. La energía de activación informada de la reacción ( $E_a$ ) varía entre 65 y 88 kJ/mol. La dispersión en los resultados puede atribuirse al método de cálculo, especialmente cuando la conversión está lejos de la unidad. Esto último puede conducir a un error en la determinación de la etapa limitante de la velocidad y por lo tanto un cálculo incorrecto de la constante de velocidad aparente y la  $E_a$  <sup>[57]</sup>. Otros posibles factores que podrían afectar la incertidumbre de  $E_a$  son la presencia de impurezas, como la galena, que podría causar una precipitación de sulfato de plomo en la superficie y la presencia de componentes adicionales no contabilizados en el sólido. Estos pueden consumir reactivos o causar errores en la contabilidad de masas y por lo tanto afectan a las constantes de velocidad. Más detalles sobre la incertidumbre en la evaluación de la energía de activación son discutidos por Prosser <sup>[57]</sup>.

### 4.3. Pre tratamiento con microondas de concentrados calcopiríticos con posterior lixiviación

El primer intento de utilizar la energía de microondas para mejorar la recuperación de cobre desde sus minerales fue realizado por [Kruesi y Frahm](#) <sup>[58]</sup>. Ellos registraron una patente estadounidense para la recuperación de cobre desde minerales oxidados y sulfurados usando microondas. En ella se indican varios métodos para diferentes minerales y concentrados. Por ejemplo, se mezclaron 120 g de mineral de cobre con 1,6% de cobre, 53% en forma de óxidos y 47% como sulfuro, con 11 g de ácido sulfúrico concentrado y 3 g de hierro como  $\text{FeCl}_2$ . La mezcla se irradió en una cavidad multimodo durante 10 minutos a un nivel de potencia de 600 W y una frecuencia de 2,45 GHz bajo una atmósfera de cloro. La mezcla se enfrió y se lixivió en una solución de salmuera logrando un 8% de cobre en solución. Otro ejemplo fue donde 100 g de mineral de cobre, que contenía 0,6% de cobre, principalmente en forma de calcopirita, se trituró bajo 12 mallas y luego se mezcló con 1 g de fierro como  $\text{FeCl}_2$ . La mezcla seca se irradió bajo una atmósfera de cloro por 6 minutos a 600 W y una frecuencia de 2,45 GHz. Los sólidos restantes se lixiviaron en una solución salina y se encontró que el 91% de cobre era soluble.

[Walkiewicz](#) <sup>[59]</sup> trató por microondas un mineral de calcopirita con un contenido de 24% de cobre mezclado con cloruro férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Los experimentos se llevaron a cabo en un horno de microondas multimodo comercial de 2,45 GHz con una potencia de 1 kW, y la temperatura fue medida y monitoreada continuamente usando una termocupla revestida tipo K, que se insertó en la muestra a través del techo del horno. La temperatura alcanzó los 224 °C después de 10 minutos y la extracción de cobre alcanzó un 30%. Sin embargo, cuando la misma mezcla se calentó en un horno de mufla durante 10 minutos, la máxima temperatura alcanzada fue de 255 °C pero sólo se recuperó un 22% de cobre. Según los autores, esto indica que el aumento en la extracción de cobre no está relacionado con el calor entregado por las microondas, sino por algún otro efecto no térmico.

Harrison <sup>[60]</sup> investigó el efecto del pre tratamiento con microondas de minerales de sulfuro de cobre sobre la recuperación del cobre después de una lixiviación posterior. El pre tratamiento se llevó a cabo en un horno de microondas multimodo Panasonic de 2,6 kW a 2,45 GHz. Se lixiviaron muestras no tratadas de 3 g de bornita, calcosina, calcopirita y pirita en 50 mL de solución de cloruro cúprico (118 g/L  $\text{CuCl}_2$ , 25 g/L de HCl y 40 g/L de  $\text{CaCl}_2$ ). Después de 120 minutos, las masas lixiviadas de las muestras no tratadas mostraban un porcentaje de la masa original con aproximadamente 22% de bornita, 25% de calcosina, 10% de calcopirita y 1% de pirita comparado con el 23% de bornita, 34% de calcosina, 14% de calcopirita y 2% de pirita de las muestras tratadas. El aumento de la cantidad disuelta se explica por el aumento de la superficie después del tratamiento con microondas.

Popovicova y Havlik <sup>[61,62]</sup> lixiviaron calcopirita conteniendo 30% de cobre en  $\text{FeCl}_3$  (0-1,0 M) en un horno de microondas doméstico adaptado (900 W). En cada experimento se emplearon 3 g de calcopirita y 200 mL de solución de lixiviación. La extracción de cobre aumentó con un aumento en el nivel de potencia. Alrededor del 19% de cobre se lixivió a un nivel de potencia de 90 W en  $\text{FeCl}_3$  a 0,5 M y HCl a 0,5 M en 2 h, comparado con aproximadamente 34% a 900 W en las mismas condiciones. Se encontró que la constante de velocidad aumentó muy rápidamente con el aumento de la concentración de iones férricos hasta 0,25 M. Por encima de 0,25 M, el aumento se hizo menos progresivo. Popovicova y Havlik <sup>[61,62]</sup> compararon la lixiviación por microondas con los otros métodos utilizados y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.2 (líneas 2-7)

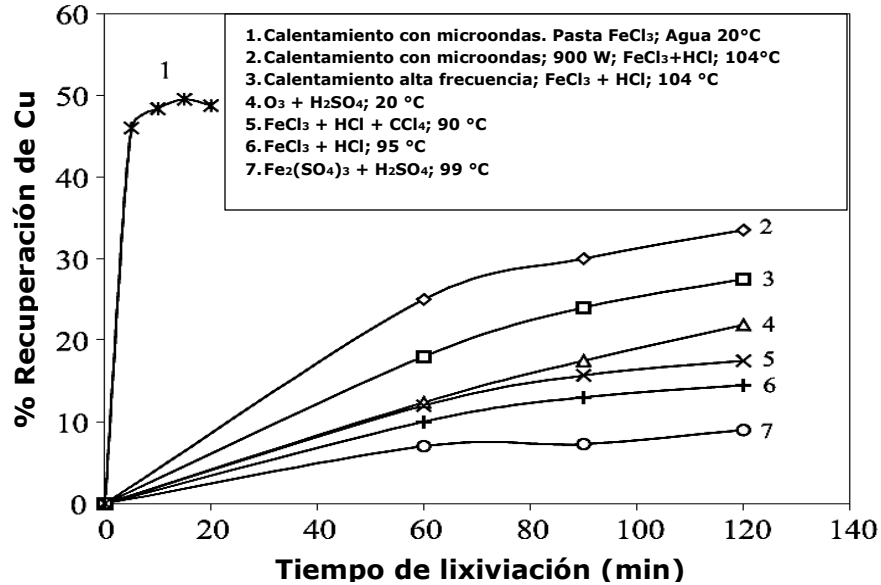
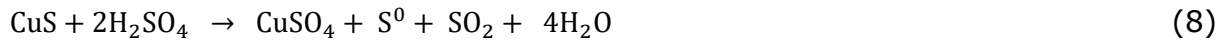
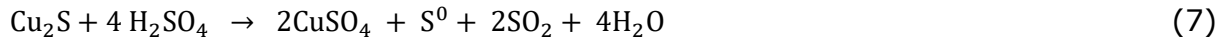
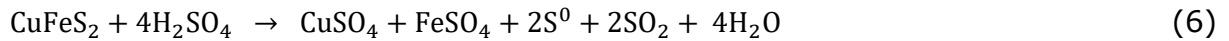


Figura 4.2. Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de recuperación de cobre comparando las curvas de lixiviación más efectivas para calcopirita usando varios agentes lixiviantes [63].

En un estudio diferente, Havlik [64] calentó una mezcla seca de cloruro férrico y calcopirita en un campo de microondas durante un corto tiempo. Se produjeron compuestos muy solubles que se lixiviaron en agua a una temperatura de 25 °C. La eficiencia de lixiviación de cobre fue mejor que la alcanzada bajo una lixiviación en condiciones de calentamiento convencionales (véase la Figura 4.2, línea 1).

Antonucci y Correa [65] calentaron calcopirita y ácido sulfúrico concentrado en un horno de microondas casero adaptado (hasta 1 kW a 2,45 GHz) dentro de un rango de temperatura de 200 a 260 °C durante unos 20 minutos. El producto luego se lixivió en agua a una temperatura de 60 °C y a un pH de 1,6. La extracción de cobre estuvo entre 90 y 99% con una alta concentración de cobre en la solución (9-14 g/L); todo el azufre elemental formado se capturó sin problemas. El dióxido de azufre se produjo en volúmenes bajos y la pirita contenida en el concentrado permaneció sin reaccionar. Sin embargo, el consumo de energía fue 5 veces mayor que los cálculos termodinámicos hechos previamente, y la profundidad de penetración fue menor que el grosor de la solución. Las reacciones de lixiviación de los minerales sulfurados, contenidos en el concentrado, en el ácido sulfúrico fueron las siguientes:



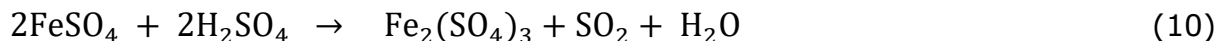
Se utilizó un horno de microondas multimodo industrial con una potencia máxima de 50 kW a una frecuencia de 915 MHz para el estudio a escala piloto. El volumen de la cavidad fue de 3,22 m<sup>3</sup>. La máxima eficiencia de extracción alcanzada fue del 70%. Esto se logró mediante las siguientes condiciones: Relación pasta/concentrado de ácido: 1,34; Nivel de potencia: 7 kW; Tiempo de irradiación: 13 minutos; Consumo de energía: 0,602 kW/kg.

El calentamiento por microondas también se ha ensayado para mejorar la cinética de lixiviación de la calcopirita por descomposición de sulfuro según la siguiente reacción <sup>[66]</sup>:



Cuando la calcopirita se calienta con azufre a 425 °C, se origina la covelita que cubre el núcleo de pirita. El primero es fácilmente lixiviado en FeCl<sub>3</sub> o CuCl<sub>2</sub> con una eficiencia de más del 99%. El requerimiento energético estimado fue bajo (aproximadamente 23 kWh/tonelada). Sin embargo, la temperatura debe ser estrictamente controlada porque un aumento de la temperatura a más de 445 °C causa la formación de bornita e idaita. Además, se produjo un problema con el azufre que se fundió y se evaporó, el que aún debe superarse.

[Yianatos y Antonucci](#) <sup>[67]</sup> lixiviaron calcopirita contenida en un concentrado de molibdenita en ácido sulfúrico. Las reacciones (6), (8) y (10) describen el proceso de lixiviación:



Los experimentos se llevaron a cabo en un horno de microondas modificado con un nivel de potencia de 147-850 W, e incorporaron un agitador de velocidad variable. El cobre y el hierro se disolvieron en la misma proporción (1:1,5), mientras que la pirita no se disolvió. Después de la exposición a microondas durante 15 minutos, el 95% de cobre se disolvió a partir del concentrado de molibdenita, mientras que se requirieron 40 minutos para alcanzar un nivel similar al aplicar el calentamiento eléctrico convencional a 200 °C. La disolución de partículas más finas fue más rápida que en la lixiviación estándar debido a la mayor superficie. Se observó que el azufre elemental formado durante la primera etapa de lixiviación de la calcopirita se disolvió después de 8 min de tratamiento con microondas, probablemente a través de la reacción (11). Este proceso fue menos completo (sólo 60% SO<sub>2</sub> generado) cuando se utiliza nitrógeno.



En el año 2010 [Havlik](#) <sup>[68]</sup> llevó a cabo un trabajo en donde se investigaron las características de lixiviación de un concentrado de calcopirita pre tratado con microondas y posteriormente lixiviado en agua. En la fase de pre tratamiento, el concentrado de calcopirita se mezcló con una solución de FeCl<sub>3</sub> acidificada y se expuso a un campo de microondas. La pasta seca de calcopirita con FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O se expuso al campo de microondas durante 15 minutos. El producto intermedio originado se lixivió en agua fría ordinaria durante 5 minutos. La eficiencia de lixiviación de cobre alcanzada fue del 55,2%. En este caso se investigó la duración del pre tratamiento por microondas, el tiempo de lixiviación del producto intermedio en agua, la relación de mezcla de CuFeS<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>, la adición de agua en la mezcla seca, así como la adición de HCl a la mezcla.

[Havlik](#) <sup>[68]</sup> realizó sus pruebas de lixiviación para un concentrado calcopirítico proveniente de Cuba con una composición química de 32,3% de Cu, 28,4% de Fe, 31,9% de S y 5,61% de óxidos insolubles determinados por el método AAS (espectroscopia de absorción atómica) . La fracción -80+60 μm se separó mediante cribado y se usó para la lixiviación en la mayoría de los experimentos. El análisis de

fase de rayos X del concentrado reveló que la muestra contenía principalmente calcopirita  $\text{CuFeS}_2$ , una pequeña cantidad de cuarzo  $\text{SiO}_2$  y silimanita  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Para llevar a cabo estos experimentos, se utilizó un horno de microondas con una potencia ajustable (hasta 900 W) y una frecuencia de 2,45 GHz adaptado con dispositivos especiales para calefacción y lixiviación. Havlik <sup>[68]</sup> utilizó diferentes medios de lixiviación para hacer una comparación de cuál era el medio que resaltaba por sobre los demás, como podemos ver en la Tabla 4.1 y la Figura 4.3.

Tabla 4.1: Resultados y mecanismos de la lixiviación cinética de calcopirita <sup>[69]</sup>.

Material	Medio de lixiviación	Ea (kJ/mol)	T (°C)	Ef. de Cu (120 min lix.)	Mecanismo	Característica
CuFeS <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12	20-40	0,36/40°C	Transferencia de masa	Formación azufre elemental
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69	40-95	7,99/95°C	Reacción química	Formación azufre elemental
	FeCl <sub>3</sub> + HCl	55	35-95	14,85/95°C	Reacción química	Formación azufre elemental
	FeCl <sub>3</sub> + HCl+ CCl <sub>4</sub>	31,2	45-80	16,57/80°C	Transferencia de masa, disolución de sulfuro en CCl <sub>4</sub>	Azufre no elemental observado en la interfase
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + O <sub>3</sub>		22	23,4/22°C	Reacción química	Azufre no elemental observado en la interfase
	FeCl <sub>3</sub> + Calentamiento VHF		104	27,4/104°C	Cinética parabólica de transferencia de masa	Reacción en estado solido
	FeCl <sub>3</sub> + Calentamiento con microondas		104	33,2/104°C	Cinética parabólica de transferencia de masa	900 W

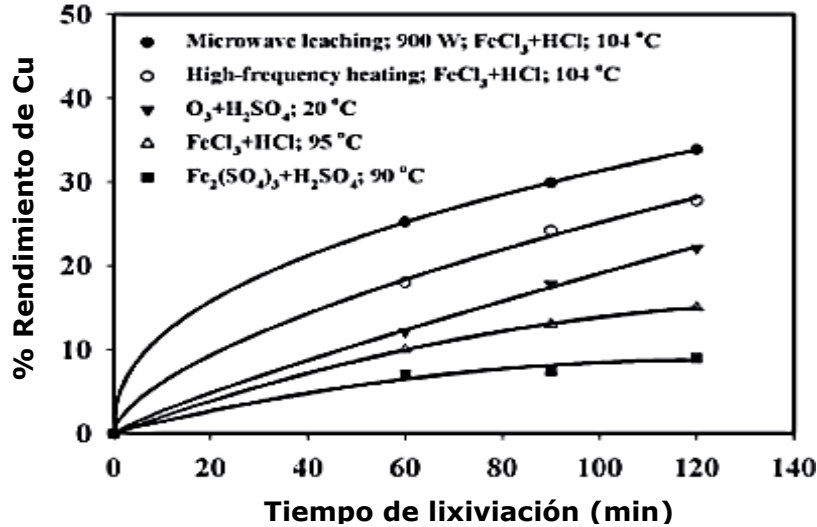


Figura 4.3: Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de rendimiento de cobre en diferentes condiciones de lixiviación <sup>[69]</sup>.

Como se observa en la Figura 4.3 el mejor rendimiento de cobre se produjo cuando se utilizó cloruro férrico sobre la calcopirita llevando a cabo un pre tratamiento con microondas sobre la pasta formada, seguida de una posterior lixiviación con agua. Inicialmente en los experimentos se utilizaron 2 g de calcopirita, una cantidad equimolar de cloruro férrico (6,5 g) y 5 mL de agua. Esta mezcla se expuso al campo de microondas durante 1, 5, 10, 15, 20, 45 y 60 min. No se midió la temperatura durante el experimento. El producto intermedio originado se lixivió inmediatamente después del calentamiento usando agua fría (normalmente 200 mL).

La Figura 4.4 muestra la eficiencia de disolución de cobre en función del tiempo de acción de las microondas y la influencia tanto del agua como del HCl utilizados en la carga. A los 15 minutos de acción de las microondas, se observó que era el momento donde se lograba mayor eficiencia en la extracción de cobre para el calentamiento de calcopirita mezclado con cloruro férrico.



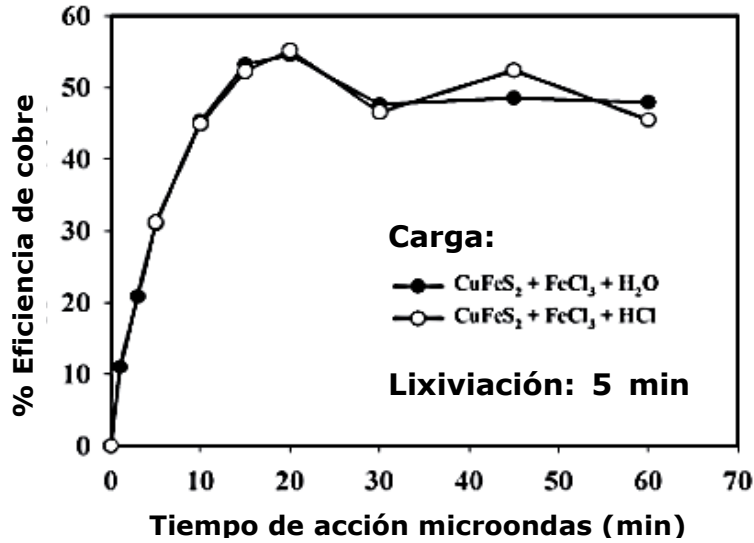


Figura 4.4: Tiempo de acción de microondas vs. Porcentaje de eficiencia de Cu para dos condiciones de lixiviación <sup>[69]</sup>.

Como se muestra en la Figura 4.5, todo el cobre disponible se disolvió prácticamente de inmediato, y no se disolvió más cobre incluso después de 24 horas. Por esta razón se definió un periodo de lixiviación de cinco minutos como el tiempo estándar de lixiviación en los experimentos siguientes.

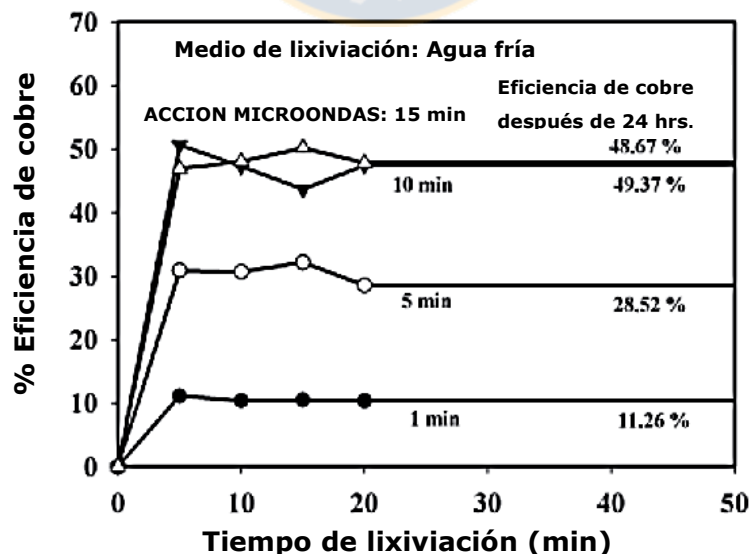


Figura 4.5: Influencia del tiempo de lixiviación vs. Eficiencia de cobre a varios periodos de acción de microondas <sup>[69]</sup>.

En la Figura 4.6 se puede ver claramente que 200 mL es una cantidad óptima de agua de lixiviación para la cantidad de carga definida. Los volúmenes más grandes diluyen inútilmente el lixiviado.

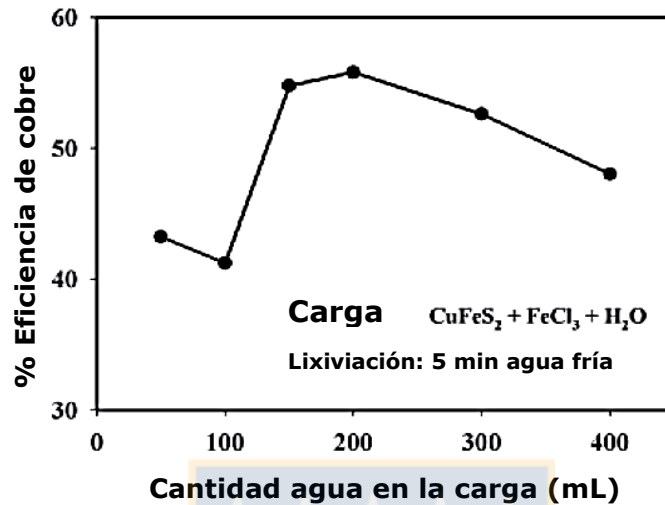


Figura 4.6: Cantidad de agua de lixiviación vs. Porcentaje de eficiencia de cobre [69].

En la Figura 4.7 se puede observar que la cantidad óptima de cloruro férrico en la carga es la cantidad estequiométrica de sal.

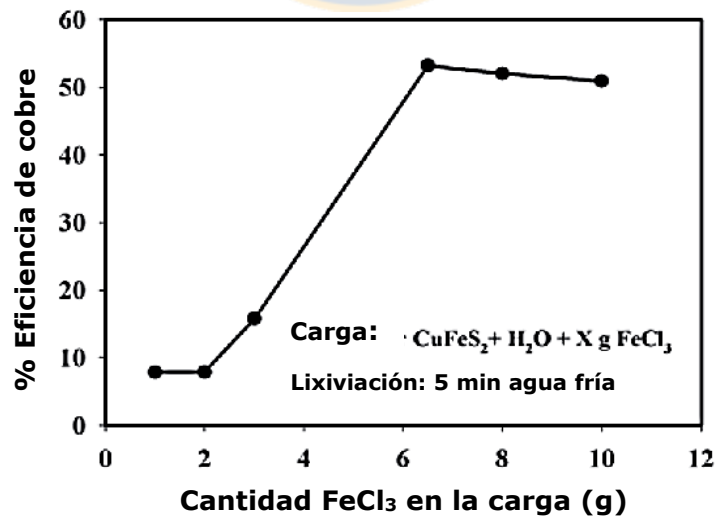


Figura 4.7: Cantidad de cloruro férrico en la carga vs. Porcentaje de eficiencia de cobre [69].

La Figura 4.8 muestra la influencia de la cantidad de agua en la carga sobre la eficiencia de extracción del cobre, 5 mL de agua para una carga definida (2 g  $\text{CuFeS}_2$ ) dan la eficiencia óptima de disolución del cobre. El aumento adicional de la cantidad de agua causa la creación de la pulpa en lugar de la pasta, como en los casos clásicos de lixiviación. En tal caso, la reacción química tendrá lugar en estado líquido-sólido y no en estado sólido-sólido.

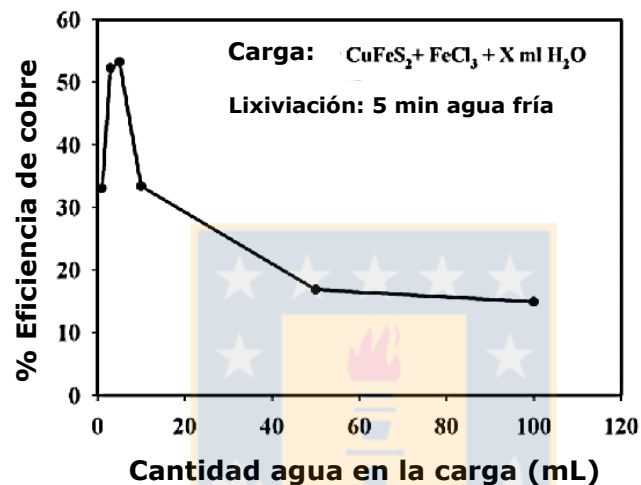


Figura 4.8: Cantidad de agua en carga vs. Porcentaje eficiencia de cobre [69].

La Figura 4.4 muestra la similitud en las curvas de lixiviación, cuando se utiliza agua o HCl. La eficiencia del cobre en ambos casos es prácticamente la misma. Sin embargo, se llevaron a cabo experimentos con diversas concentraciones de HCl añadido en la carga. Los resultados se muestran en la Figura 4.9. Aunque la eficiencia del cobre es mayor a concentraciones de HCl en el rango de 0,25 - 0,5 M, usando agua pura, se pueden lograr resultados mejores o al menos similares. La razón podría ser por consumo parcial de la energía de microondas para la interacción con HCl.

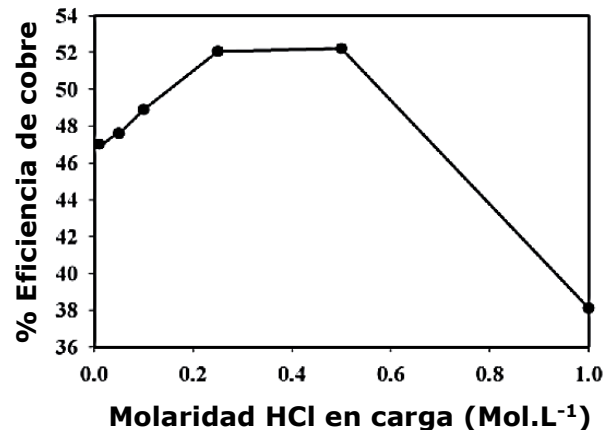


Figura 4.9: Concentración de HCl en carga vs. Porcentaje de eficiencia de cobre [69].

La comparación de los resultados obtenidos por lixiviación de la pulpa de calcopirita en el campo de microondas y los resultados obtenidos por el calentamiento de la calcopirita y la mezcla seca de cloruro férrico seguida de lixiviación en agua fría revelan que este último es un método más efectivo, como se muestra en la Figura 4.10. Además, mediante este nuevo método no sólo se alcanza una mayor eficiencia de cobre, sino que la eficiencia se logra prácticamente de inmediato después de iniciar el experimento de lixiviación.

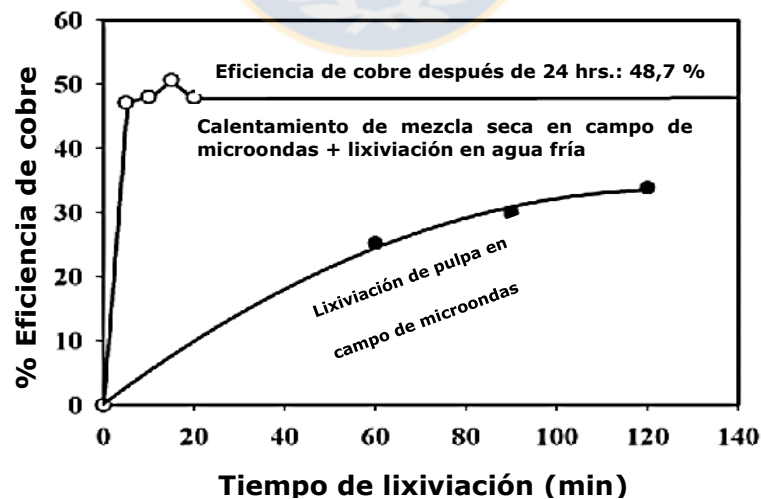
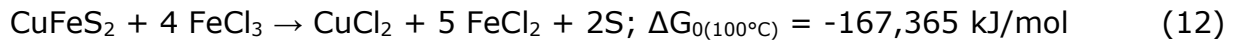


Figura 4.10 Tiempo de lixiviación vs. Porcentaje de eficiencia de cobre para lixiviación de pulpa de calcopirita en el campo de microondas comparado con el pre tratamiento de calcopirita mezclado con cloruro férrico lixiviado con agua [69].

Mediante el calentamiento de la mezcla de calcopirita-cloruro férrico la reacción en estado sólido es:



La reacción tiene lugar en la interfase de la fase líquida-sólida y debido a un área de interfaz relativamente pequeña su progreso es también relativamente lento. Tanto el cobre soluble como los iones de hierro se transfieren a la solución. Como se desprende de la ecuación (12), la presencia del ácido no es necesaria para la reacción, pero el medio ácido ( $\text{pH} < 2$ ) es necesario para evitar la precipitación hidrolítica del hierro en la solución. Sin embargo, en el siguiente paso de tratamiento de la solución, el hierro causa problemas tecnológicos, lo que aumenta el precio de todo el proceso.

Una gran cantidad de energía está llegando al sistema mediante el calentamiento por microondas de la mezcla de cloruro de calcopirita-férrico. La reacción (12) tiene lugar en estado sólido y en el volumen total de carga. Tanto los cloruros cúpricos como los cloruros ferrosos son solubles en agua. Es por eso que la colocación de ambos en agua fría es suficiente para su disolución total. Debido a la ausencia de ácido en el sistema, con la presencia de una cantidad muy pequeña de ácido, el pH de la solución se estabiliza a un valor más alto ( $\text{pH} \sim 4$ ). Éste no asegura el área de estabilidad de los iones de hierro solubles en la solución. El hierro comienza gradualmente a precipitarse por hidrólisis, y sólo queda cobre en la solución. Esta es una ventaja muy significativa de este método, porque se produce la separación de metales en la solución. El hierro precipitado a la forma de goethita puede ser filtrado. En el Anexo 10.2 se muestra la precipitación de goethita de muestras que están bajo radiación de microondas durante varios periodos de tiempo dentro del intervalo de 1 a 60 minutos seguido por la lixiviación en agua durante 5 minutos.

Harrison <sup>[60]</sup> también examinó el efecto de las microondas en la lixiviación de la calcopirita en sulfato férrico acidificado. Cincuenta gramos de concentrado de calcopirita noruego que contenía 28% de cobre con un tamaño de malla -355+250  $\mu\text{m}$  se calentaron con microondas a 1,3 y 2,6 kW durante 10, 20 y 30 segundos. El producto luego se lixivió en una solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a 0,25 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 1,0 M

durante 120 minutos. La cantidad de cobre extraído aumentó con un aumento en el tiempo de exposición a las microondas y también con el aumento en el nivel de potencia, aunque este último fue poco significativo (ver Figura 4.11).

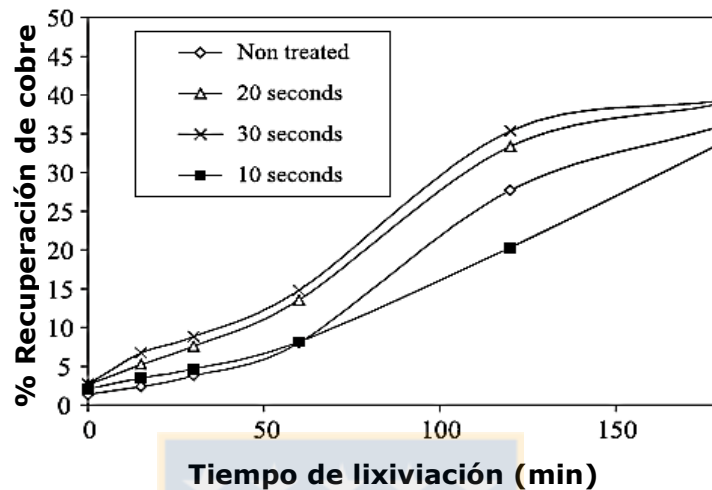


Figura 4.11: Tiempo de lixiviación vs. Recuperación de cobre para calcopirita tratada con microondas con nivel de potencia 2,6 kW y no tratada, en solución de sulfato férrico a 89 °C [63].

Kingman [70] también investigó el efecto del pre tratamiento con microondas en la recuperación de cobre de un concentrado de calcopirita. El concentrado de calcopirita a un tamaño de  $-63+45 \mu\text{m}$ , de Mount Isa Mines, Australia, que contenía aproximadamente 23,7% de cobre, se calentó por 10, 20 y 30 s en un horno microondas, luego se lixivió en una solución de 0,25 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diversas temperaturas. Se observó que la velocidad de reacción inicial de la lixiviación con calcopirita fue mucho más rápida al usar microondas que la del material no tratado. Esto es probablemente debido a la oxidación de calcopirita a bornita después del pre tratamiento con microondas, que es más susceptible a la lixiviación que la calcopirita. Además, se encontró que la energía de activación calculada para la reacción de lixiviación de la calcopirita previamente tratada era similar a la energía de activación de la bornita. Sin embargo, no se dio la razón para una menor recuperación final del cobre de la calcopirita tratada con microondas (ver Figura 4.12).

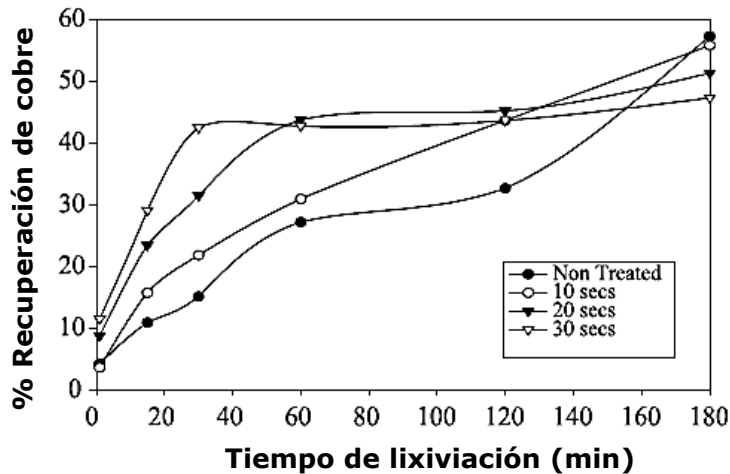


Figura 4.12: Tiempo de lixiviación vs. Recuperación de cobre para calcopirita tratada con microondas con nivel de potencia 2,6 kW y no tratada en solución de sulfato férrico a 90 °C [63].

Harrison [60] notó este efecto cuando las muestras de calcopirita tratadas con microondas se inactivaron en agua antes de la lixiviación en sulfato férrico y esto se explicó por la formación de  $\text{CuSO}_4$ , que se disolvió en agua antes de la lixiviación.

La velocidad de lixiviación de la calcopirita en las Figuras 4.11 y 4.12 es diferente, aunque el tratamiento de microondas y las condiciones de lixiviación son los mismos (nivel de potencia, tiempo de tratamiento por microondas, temperatura de lixiviación y concentración de la solución de lixiviación). Esta diferencia puede deberse al diferente tamaño de partícula, a la mineralogía del concentrado de calcopirita o a una combinación de ambos factores. Otro factor importante que podría considerarse es la ubicación de las muestras en la cavidad de microondas.

Al-Harashsheh [71] publicó un estudio en el cual se llevaron a cabo varios tratamientos para la calcopirita. Se llevaron a cabo lixivaciones convencionales del mineral con y sin uso de microondas, en donde se compararon las cinéticas de reacción. La calcopirita utilizada en este estudio estaba en forma de cristales naturales obtenidos de Gregory, Bottley & Lloyd, UK. La calcopirita fue triturada hasta 100% pasando 106  $\mu\text{m}$ . La muestra se dividió a continuación en las siguientes fracciones de

tamaño usando tamizado húmedo: -106+75  $\mu\text{m}$ , -75+53  $\mu\text{m}$ , -53+38  $\mu\text{m}$  y -38  $\mu\text{m}$ . Después de lavarse con acetona, las fracciones se recogieron en un papel de filtro usando un filtro de vacío. Después se secaron en un secador de vacío a 30 °C.

La composición química de la calcopirita se determinó por digestión total con microondas de muestras de cada fracción de tamaño. La solución de la digestión total se analizó entonces utilizando espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). La composición química media de la calcopirita se proporciona en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Composición química inicial media de cristales de calcopirita [72].

Rango tamaño partículas ( $\mu\text{m}$ )	% Cobre	% Hierro	% Azufre	% Zinc
<38	33,5 $\pm$ 0,3	29,6 $\pm$ 0,2	35,0 $\pm$ 0,5	0,1 $\pm$ 0,0
38-53	33,9 $\pm$ 0,2	30,3 $\pm$ 0,2	35,6 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,0
53-75	34,0 $\pm$ 0,3	30,1 $\pm$ 0,2	35,4 $\pm$ 0,5	0,1 $\pm$ 0,0
75-106	33,5 $\pm$ 0,4	29,3 $\pm$ 0,4	34,0 $\pm$ 0,5	0,1 $\pm$ 0,0

Los experimentos de lixiviación convencionales se llevaron a cabo en un recipiente de reacción de fondo redondo de 500 mL con una tapa de cinco cuellos. El recipiente de reacción se sumergió en un baño de agua termostático que controlaba la temperatura de la solución en el recipiente a  $\pm 1$  °C. El volumen de partida de la solución de lixiviación fue de 250 mL. Constaba de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,5 M y 0,25 M de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Todos los productos químicos utilizados fueron reactivos de grado analítico, y el agua fue MilliQ ultra pura. Se añadió a la solución de lixiviación 1 g de calcopirita, con el tamaño de partícula requerido, una vez alcanzada la temperatura de lixiviación se aplicó agitación para suspender las partículas e impedir su aglomeración y para eliminar cualquier fracción no homogénea de solución bruta posible y luego se tomaron periódicamente pequeños volúmenes de muestras (2 mL) por pipeta para análisis químico.



Los experimentos de lixiviación por microondas se llevaron a cabo en el aparato de Sistemas de Reacción Acelerados por Microondas, Modelo MARS X®. Este sistema fue diseñado principalmente para uso de laboratorio en la extracción, digestión, hidrolizado o secado de una amplia gama de materiales. Proporciona tres niveles de potencia de microondas completa; 300, 600 y 1200 W a una frecuencia de 2,45 GHz. Cada nivel de potencia se puede utilizar como potencia total (100%) o como porcentaje de la misma. Un sensor de temperatura de fibra óptica incorporado en el sistema a través de un microordenador controló la temperatura establecida. Adicionalmente, se suministraron tres niveles de agitación magnética y placa giratoria para minimizar los patrones de campo eléctrico no homogéneo.

El efecto de la agitación sobre la lixiviación de calcopirita en microondas se investigó usando soluciones de sulfato férrico 0,25 M a una temperatura de 91°C. Los resultados se presentan en la Figura 4.13. Cuando no se aplicó ninguna agitación, la recuperación de cobre fue hasta un 10% mayor que cuando se aplicó la agitación. Esto es contrario a los resultados obtenidos para la lixiviación convencional. En este último caso, una mayor agitación conduce a una mayor eficiencia de transferencia de masa, de modo que los efectos limitadores de la difusión se reducen aún más y las conversiones finales son mayores.

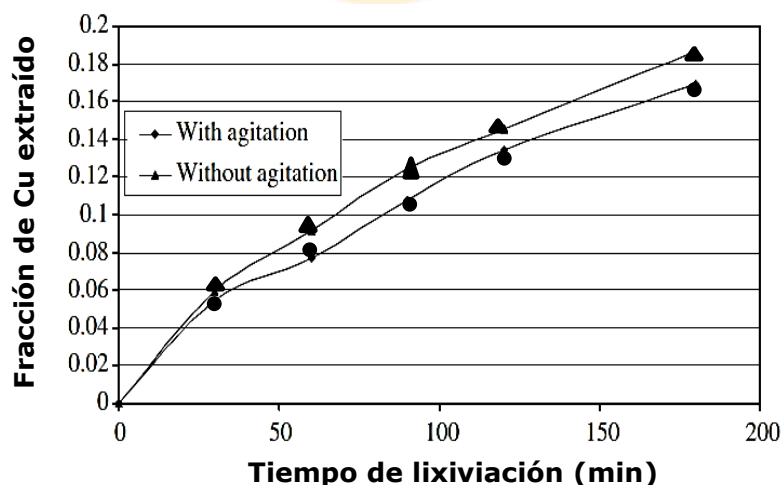


Figura 4.13: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído durante la lixiviación por microondas de calcopirita con y sin agitación; (0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula <math> < 38 \mu\text{m}</math>; 91 °C; 3 h) <sup>[73]</sup>.

Las curvas de disolución de la lixiviación por microondas de la calcopirita se muestran en la Figura 4.14. El patrón de dependencia de la temperatura es similar al observado en la lixiviación convencional, excepto que la recuperación es ligeramente mayor. Se aplicó a los datos un modelo de núcleo de contracción en el que la reacción superficial es la etapa de limitación de velocidad y esto produjo valores ligeramente superiores de constantes de velocidad aparentes, como se mostrará más adelante. Se encontró que la energía de activación aparente de la lixiviación por microondas de la calcopirita era de 76,5 kJ/mol.

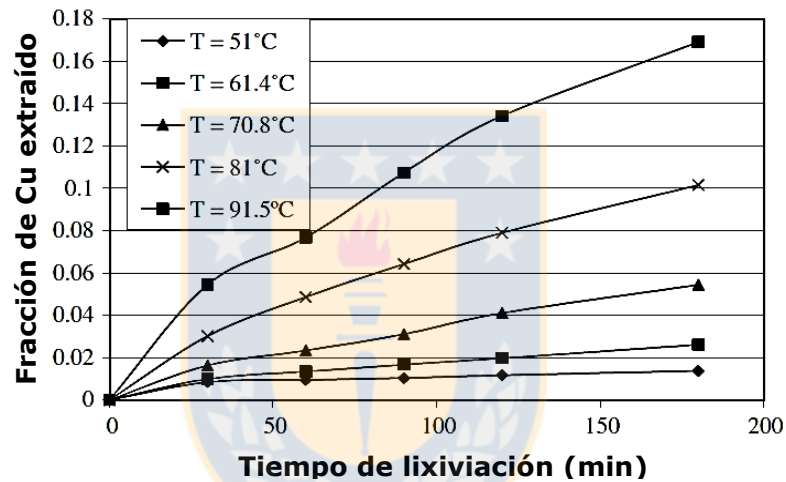


Figura 4.14: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído por efecto de la temperatura en la lixiviación por microondas de calcopirita; (0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula  $< 38 \mu\text{m}$ ; 91 °C; 3 h) <sup>[73]</sup>.

Para investigar el efecto del tamaño de partícula sobre la lixiviación de calcopirita dentro de un campo de microondas se utilizó calcopirita en diferentes rangos de tamaños de partícula (75-106  $\mu\text{m}$ , 53-75  $\mu\text{m}$  y 38-53  $\mu\text{m}$ ). La lixiviación se llevó a cabo a una temperatura de 90°C. Los resultados se presentan en la Figura 4.15.

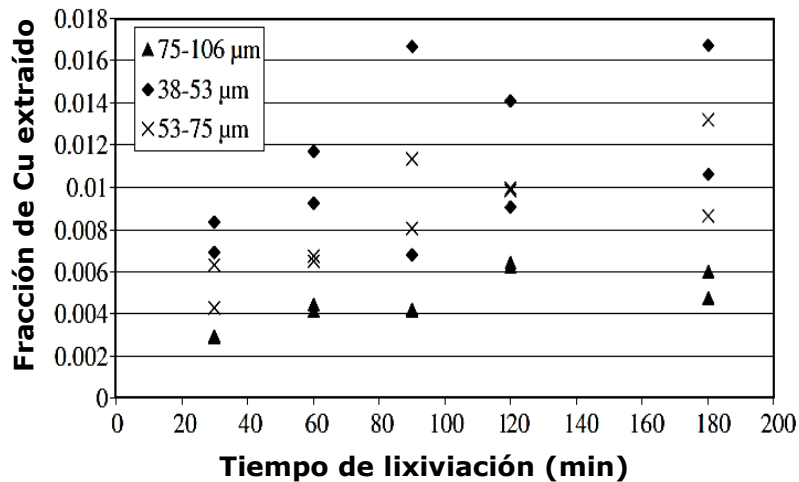


Figura 4.15: Tiempo de lixiviación vs. Cu extraído por efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de calcopirita en sulfato férrico; (0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; 91 °C; 3 h) [73].

En términos generales, se observó que la velocidad de lixiviación aumentaba con la disminución del tamaño de partícula. Sin embargo, la reproducibilidad de los resultados fue pobre comparada con el tamaño menor a 38  $\mu\text{m}$ .

La lixiviación de la calcopirita en microondas y en condiciones convencionales puede razonablemente considerarse similar en términos de control de temperatura, materiales utilizados, muestreo y procedimientos analíticos. Por lo tanto, es razonable comparar directamente los resultados de microondas y lixiviación convencional. La Figura 4.16 muestra una comparación entre la velocidad de lixiviación de cobre de los cristales de calcopirita en solución de sulfato férrico a diferentes temperaturas con y sin la influencia de microondas.

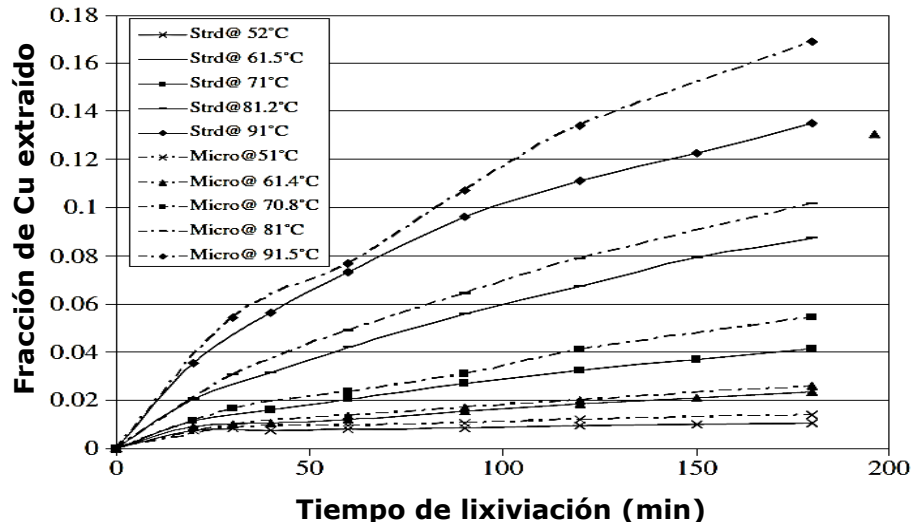


Figura 4.16: Tiempo de lixiviación vs. Cobre extraído comparando entre la lixiviación por microondas y lixiviación convencional de calcopirita a varias temperaturas; (0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula  $< 38 \mu\text{m}$ ; 3 h) [72].

La Figura 4.16 demuestra claramente la influencia positiva de la energía de microondas sobre la recuperación de cobre en el rango de temperaturas utilizadas. Después de 3 h la cantidad de cobre extraído a 91,5 °C es aproximadamente 17% bajo condiciones de microondas comparado con 13,5% convencionalmente a 91 °C. Para confirmar la reproducibilidad de los resultados experimentales mostrados en las figuras 4.13 y 4.16, se llevaron a cabo experimentos adicionales usando una muestra de calcopirita recién preparada. Se preparó una muestra con un tamaño de partícula menor a 38  $\mu\text{m}$  a partir de la misma muestra de cristal de calcopirita usada anteriormente.

Finalmente en este estudio la aplicación de calentamiento por microondas en la lixiviación de calcopirita tiene un efecto positivo en la cinética de reacción. Aunque el aumento del cobre recuperado de la calcopirita es bajo en condiciones de microondas, es consistentemente mayor que la lixiviación convencional sobre el intervalo de temperatura utilizado. Además, se encontró que la diferencia entre las velocidades de reacción obtenidas dentro de las condiciones de lixiviación por microondas y las condiciones estándar de lixiviación era estadísticamente significativa. Sin embargo, esta influencia parece ser de naturaleza termal. El aumento de la recuperación de cobre durante la lixiviación por microondas se debe a una combinación de dos

factores. Principalmente, la limitación de la penetración de microondas a través de una solución de lixiviación de alta pérdida que provoca una diferencia de temperatura entre la envoltura exterior de la solución de lixiviación y la temperatura de la masa medida y la temperatura real. Esto es evidente por la naturaleza paralela del diagrama de Arrhenius y los valores similares de energía de activación aparente para condiciones de lixiviación convencionales y microondas, lo que sugiere que la energía de microondas no tiene efecto sobre el mecanismo de lixiviación intrínseca. En segundo lugar, el calentamiento selectivo de calcopirita en una solución de lixiviación de alta pérdida potencialmente explica la mayor recuperación de cobre en condiciones de microondas, lo que se demuestra por la mayor recuperación de cobre cuando no se aplicó agitación. Además, esto se apoya en la alta conductividad de la calcopirita, que causa que la calcopirita se caliente principalmente por conducción.

Se llevó a cabo un estudio sobre el efecto del tamaño del reactor en el resultado de lixiviación con microondas de calcopirita en una solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [71]. El mineral de calcopirita utilizado en este estudio fue 100% pasado en 38  $\mu\text{m}$ . Se encontró que la calcopirita era de alta pureza con una composición muy cercana a la teórica que contenía  $33,5 \pm 0,3\%$  de Cu,  $29,6 \pm 0,2\%$  de Fe y  $35,0 \pm 0,5\%$  de S como es evidente a partir del análisis ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Los experimentos de lixiviación convencional se llevaron a cabo en un reactor de 500 mL en un baño de agua. Los experimentos de lixiviación por microondas se llevaron a cabo en una cavidad monomodo que soporta sólo un modo en la frecuencia de la fuente comparado con la cavidad multimodo. La atracción de la cavidad monomodo es que el patrón de campo electromagnético está bien definido en el interior de la cavidad, lo que permite que el reactor se coloque en la posición de máxima intensidad de campo.

El primer reactor fue un matraz de cuello estrecho de fondo plano de 50 mL con un diámetro de aproximadamente 50 mm (reactor grande). El segundo reactor era un tubo cilíndrico de fondo redondo (reactor pequeño) con un diámetro interno de aproximadamente 20 mm. El reactor se colocó en el centro de la cavidad y se conectó a través de un tubo de extensión a un condensador de reflujo para minimizar las pérdidas por evaporación. El experimento se llevó a cabo como sigue, el reactor de

vidrio se llenó con 50 mL de solución de lixiviación (20 mL en el caso del pequeño reactor). Después se dejó calentar hasta la temperatura de lixiviación deseada, a continuación se añadió a la solución de lixiviación una muestra de aproximadamente 0,2 g (aproximadamente 0,13 g en el caso del reactor pequeño) de calcopirita. Se extrajeron muestras periódicas (alícuota de 1 mL) para análisis de cobre utilizando el ICP-AES. La agitación de la solución se mantuvo mediante un agitador magnético dispuesto debajo de la guía de ondas como se muestra en la Figura 4.17. En el Anexo 10.3 se muestra el arreglo experimental de un microondas para una cavidad multimodo.

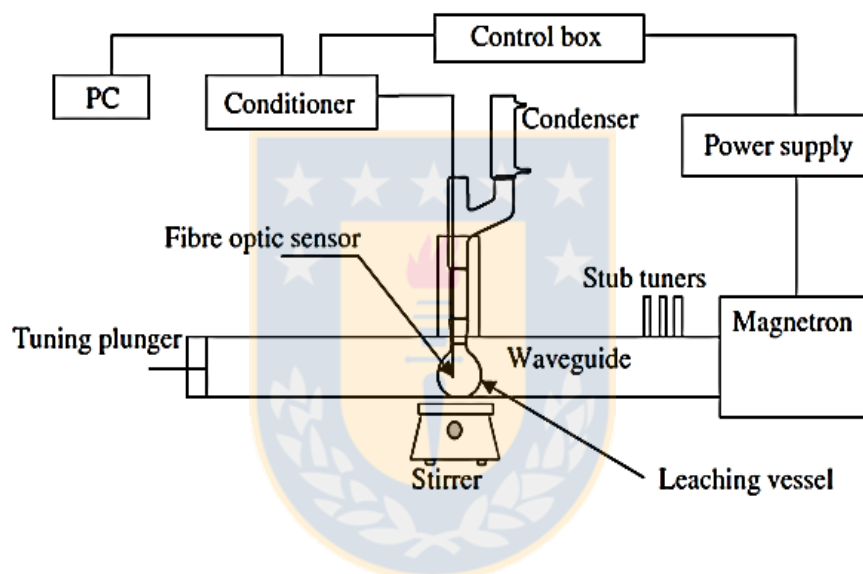


Figura 4.17: Arreglo experimental de cavidad monomodo usado en los experimentos [74].

Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo según las siguientes condiciones: solución de lixiviación: 0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , agitación del sistema; y temperatura de lixiviación: 91 °C.

Los experimentos de lixiviación convencional se llevaron a cabo en baño de agua a temperaturas de 60, 80 y 90 °C. Los resultados experimentales se muestran en la Figura 4.18 como fracción de cobre reaccionada frente al tiempo. Los datos presentados en la Figura 4.20 son un promedio de tres repeticiones de ensayo con desviación estándar relativa entre 0,5 y 5%.

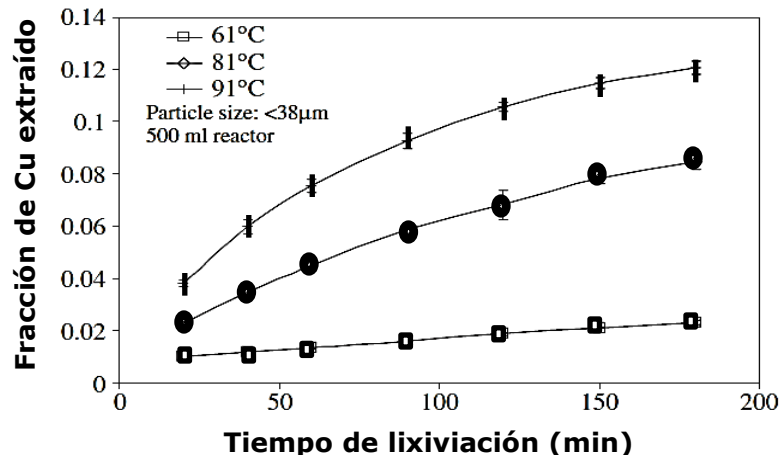


Figura 4.18: Tiempo de lixiviación vs. Fracción de cobre reaccionado en lixiviación convencional de calcopirita 0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  con 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a diferentes temperaturas [74].

Como puede verse en la Figura 4.18, la recuperación de cobre de calcopirita es sensible al cambio de temperatura y aumenta con esta. Mientras que la recuperación del cobre después de 3 h de lixiviación alcanzó aproximadamente 12% a una temperatura de 91 °C, la recuperación después del mismo período de tiempo sólo alcanzó el 1,3% a una temperatura de 61 °C. Además, la Figura 4.18 muestra que la disolución de calcopirita en sulfato férrico es un proceso muy lento que podría estar unido a una formación de una capa de pasivación sobre la superficie de la partícula de calcopirita que reacciona.

El efecto del tamaño del reactor en la recuperación de cobre se estudió con el fin de investigar el efecto de la profundidad de penetración y el calentamiento selectivo de la calcopirita reportada previamente [71]. Los resultados experimentales de la recuperación de cobre alcanzada en los reactores grandes y pequeños se presentan en la Figura 4.19. En el Anexo 10.4 se muestra un mapa de densidad de potencia para un equipo de microondas monomodo para diferentes tamaño de reactor.

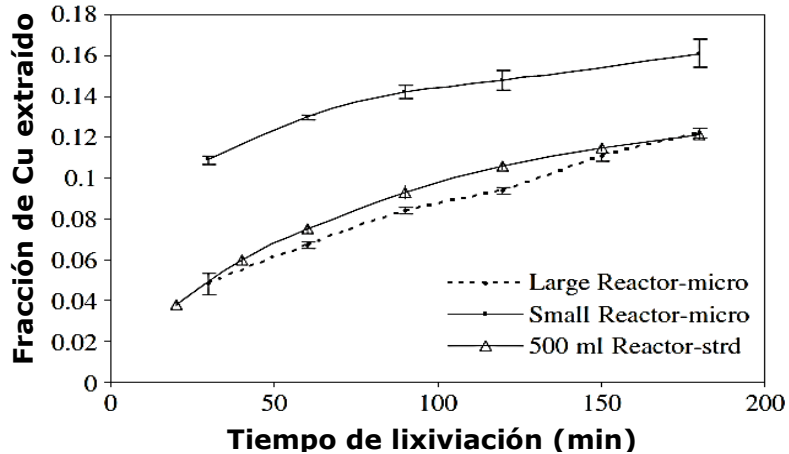


Figura 4.19: Tiempo de lixiviación vs. Cobre reaccionado efecto del tamaño del reactor desde calcopirita cuando se lixivía con microondas en una cavidad monomodo; (0,25 M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ; tamaño partícula  $< 38 \mu\text{m}$ ;  $91 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 h) <sup>[74]</sup>.

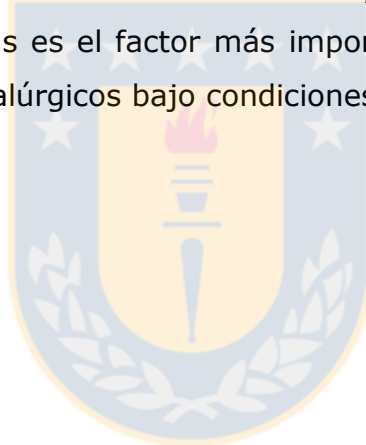
Los resultados muestran claramente que la recuperación de cobre durante la lixiviación por microondas de la calcopirita en el reactor pequeño es mayor que la obtenida en el reactor grande. Los experimentos se repitieron dos veces en cada caso y cada muestra se analizó tres veces.

La recuperación media de cobre de la calcopirita cuando se lixivaba en sulfato férrico bajo condiciones convencionales después de 3 h de tiempo de lixiviación era de aproximadamente 12%, que es la misma recuperación obtenida en la cavidad monomodo usando el reactor grande. Por otro lado, la recuperación de cobre obtenida en el reactor pequeño después de 3 h de tiempo de lixiviación fue de aproximadamente 16% en promedio. Este valor no tiene en cuenta algunas pérdidas de masa sólida que se adherían a las paredes del reactor fuera de la solución de lixiviación. Esto último implica que la recuperación final del cobre habría sido superior al 16% en este sistema. Además, esta es la razón por la que la tasa de recuperación de cobre en el reactor pequeño es similar si no inferior a la del reactor grande. Según Al-Harashseh <sup>[62]</sup>, se espera que el efecto del calentamiento selectivo de calcopirita en el campo de microondas sea más pronunciado si las partículas caen dentro de la profundidad de penetración de las microondas. Esto es consistente en la situación del pequeño reactor (radio del reactor = 10 mm) donde las dimensiones del reactor son



pequeñas. Esto conduce, por lo tanto, a una mayor recuperación de cobre debido a una temperatura más alta en la interfase de reacción. Por otra parte, la recuperación de cobre en el reactor grande es similar a la obtenida en condiciones convencionales. El diámetro mayor probablemente causó que menos partículas de calcopirita estuvieran presentes dentro de la profundidad de penetración. Esto minimiza el efecto del calentamiento selectivo de las partículas de calcopirita. Para proporcionar más evidencia sobre las explicaciones propuestas, la solución de lixiviación se calentó bajo condiciones de microondas mientras se monitorizaba la presión y la temperatura.

Los datos de calentamiento obtenidos para la solución de lixiviación en recipientes de diámetro diferente (bajo condiciones controladas) sugieren la presencia de una capa súper calentada en la pared del recipiente debido a la baja profundidad de penetración de la energía en la solución. Por lo tanto, se concluye que la profundidad de penetración de microondas es el factor más importante que se debe considerar al investigar sistemas hidrometalúrgicos bajo condiciones de microondas.



#### **4.4. Pre tratamiento con microondas de minerales sulfurados de cobre de baja ley con posterior lixiviación**

Se tiene registro que [Weian](#) <sup>[75]</sup> investigó el efecto del calentamiento por microondas sobre la lixiviación de un concentrado de sulfuro de cobre complejo que contenía principalmente calcosina (79%) y calcopirita. Se encontró que la extracción de cobre alcanzó el 99% en 45 minutos cuando se irradió una solución de lixiviación de 120 g/L de  $\text{FeCl}_3$  en un horno microondas comercial rearmado a una potencia de salida de 700 W. La temperatura de lixiviación fue 105 °C, que fue medida al final del tratamiento. En comparación, se encontró que se requerían 2 h para conseguir los mismos resultados mediante calentamiento convencional. Según el autor, esto puede deberse a la creación de grandes corrientes térmicas de convección, que agitan la superficie de las partículas y barren la capa de azufre formada, [Nadkarni](#) llegó a esta conclusión en un artículo anterior <sup>[76]</sup>. Las aceleraciones tremendas de la disolución de la muestra en el campo de microondas se explicaron por el hecho de que en sistemas de reacción heterogéneos, el efecto de las microondas produce diferentes velocidades de calentamiento de líquidos y sólidos, que generan gradientes de temperatura entre las dos fases. Esto crea grandes corrientes de convección térmica, que pueden agitar y barrer los productos de reacción exponiendo la nueva superficie a la solución. Por otra parte, se afirmó que el calentamiento por microondas por sí solo no podría romper los enlaces químicos debido a que la energía cuántica de las microondas es menor que la energía requerida para romper los enlaces químicos.

La extracción de cobre a partir de un mineral sulfurado de baja ley finamente diseminado es un reto particular, ya que la baja ley de cobre no justifica la mejora por medio de trituración y concentración para producir un producto de fundición o un concentrado adecuado para la lixiviación por presión <sup>[77]</sup>. En la actualidad, estos minerales se tratan generalmente mediante lixiviación en pilas usando ácido sulfúrico. La lixiviación en pilas es un método simple y de bajo costo para recuperar metales de minerales de baja ley, que ha llegado a ser ampliamente utilizado en la industria minera y se considera una tecnología madura <sup>[78]</sup>. En la lixiviación en pilas, el mineral es triturado a una fracción de tamaño adecuado para un riego controlado seguido de

percolación y depositado en pilas. Sin embargo, el proceso de lixiviación en pilas no es eficiente. Esta ineficiencia es el resultado de una pobre permeabilidad a través y hacia el mineral, que da lugar a una distribución desigual de la solución de lixiviación que ha sido identificada como una limitación clave de la tecnología de lixiviación en pilas [79].

En aplicaciones de lixiviación en pilas, el desafío técnico principal es exponer las partículas metálicas dentro del mineral al agente lixivante, ya sean ácidos, iones férricos o bacterias y oxígeno. Un posible enfoque para mejorar la recuperación en la pila es introducir fracturas en las partículas de mineral de gran tamaño, aumentando así la superficie disponible para el ataque del lixivante. El agrietamiento extenso puede ser inducido de varias maneras, por ejemplo aplicando una presión suficiente para romper la matriz de roca o induciendo tensiones térmicas extensas que provocan una expansión diferencial de la fase mineral dentro de la roca. Las tensiones térmicas pueden provocar el desarrollo de una red de grietas y micro fracturas [80]. Un método para conseguir una tensión térmica suficiente es utilizar energía de microondas para calentar selectivamente las fases de absorción de microondas [81].

Desde finales de los años ochenta se ha propuesto el calentamiento por microondas de los minerales como medio de reducir la energía neta de trituración y, en segundo lugar, de potenciar la liberación de las fases minerales de valor [4]. Como tal, el calentamiento por microondas ofrece una serie de ventajas sobre el calentamiento convectivo radiante convencional, siendo el más notable el calentamiento rápido y selectivo de materiales absorbentes de microondas. Este calentamiento selectivo de las fases minerales distribuidas tiene el potencial de inducir fractura controlada dentro de la roca [26]. Si la fractura tiene lugar a lo largo de los límites de grano de las fases minerales de valor, estas fases podrían ser liberadas de manera efectiva, lo que permitirá una mayor accesibilidad de las soluciones lixiviantes a la partícula de mineral [82]. En las figuras siguientes se puede ver que el pre tratamiento de los minerales de cobre mediante el uso de microondas por un breve periodo de tiempo ayuda a la extracción de cobre desde el mineral, debiéndose a las fracturas que se producen por el mecanismo de interacción de las microondas con los límites de grano de los minerales, provocando la liberación de las partículas metálicas de interés. En las Figuras 4.20 y 4.21 se utilizaron las mismas condiciones de lixiviación y de pre tratamiento, lo único que se cambio fue el tamaño de mineral.

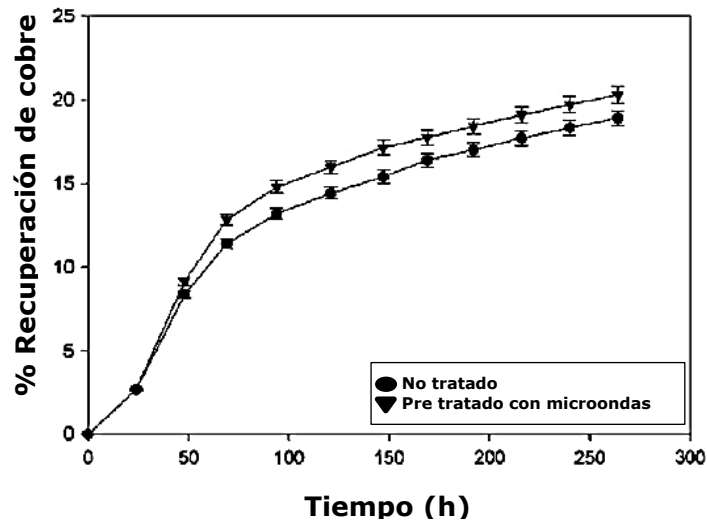


Figura 4.20: Influencia del pre tratamiento con microondas pulsado sobre el rendimiento de la lixiviación de sulfuros de cobre con sulfato férrico para tamaño de mineral +9,2-12,5 mm, como función del tiempo. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100  $\mu$ s; potencia de microondas=5,6 kW; tiempo irradiación=30 s <sup>[83]</sup>.

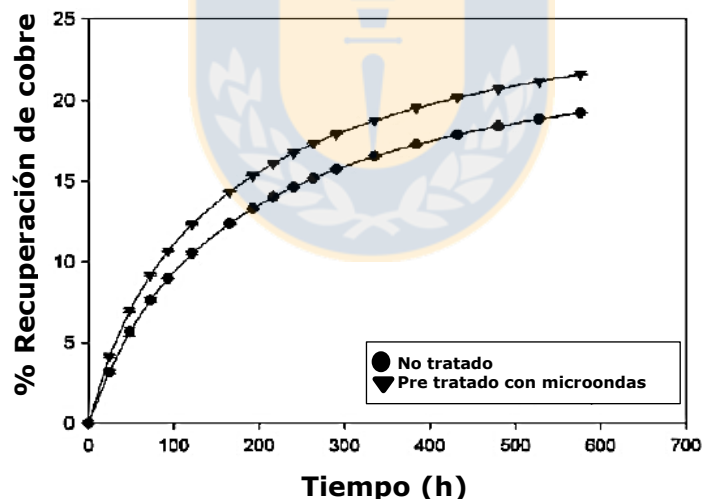


Figura 4.21: Influencia del pre tratamiento con microondas pulsado sobre el rendimiento de la lixiviación de sulfuros de cobre con sulfato férrico para tamaño de mineral +13-19 mm, como función del tiempo. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100  $\mu$ s; potencia de microondas =5,6 kW; tiempo irradiación=30 s <sup>[83]</sup>.

Las figuras 4.20 y 4.21 además proporcionan una clara visión acerca de la mejora en la lixiviación con el pre tratamiento con microondas de un mineral de cobre de baja ley en comparación a una lixiviación del mismo mineral que ha sido llevada a cabo mediante los métodos convencionales. La investigación ha demostrado que muchos minerales de valor, como la galena, la ilmenita, la magnetita y la calcopirita absorben la energía de las microondas y se calientan a diferentes niveles. Por el contrario, la mayoría de los minerales de la ganga, como el cuarzo, la calcita y el feldespato, están a temperatura ambiente transparentes a la irradiación de microondas y por lo tanto no se calientan. Las fases minerales transparentes se calientan por conducción <sup>[84]</sup>. El calentamiento rápido de los minerales de valor en una matriz de ganga no absorbente genera estrés térmico, lo que conduce a micro fracturas transgranulares e intergranulares <sup>[61]</sup>. Los estudios de modelos numéricos han concluido que es probable que las fracturas ocurran alrededor de los límites de grano entre las fases de absorción de microondas y transparentes <sup>[82]</sup>.

La modelación también mostró que el tamaño de grano de la fase absorbente de microondas tiene una influencia en el comportamiento de fracturación del material. Para los minerales de grano fino, la extensión de la fractura se reduce a densidades de baja potencia, pero aún se observa <sup>[85]</sup>. En el Anexo 10.5 se muestra una imagen de una partícula de mineral de sulfuro de baja ley de cobre a la cual se le ha aplicado un pre tratamiento con microondas, en donde se muestran las fracturas que se producen en las partículas minerales mediante este tratamiento. Las fracturas se deben a las tensiones causadas en la partícula del mineral como resultado de la expansión térmica de las fases absorbentes de microondas inducidas por tratamiento con microondas. La influencia del pre tratamiento con microondas también se investigó usando QemScan® mapeando la superficie mineral antes y después del pre tratamiento de microondas. Utilizando esta técnica, la macro y micro fractura de la superficie mineral se puede calcular y expresar como un porcentaje en volumen de la superficie mineral total con un alto nivel de confianza. El análisis QemScan® se llevó a cabo en un mineral diferente con fases minerales de sulfuro finamente disseminadas, que son similares en composición y textura al mineral utilizado para la investigación de lixiviación. El análisis mostró que, en promedio, el porcentaje de volumen de fractura aumentó en un 624%.

Como se muestra por [Ali y Bradshaw](#) <sup>[85]</sup>, se espera que el micro fracturado inducido por el pre tratamiento de microondas tenga lugar en la interfase entre el material absorbente de microondas y transparente y, dado que el material absorbente de microondas está compuesto en su mayor parte de minerales de cobre, la liberación es en gran medida selectiva hacia los minerales de valor. Se demostró que las fracciones de tamaño de partícula más grandes son más susceptibles al pre tratamiento de microondas que fracciones de tamaño de partícula más finas, debido a un aumento del porcentaje de volumen de la fase de absorción de microondas en partículas más grandes. La frecuencia de microondas pulsada y la potencia también mostraron un fuerte efecto sobre el cobre extraído durante el diagnostico de lixiviación. Esto está en buen acuerdo con el trabajo realizado por [Jones](#) <sup>[54]</sup>, donde se afirma que a medida que el tamaño de partícula disminuye, se requiere más energía para inducir tensiones térmicas que generan daño físico dentro de las partículas.



## 4.5. Resumen estado del arte

Llevando a cabo un resumen del estado del arte recién hecho, podemos decir que el uso de microondas en lixiviación de concentrados sulfurados de cobre, en este caso concentrados calcopiríticos, genera una mejora en la recuperación de cobre que se debe a que la calcopirita es un buen absorbente de microondas además de las composiciones de los concentrados cercanas a las teóricas a un mineral de calcopirita y también dependiendo de las condiciones de lixiviación que se deben seguir para mejorar la recuperación de cobre. En la mayor parte de los casos se toma el concentrado o mineral de calcopirita y se mezcla con iones férricos (medio sulfato o medio cloruro, ya que estos en condiciones convencionales lixivian la calcopirita solo que el proceso convencional es demasiado lento y con un poco menos de recuperación que al usar las microondas), para posteriormente pre tratarlo con microondas. Las microondas provocan un aumento de la temperatura dentro del mineral (calentamiento volumétrico), provocando que se produzcan fracturas en los límites de grano de los concentrados. Dentro de todos los estudios mencionados en la sección anterior, hay 4 que provocan mayor interés, los cuales son: (1) Pre tratamiento de concentrado calcopirítico con cloruro férrico hexahidratado con posterior lixiviación con agua (2) Comparación entre lixiviación convencional con sulfato férrico y lixiviación usando microondas (3) Efecto del tamaño del reactor en lixiviación con microondas (4) Efecto del pre tratamiento con microondas de minerales sulfurados de baja ley.

De estos estudios lo más relevante es que utilizando la energía de microondas para propósitos de lixiviación de un concentrado calcopirítico se obtiene una mayor eficiencia en la recuperación de cobre. También se observa una mayor cinética de reacción y finalmente la energía de microondas provee un método de lixiviación más amigable con el medio ambiente.

La información generada por estos estudios permite definir preliminarmente la posibilidad del tratamiento de concentrados calcopiríticos típicos de los pórfidos cupríferos nacionales.

## **4.6. Patentes asociadas al uso de microondas en lixiviación de calcopirita**

### **1. PATENTE US 2015/0211092 A1. Inventor: David J. Chaiko, 2015**

En esta patente (Pat. US 2015/0211092 A1) se describe un método para la lixiviación de una solución de mineral de sulfuro de cobre que contiene calcopirita. El método consiste en preparar la solución con partículas de calcopirita para luego exponerlas a una solución de lixiviación ácida y lixiviar químicamente el cobre de la solución ácida formada en presencia de radiación de microondas. En estas condiciones se puede formar pirita en la superficie de las partículas de calcopirita. El cobre lixiviado se recupera de dicha solución de lixiviación ácida. Además, se describe un dispositivo para lixiviar más eficientemente una solución de minerales de sulfuro de cobre que contiene calcopirita.

Este invento se refiere a un método y sistema para lixiviar metales a partir de minerales y concentrados de sulfuro metálico y más particularmente a métodos y sistemas para la formación controlada por microondas de sulfuros de hierro durante la lixiviación metales valiosos a partir de minerales de sulfuro y concentrados.

El presente invento proporciona la disolución rápida de calcopirita sometiendo una solución de lixiviación a irradiación de microondas bajo condiciones de lixiviación típicas (es decir, temperatura, pH y Eh), en donde la pirita está en la fase de hierro-azufre termodinámicamente estable. Sin estar sujeto a ninguna teoría específica, se puede esperar razonablemente que la exposición de la solución de lixiviación a una irradiación de microondas de 2,45 GHz reduzca el tiempo de formación de pirita a través de la cristalización de sulfuros de hierro amorfo. Por consiguiente, la irradiación de microondas reduce ventajosamente la escala de tiempo de formación de días o semanas a minutos. Los expertos en la materia entenderán que cualquier frecuencia de microondas y/o intensidad de campo que produzca los mejores resultados deseados está dentro del alcance del presente invento, y sólo es necesaria una experimentación rutinaria para determinar niveles óptimos de irradiación para una solución dada.



## **2. PATENTE WO 03/102250 A1. Inventor: Robin, John Batterham**

En la presente patente se proporciona un método para tratar partículas de mineral para facilitar el proceso siguiente de lixiviación para recuperar los componentes valiosos del mineral. En esta patente se exponen las partículas de mineral a energía de microondas para provocar una alteración estructural del mineral, la alteración estructural se consigue sin alterar significativamente la mineralogía, es decir, la composición del mineral. En otra prueba el método incluye exponer las partículas de mineral a pulsos de energía de microondas de corta duración y alta energía.

Particularmente en los casos en que el mineral ha de ser lixiviado en la etapa de procesamiento subsiguiente, preferiblemente el método incluye exponer las partículas de mineral a energía de microondas y causar alteración estructural de las partículas de mineral con un cambio mínimo en los tamaños de las partículas de mineral. Con respecto a lo anterior, el presente invento se basa en particular en la energía de microondas de alta energía, que puede usarse selectivamente para producir microfisuras en partículas de mineral que mejoran la exposición del mineral al procesamiento subsiguiente, sin reducir sustancialmente el tamaño de las partículas. Este último punto puede ser importante en situaciones en las que se prefieren las partículas gruesas en oposición a las finas en el procesamiento subsiguiente y, por lo tanto, es indeseable que el tratamiento provoque la descomposición de las partículas en partículas más finas. Esto también es atractivo cuando se usa lixiviación subsecuentemente, quitar un componente deseado de un mineral ya que hay componentes reactivos no deseados dentro del mineral que consumen cantidades excesivas de reactivos si se molieron muy finas las partículas. Particularmente el solicitante de esta patente está interesado en minerales de cobre, sobre todo en los minerales en que el cobre está presente como sulfuro, ya sea calcopirita o calcocita.

Llevando a cabo un análisis de la información recopilada y las patentes, podemos plantear las dos siguientes conclusiones:

1. Para el uso de microondas en la lixiviación directa de sulfuros de cobre también discutido anteriormente y con una patente de un invento asociado para calcopirita, podemos decir que la energía de microondas en este caso ayuda a la lixiviación de tal manera que impiden la gran formación de pirita alrededor de las partículas de calcopirita, las cuales al estar reaccionando la solución ácida sobre el mineral de interés, se va formando una capa de pirita, la cual se convierte en una película que va cubriendo las partículas de calcopirita impidiendo la reacción de la partícula completa con la solución ácida, esto implica que haya una menor recuperación de cobre en la solución. Aquí las microondas ayudan en hacer que se formen de manera más lenta las partículas de pirita, proporcionando un mayor periodo de tiempo de reacción de la calcopirita con el ácido.
2. En el pre tratamiento con microondas de un mineral de sulfuro de cobre, se puede ver que al someter el mineral por ciertos periodos de tiempo, del orden de segundos, se producen pequeñas microfisuras en los minerales de sulfuro de cobre, por las cuales en el paso siguiente, que sería cuando se lleva el mineral pre tratado a una lixiviación ácida, habría una mayor superficie específica para que el reactivo lixivante penetrara dentro de las partículas de mineral, llevándose a cabo la lixiviación en lugares en donde normalmente no llega la solución lixivante, implicando una mayor recuperación de mineral valioso que en nuestro caso sería cobre en solución. Este efecto de las microfisuras que se producen en los minerales es causado por el estrés que produce el campo electromagnético en los límites de grano entre las fases de absorción de microondas y transparentes.

## 5. FACTIBILIDAD DEL USO DE MICROONDAS SOBRE UN CONCENTRADO CALCOPIRÍTICO NACIONAL

Para llevar a cabo el análisis en esta sección, se utilizarán dos muestras de concentrados provenientes de explotaciones mineras realizadas en Chile, estos dos concentrados son provenientes de la fundición Chagres, la cual es una división de fundición de Anglo American ubicada en la comuna de Catemu, Región de Valparaíso, y que recibe su concentrado de cobre desde la concentradora las Tórtolas, ubicada en Colina, Santiago.

Los dos concentrados de la División Chagres son concentrados del tipo calcopirítico, los cuales fueron caracterizados mineralógicamente usando Qemscan® y en forma elemental usando técnicas convencionales de análisis.

### 5.1. Caracterización de los concentrados <sup>[86]</sup>

A continuación se muestran las composiciones elementales y mineralógicas de los dos concentrados, para los cuales con el trabajo realizado anteriormente se verá si es factible en cada caso el uso de microondas para tratar cada concentrado mediante un pre tratamiento con microondas o mediante una lixiviación conjunta con el tratamiento de microondas dependiendo del caso.

Los resultados del análisis vía QemScan® para los dos concentrados se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1: Análisis elemental vía Qemscan®, concentrados 1 y 2.

Masa elemental (% p/p)	Concentrado 1	Concentrado 2
Cu	31,90	20,52
Fe	28,75	27,89
S	33,43	35,63

Tabla 5.2: Análisis según especies vía Qemscan®, concentrados 1 y 2.

Masa elemental (% p/p)	Concentrado 1	Concentrado 2
Calcopirita	89,17	67,44
Bornita	0,89	2,13
Pirita	5,08	17,71
Sulfuros de cobre	2,00	7,02
Oxidos de Fe/hidroxidos	0,46	0,44
Espinela Fe-(Si)	0,06	0,04
Fase (Cu)-Fe 'oxido'	0,02	0,00
Oxido cu	0,02	0,06
Cu-As-S	0,06	2,46
Cu-S (As)	0,01	0,10
Molibdenita	0,28	0,41
Sulfuros Pb	0,00	0,00
Esfalerita	0,06	0,12
Cuarzo	0,65	0,39
Ganga	1,25	1,66
Total	100	100

Cada especie contiene determinado porcentaje de Cu, Fe y S, etc., a partir del análisis mineraloquímico (Anexo 10.6), se puede determinar a qué fórmula mineral corresponde. Por ejemplo, la calcopirita tiene determinado porcentaje de Cu, Fe y S (Tabla 5.3) de acuerdo a su fórmula química.

Tabla 5.3: Detalle composición química de la calcopirita.

Calcopirita	%Cu	%Fe	%S
$\text{CuFeS}_2$	34,65	30,45	34,90

Luego la primera especie en la Tabla 5.2 correspondería a la fórmula química  $\text{CuFeS}_2$  de acuerdo a lo reportado en el Anexo 10.6. No obstante lo anterior, existen algunas especies que no concuerdan con una fórmula química específica y por lo tanto no se puede determinar a priori a que mineral corresponde. Esto es porque probablemente se encuentran mezcladas 2 o más especies minerales (Tabla 5.4).

Tabla 5.4: Fórmula química propuesta a especie presente en concentrado.

Composición	%Fe	%S	%Zn	Especie
95,5% ZnS + 4,5%FeS	2,88	33,06	64,06	Esfalerita

### **Consideraciones**

En el análisis mineralógico químico del concentrado, se reporta la presencia de goethita. De acuerdo al diagrama de Pourbaix del sistema Fe-H<sub>2</sub>O (Figura 5.1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en presencia de humedad daría lugar a la formación de  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Es probable que el concentrado, durante el periodo que se tomó la muestra hasta que esta fue analizada, se haya humedecido. Por este motivo se considerara  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en lugar de goethita.

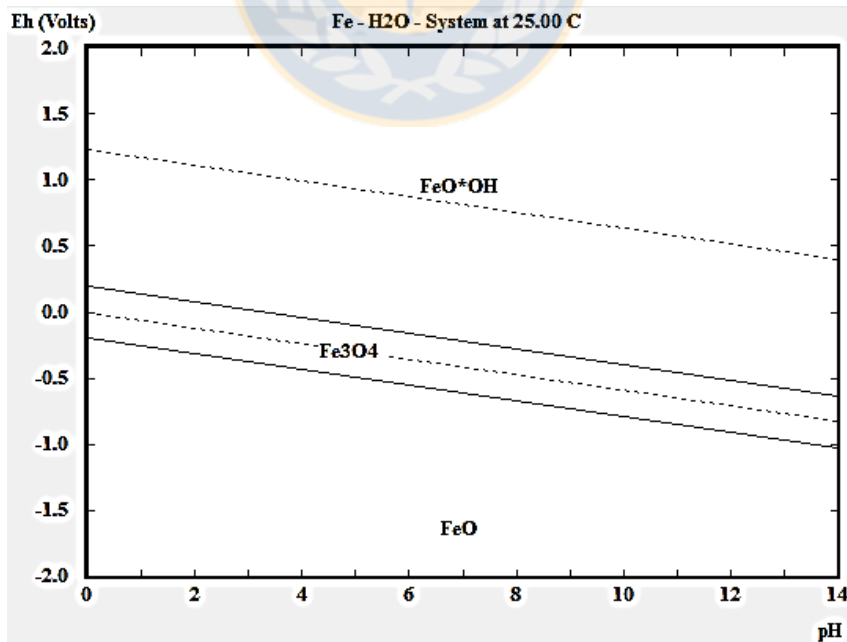


Figura 5.1: Diagrama de Pourbaix sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25 °C [87].

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se propone la composición química (Tabla 5.5) a cada especie indicada en la Tabla 5.2.

Tabla 5.5: Composición química propuesta de concentrados.

Especies	Fórmula química	Contenido porcentual de la fase (%)
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	100
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	100
Pirita	$\text{FeS}_2$	100
Sulfuros de Cobre	$\text{CuS}$	100
Óxidos de Fe/hidróxidos	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	50
	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	50
Espinela Fe-(Si)	$\text{Fe}_2\text{SiO}_4$	100
Fase (Cu)-Fe 'óxido'	$\text{CuFeO}_2$	100
Óxidos Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	100
Cu-As-S	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	100
Cu-S (As)	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	100
Molibdenita	$\text{MoS}_2$	100
Sulfuros Pb	$\text{PbS}$	100
Esfalerita	$\text{ZnS}$	95,2
	$\text{FeS}$	4,8
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	100
Ganga	-	-

Finalmente la composición química de cada concentrado queda como se indica en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6: Composición concentrados.

Especies (% p/p)	Concentrado 1	Concentrado 2
$\text{CuFeS}_2$	89,17	67,44
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	0,89	2,13
$\text{FeS}_2$	5,08	17,71
$\text{CuS}$	2,00	7,02
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,23	0,22
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,23	0,22
$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	0,06	0,04
$\text{CuFeO}_2$	0,02	0,00
$\text{Cu}_2\text{O}$	0,02	0,06
$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	0,07	2,57
$\text{MoS}_2$	0,28	0,41
$\text{PbS}$	0,00	0,00
$\text{ZnS}$	0,05	0,12
$\text{FeS}$	0,00	0,01
$\text{SiO}_2$	0,65	0,39
Ganga	1,25	1,66
Total	100	100

Para asegurar que la composición química propuesta de los concentrados 1 y 2 en la Tabla 5.5 fuera correcta, se verificó que el contenido de Cu, Fe y S calculado sea cercano al reportado por el análisis Qemscan®. Para ello, se sumó el contenido de Cu de cada especie. Lo mismo fue realizado para Fe y S (el cálculo se encuentra en el Anexo 10.7). En promedio, la diferencia obtenida entre el contenido calculado y el reportado por análisis es de 1.3. Este valor es aceptable considerando el orden de magnitud del contenido de Cu, Fe y S (Tabla 5.1). Por ejemplo, en el caso del concentrado 1 alcanzan los valores de 31.90%, 28.75% y 33.43% respectivamente (Figura 5.2)

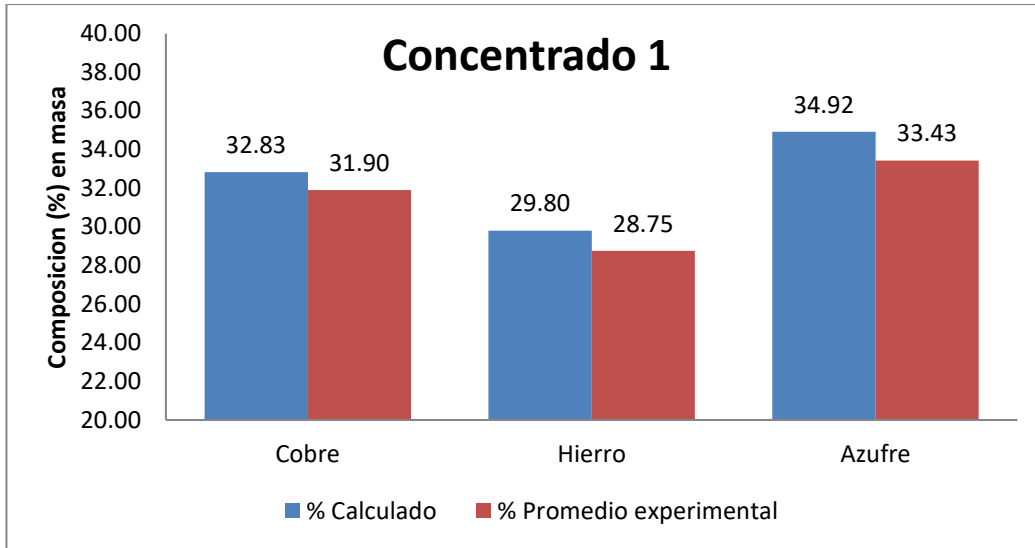


Figura 5.2: Contenido de cobre, hierro y azufre calculado versus experimental reportado en análisis (concentrado 1).





## 5.2. Factibilidad del uso de microondas en los concentrados

### CONCENTRADO 1

Al revisar las composiciones químicas del concentrado 1 en las Tablas 5.1 y 5.6 podemos ver que éste tiene un alto contenido de cobre en su composición (31,90%), que proviene mayoritariamente desde calcopirita y en un pequeño porcentaje desde bornita y otros sulfuros secundarios de cobre presentes. Este concentrado 1 además posee 28,75% de hierro en su composición, el cual también proviene mayoritariamente de la calcopirita y también en un porcentaje de pirita (aprox. 5,1%), la cual es comúnmente hallada en concentrados calcopiríticos. Finalmente el concentrado 1 también tiene un alto contenido de azufre (33,43%), que como se puede ver en la Tabla 5.6 la mayor parte de las especies minerales que están presentes en el concentrado son especies sulfuradas, aportando azufre desde casi todas las especies.

Como se puede ver desde la Tabla 5.1 el concentrado a analizar tiene porcentajes de Cu, Fe y S muy cercanos a las composiciones teóricas por elementos de un mineral de calcopirita. Con esto y el trabajo de investigación realizado anteriormente, podemos decir que este concentrado 1 es apto para ser tratado mediante microondas en una primera etapa de pre tratamiento, tal como lo hizo Havlik en el año 2010 <sup>[68]</sup>, que tomó un concentrado proveniente de Cuba con composiciones muy cercanas de Cu, Fe y S al concentrado 1 y llevo a cabo una lixiviación con agua, con un pre tratamiento con microondas al concentrado que tenía.

Lo primero que se debería hacer para tener una mayor eficiencia de recuperación, es llevar este concentrado a una fracción -80+60  $\mu\text{m}$ , con este tamaño de mineral es que se lograrán los resultados esperados, tal como lo hizo Havlik <sup>[68]</sup>. Al tener el concentrado con este tamaño de partícula, se mezclará con una solución de cloruro férrico acidificada. La pasta seca de calcopirita con  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se expondrá luego a un campo de microondas durante 15 minutos y luego se le llevará a cabo una lixiviación

en agua fría de 5 minutos para lograr una eficiencia de lixiviación de aproximadamente un 55%.

Al llevar a cabo el pre tratamiento con microondas del concentrado de calcopirita con cloruro férrico como una pasta seca, la energía de microondas provoca una alteración estructural de las partículas de la pasta disminuyendo mínimamente el tamaño de las partículas del mineral. Así se forman micro fisuras en el mineral que mejorarán su posterior exposición en el proceso de lixiviación con agua. Al llevar a cabo el proceso de lixiviación con agua, se sabe que los cloruros cúpricos y ferrosos son bien solubles en ella, es por esto que la colocación de estos en agua fría es suficiente para su disolución total. Debido a la ausencia de ácido en el sistema el pH de la solución subirá ( $\text{pH} \sim 4$ ), en donde no se asegura el área de estabilidad de los iones de hierro solubles en la solución, por lo cual el hierro comenzará a precipitarse por hidrólisis y sólo quedara cobre en la solución. Esperaríamos obtener resultados similares a los obtenidos en este estudio en particular, con una pequeña diferencia en los porcentajes de extracción o el tiempo necesario para la lixiviación.

Las ventajas de este método de pre tratamiento combinado con la lixiviación en agua fría son las siguientes:

- Proceso simple.
- Las reacciones tienen lugar bajo presión normal.
- Tiempo de reacción y lixiviación extremadamente corto.
- Medio de lixiviación barato y neutro (agua).
- La eficiencia de lixiviación del cobre es la más alta entre los métodos que se han investigado ( $\sim 55\%$  eficiencia de cobre).
- Ventaja ecológica y ausencia de ácido en el proceso de lixiviación;
- La disponibilidad de equipos comerciales de microondas para este pre tratamiento (a nivel de laboratorio).

## CONCENTRADO 2

El concentrado 2, tiene un contenido de cobre de un 20,52% como se puede ver en la Tabla 5.1 y que proviene mayoritariamente desde la calcopirita presente en el concentrado, de la bornita y de sulfuros secundarios de cobre, que suman aproximadamente un 7,02% en el concentrado como se puede ver en la Tabla 5.6. Este concentrado 2 posee un contenido de hierro de un 27,89% en su composición química, que a diferencia del concentrado 1 que provenía principalmente desde la calcopirita, proviene desde pirita tal como lo muestra la Tabla 5.2 con un 17,71% de pirita en su mineralogía. Al ver la Tabla 5.1 podemos decir que además este concentrado 2 posee un alto contenido de azufre (aproximadamente un 35,63%), que proviene especialmente desde la calcopirita, pirita y bornita.

Para este concentrado 2, que tiene un contenido de cobre mucho menor al concentrado 1, se le podría llevar a cabo el mismo tratamiento anterior, aunque los resultados no serían exactamente los mismos. Esto sucede principalmente porque sus composiciones mineralógicas son diferentes, aunque poseen prácticamente las mismas especies sus porcentajes en peso difieren. Este concentrado 2 podría tratarse como lo propuso Walkiewicz <sup>[59]</sup>, que trató un concentrado de calcopirita con un contenido de cobre de un 24% aproximadamente. Walkiewicz tomó este concentrado de calcopirita y lo mezcló con cloruro férrico hexahidratado, tal como lo hizo Havlik en el 2010 <sup>[68]</sup>, para luego aplicar un pre tratamiento con microondas sobre la pasta de mineral con cloruro férrico.

Posteriormente se llevaría a cabo una lixiviación del producto intermedio tratado con microondas, en el cual debiesen haberse provocado fracturas intergranulares en las partículas del concentrado para que en el paso siguiente de lixiviación el agente lixivante tenga una mayor superficie en donde actuar entrando a lugares que sin este pre tratamiento no podría ingresar. Lamentablemente este concentrado 2 al poseer un mayor contenido de pirita es más complicada su lixiviación, ya que la pirita consume grandes cantidades de reactivo lixivante en el proceso, es por esto que llevar a cabo una lixiviación sólo con agua en este caso no sería recomendable (como para el concentrado 1). Es por esto que la lixiviación de este concentrado 2 debiese llevarse a

cabo con un agente lixivante fuerte, tal como lo es el ácido sulfúrico, y como el concentrado 2 posee gran cantidad de pirita, se necesitaran grandes cantidades de ácido. Este mayor consumo de lixivante al estar presente la pirita sube enormemente el gasto del proceso de lixiviación, además de que la pirita consume reactivo, también suele acoplarse a las paredes de la calcopirita, sumándose a la misma pirita que se desprende de la calcopirita en el proceso de lixiviación, cubriendo las partículas de calcopirita con pirita, bajando enormemente la eficiencia del proceso final.



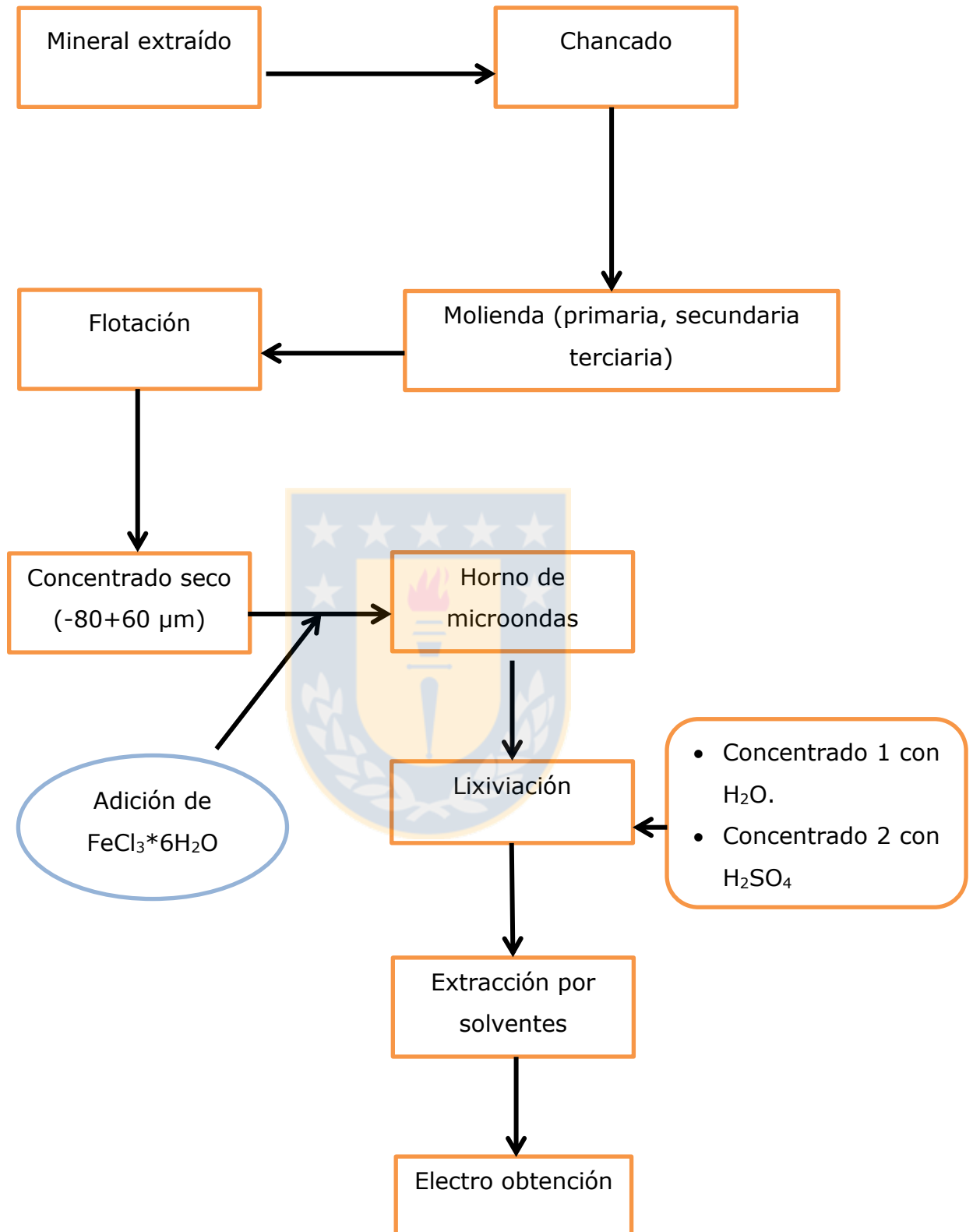


Figura 5.3: Diagrama de proceso para los concentrados 1 y 2 usando microondas.

## 6. DISCUSIÓN

El uso de la energía de microondas en la mayor parte de los casos estudiados genera una mejora en la eficiencia de extracción de cobre en concentrados calcopiríticos. Hay dos factores que afectan el grado de influencia de las microondas en la recuperación total del cobre. Estos son el tamaño del reactor y las propiedades dieléctricas de la solución de lixiviación. Este último determina la profundidad de penetración ( $D_p$ ) de microondas en la solución. En el procesamiento hidrometalúrgico de la calcopirita, se requiere tratar grandes volúmenes de mezclas de lixiviación para obtener productos económicamente viables. Esto a su vez requiere reactores con grandes dimensiones de un orden de unos pocos metros. El efecto de las microondas en dicho sistema será insignificante debido a las limitaciones en términos de profundidad de penetración porque la profundidad de penetración de la solución de lixiviación de sulfato férrico es sólo 2,7 mm a una frecuencia de 2,45 GHz. Haciendo referencia a la Ecuación (2),  $D_p$  es inversamente proporcional a la frecuencia, constante dieléctrica y tangente de pérdida. Una forma de aumentar el  $D_p$  es utilizar fuentes de microondas de frecuencia más baja, por ejemplo, magnetrones que funcionan a 915 MHz. Cuando se midieron las propiedades dieléctricas de la disolución de sulfato férrico a una frecuencia de 931,5 MHz (la más próxima a 915 MHz) y a una temperatura de 86 °C (véase Tabla 5.7), se encontró que el  $D_p$  de esta solución era sólo de 3,8 mm.

Tabla 5.7: Propiedades dieléctricas de la solución de lixiviación de sulfato férrico a diferentes temperaturas <sup>[88]</sup>.

Material	Frecuencia (MHz)	T (°C)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$D_p$ (mm)
0,25 M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	931,5	24,5	49,2	115,2	4,1
0,25 M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> - 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	931,5	86	30,7	116	3,8
Agua destilada	1000	25	77	5,2	74

Este valor de  $D_p$  es muy bajo en comparación con las dimensiones de reactor comúnmente utilizadas en sistemas hidrometalúrgicos industriales. Incluso la profundidad de penetración del agua destilada a una frecuencia de 1000 MHz es de aproximadamente 70 mm, lo que disminuiría significativamente con la introducción de iones [6, 80]. Por consiguiente, no es práctico un enfoque tradicional para ampliar los sistemas de lixiviación por microondas para superar tales limitaciones en la profundidad de penetración. Sin embargo, a pesar de esto, la lixiviación por microondas de la calcopirita todavía tiene la característica única de calentamiento selectivo sobre la solución de lixiviación de alta pérdida. Esto podría explotarse diseñando nuevas formas de reactores que consisten en tubos estrechos múltiples circulados (del orden de la profundidad de penetración), optimizando el diseño de la cavidad de microondas junto con el uso de altos niveles de potencia de microondas aplicada. Esto último sería beneficioso para calentar muy rápidamente la superficie de la calcopirita a una temperatura elevada sobre la solución de lixiviación.



## 7. CONCLUSIONES

Se actualizó el estado del arte acerca del uso de la energía de microondas en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, con la posibilidad de uso en concentrados de extracción nacional, llegando a la conclusión de que es factible el uso de microondas en dos concentrados calcopiriticos nacionales.

Dentro del trabajo de investigación realizado se presentaron los mecanismos y las características mediante los cuales la energía de microondas provoca el calentamiento térmico en los minerales, en donde también se expuso una lista en la cual aparecen los procesos metalúrgicos en los cuales la energía de microondas ha tenido un aporte significativo en el procesamiento de minerales.

Se expusieron una serie de trabajos de investigación en los cuales se utilizaba la energía de microondas en el procesamiento de minerales sulfurados de cobre, esto se hizo con el fin de informar que este tipo de calentamiento mediante microondas lleva un par de décadas siendo estudiado, ya que esta energía se considera una energía limpia que no emite gran cantidad de contaminación como los procesos convencionales de calentamiento como la fusión.

Mediante la cantidad de información recopilada podemos decir que el uso de microondas en la lixiviación de sulfuros de cobre es una herramienta eficaz al momento de usarla antes o durante la lixiviación de minerales de sulfuros de cobre, se ha demostrado mediante estudios que la energía de microondas proporciona mecanismos de calentamiento diferentes a los convencionales, en donde estos mecanismos son el principal motor de los beneficios que obtenemos de la energía de microondas en la lixiviación de minerales de sulfuro de cobre.

Como conclusión general, podemos afirmar que el uso de microondas para lixiviar minerales calcopiríticos es un mecanismo válido, libre de contaminación ambiental por la no liberación de gases tóxicos y es un proceso mucho más rápido que la lixiviación convencional y el proceso de fusión que se usa comúnmente para concentrados de alto contenido de cobre.



## 8. RECOMENDACIONES

Como recomendación para el uso de la energía de microondas sobre un concentrado calcopirítico para poder conseguir recuperaciones de cobre altas en el proceso de lixiviación, es que el concentrado calcopirítico tenga unas composiciones similares a las que uso Havlik en su experimento o como el concentrado 1 proveniente de Chagres.

Otra recomendación es que se deben utilizar tamaños de reactor pequeños, ya que se mencionó que en reactores pequeños es donde se lograban mejores resultados de eficiencia de cobre.



## 9. REFERENCIAS

1. Microwave Processing: Fundamentals and Applications. Composites: Part A, 30, pp. 1055-1071. Thostenson, E.T. & Chou, T.-W. (1999).
2. Processing Materials with Microwave Energy. Materials Science and Engineering, A 287, pp.153-158. Clark, D.E., Folz, D.C. & West, J.K. (2000).
3. Microwave processing of Materials. National Academy Press, Washington D.C ([www.nap.edu/openbook/](http://www.nap.edu/openbook/)). Committee on Microwave Processing materials, National Materials Advisory Board, Commission on Engineering and Technical Systems, National Research Council, (1994).
4. Microwave Treatment of Minerals- A Review. Minerals Engineering, 11(11), pp. 1081-1087. Kingman, S.W. & Rowson, N.A., (1998).
5. Microwave-assisted dissolution of pyrite in acidic ferric sulphate solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 5145– 5150. Kuslu, S., Bayramoglu, M., 2002.
6. Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating/Roger Meredith. Institution of Electrical Engineers, London. Meredith, R.J., 1998.
7. Investigation into microwave heating of Uranium dioxide, PhD thesis, University of Nottingham. Fletcher, R., 1995.
8. Industrial Microwave Heating Peter Peregrinus, London. Metaxas, A.C., Meredith, R.J., 1983.
9. Application of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. Chemical Society Reviews 20, 1 – 47. Mingos, D.M.P., Baghurst, D.R., 1991.

10. Hydrometallurgy 73, pág. 191. M. Al-Harabsheh, S.W. Kingman (2004).
11. Microwave chemistry. Chemical Society Reviews 26, 233–238. Galema, S.A., 1997.
12. Microwave Tempering of Shrimp with Susceptors, Master thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, USA. Schaefer, M.D., 1999.
13. K.E. Haquer Int. J. Miner. Process. 57, pág. 3 (1999).
14. Understanding Microwave Heating Cavities Archtech. House, London. Chan, T.V.C.T., 2000.
15. Topical review. High-temperature microwave processing of materials. Journal of Physics. D, Applied Physics 34, 55–75. Bykov, Yu.V., Rybakov, K.I., Semenov, V.E., 2001.
16. Microwave processing of Minerals, PhD thesis, University of Nottingham, Nottingham, UK, pp. 110– 115. Cumbane, A.J., 2003.
17. Microwave-assisted metallurgy, International Materials Reviews, 60:1, 33. Zhiwei Peng & Jiann-Yang Hwang (2015).
18. 'The influence of microwave on the leaching kinetics of sulphide minerals', 4th World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications, 2004 AIChE Annual Meeting Conference Proceedings, Austin, TX, November 2004, Austin Convention Centre, 48–49. M. Al-Harabsheh, S. Kingman, N. Hankins, C. Somerfield and S. Bowater, 2004.
19. Microwave athermal effects in chemistry: a myth's autopsy – part I: historical background and fundamentals of wave-matter interaction', J. Microw. Power Electromagn. Energy, 31, 87–100. D. Stueriga and P. Gaillard, 1996.

20. 'Microwave athermal effects in chemistry: a myth's autopsy – part II: orienting effects and thermodynamic consequences of electric field', *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, 31, 101–113. D. Stueriga and P. Gaillard, 1996.
21. 'Diffusion in microwave-heated ceramics', *Chem. Mater.*, 17, 3426–3432. A. G. Whittaker, 2005.
22. 'Mechanisms for nonthermal effects on ionic mobility during microwave processing of crystalline solids', *J. Mater. Res.*, 7, 495–501. J. H. Booske, R. F. Cooper and I. Dobson, 1992.
23. 'Microwave enhanced reaction kinetics in ceramics', *Mater. Res. Innovat.*, 1997, 77–84 J. H. Booske, R. F. Cooper and S. A. Freeman, 1997.
24. 'Modeling and numerical simulations of microwave-induced ionic transport', *J. Appl. Phys.*, 83, 5761–5772. S. A. Freeman, J. H. Booske and R. F. Cooper, 1998.
25. 'Thermodynamics of microwave (polarized) heating systems', *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, 30, 90–96. B. Adu, L. Otten, E. Afenya and P. Groenevelt, 1995.
26. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *International Journal of Mineral Processing* 57, 1– 24. Haque, K.E., 1999.
27. 'Microwave reduction of copper (II) oxide and malachite concentrate', *Miner. Eng.*, 24, 903–913. M. Samouhos, R. Hutcheon and L. Paspaliaris, 2011.
28. 'Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow', *Miner. Eng.*, 16, 893–919. R. R. Moskalyk and A. M. Alfantazi, 2003.
29. 'Heating rate of minerals and compounds in microwave field', *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, 6, 35–40. Y. Hua and C. Liu, 1996.

30. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. Canadian Metallurgical Quarterly 28 (4), 337– 344. Dutrizac, J.E., 1989.
31. Hydrometallurgy – Principles and applications, Woodhead Publ. Ltd., Cambridge, UK, 2008, ISBN 978-1-84569-407-4. Havlik, 2010.
32. USGS mineral informations, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/index.html>.
33. Microwave Leaching of Chalcopyrite – Possible Improvement in Hydrometallurgy, pág 25. Havlik, 2010.
34. The leaching of sulphide minerals in chloride media. Hydrometallurgy 29, 1 –45. Dutrizac, J.E., 1992.
35. Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. Hydrometallurgy 23, 153– 176. Dutrizac, J.E., 1990.
36. Activation and leaching of chalcopyrite concentrate. CIM Bulletin 66 (734), 88– 93. Subramanian, K.N., Kanduth, H., 1973.
37. Sulfidation of chalcopyrite with elemental sulphur. Metallurgical and Materials Transactions. B, Process Metallurgy and Materials processing Science 34B, 15– 23. Padilla, R., Rodriguez, M., Ruiz, M.C., 2003.
38. Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopyrite. Hydrometallurgy 49, 103– 123. Maurice, D., Hawk, J.A., 1998.
39. Ferric chloride leaching of mechanically activated pentlandite – chalcopyrite concentrate. Hydrometallurgy 52, 289–312. Maurice, D., Hawk, J.A., 1999.
40. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. Minerals Engineering 8 (10), 1125–1134. Havlik, T., Kammel, R., 1995.

41. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 57, 31– 38. Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2000.
42. The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Met. Trans. B* 9B, 431-439. Dutrizac, J.E., 1978.
43. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Met. Trans. B* 12B, 371- 378. Dutrizac, J.E., 1981.
44. The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous ferric sulphate solutions. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245, 955–959. Dutrizac, J.E., MacDonald, R.J.C., Ingraham, T.R., 1969.
45. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* 39 (1–3), 25–48. Hackl, R.P., Dreisinger, D.B., Peters, E., King, J.A., 1995.
46. The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate. *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy* 18 (3), 489–496. Hirato, T., Majima, H., Awakura, Y., 1987.
47. A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* 47 (1), 37–45. Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 1997.
48. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy* 60 (3), 185–197. Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2001.
49. Reaction mechanism for the acid ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy* 10, 149–158. Munoz, P.B., Miller, J.D., Wadsworth, M.E., 1979.

50. Leaching of high solids, attritor-ground chalcopyrite concentrate by in situ generated ferric sulphate solution. *Metallurgical Transactions B—Process Metallurgy* 11, 89–93. Tiwari, B.L., Kolbe, J., Hayden Jr., H.W., 1980.
51. USBM RI 7823. Baur, J.B., Gibbs, H.L., Wadsworth, M.E., 1974
52. In: Yannopoulos, J.C., Agarwal, J.C. (Eds.), *Extractive Metallurgy of Copper*. AIME, New York (sited in Dutrizac, 1981). Beckstead, L.W. et al., 1976.
53. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and ozone presence. *Acta Metallurgica Slovaca*, 193–197. Havlik, T., Ukasik, M., 2001.
54. The leaching of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride. In: Yannopoulos, J.C., Agarwal, J.C. (Eds.), *Extractive Metallurgy of Copper*. AIME, New York, pp. 632–653. Jones, D.L., Peters, E., 1976.
55. Electrochemical aspects of leaching of copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. *Australian Journal of Chemistry* 34, 13–34. Parker, A.J., Paul, R.L., Power, G.P., 1981.
56. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* 71 (1–2), 265. Parker, A., Klauber, C., Kougianos, A., Watling, H.R., van Bronswijk, W., 2003.
57. Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data \* 1. *Hydrometallurgy* 41 (2–3), 119. Prosser, A.P., 1996.
58. Process for the recovery of copper from its ores. US Patent 4324582. Kruesi, P.R., Frahm, V.H., 1982.
59. Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds. *Minerals and Metallurgical Processing* 5 (1), 39– 42. Walkiewicz, J.W., Kazonich, G., McGill, S.L., 1988.

60. A fundamental study of the heating effect of 2.45 MHz microwave radiation of minerals. Thesis, University of Birmingham, Birmingham. Harrison, P.C., 1997.
61. Microwave leaching of chalcopyrite. *Acta Metallurgica Slovaca* 7 (1), 27–33 (Slovak). Popovicova, M., Havlik, T., 2001.
62. Use of microwave energy for chalcopyrite leaching. *Metall* 56 (3), 131– 134. Havlik, T., Popovicova, M., Ukasik, M., 2002.
63. *Hydrometallurgy* 73, pág. 194-195. M. Al- Harahsheh, S.W. Kingman (2004).
64. Modern methods of Oxidative leaching of chalcopyrite leaching. *Acta Metallurgica Slovaca* 4, 62–68 (special issue). Havlik, T., Miskufova, A., Tatarka, P., 2001.
65. Sulphuric acid leaching of chalcopyrite concentrate assisted by application of microwave energy. *Proceeding of COPPER 95-COPRE 95 international conference. Electrorefining and Hydrometallurgy of Copper*, vol. 3. The Metallurgical Society of CIM, Santiago, Chile, pp. 549– 557. Antonucci, V., Correa, C., 1995.
66. Microwave processing of chalcopyrite. *Minerals Processing '98*, Western Cape Branch of SAIMM, Cape Town. Bradshaw, S.M., Beckmann, A., 1998.
67. Molybdenite concentrate cleaning by copper sulfation activated by microwave. *Minerals Engineering* 14 (11), 1411– 1419. Yianatos, J.B., Antonucci, V., 2001.
68. Microwave Leaching of Chalcopyrite – Possible Improvement in Hydrometallurgy. pag 25-28. Havlik, 2010.
69. Microwave Leaching of Chalcopyrite – Possible Improvement in Hydrometallurgy pag 25-28, figuras y tablas. Havlik, 2010.
70. The effect of microwave radiation upon the comminution and beneficiation of minerals. PhD thesis, The University of Birmingham. Kingman, S.W., 1998.



71. The influence of microwaves on the leaching kinetics of chalcopyrite. *Minerals Engineering* 18 (13– 14), 1259. Al-Harashsheh, M., et al. 2005.
72. *Minerals Engineering* 18, pág 1261. M. Al-Harashsheh et al., 2005.
73. *Minerals Engineering* 18 , pág 1263-1264. M. Al-Harashsheh et al., 2005.
74. *Int. J. Miner. Process.* 80, pág. 200-201. M. Al-Harashsheh et al., 2006.
75. Leaching behaviour of complex sulphide concentrate with ferric chloride by microwave irradiation. *Rare Metals* 16 (2), 153–155. Weian, D., 1997.
76. Application of microwave oven sample dissolution in analysis. *Analytical Chemistry* 56, 2233–2237. Nadkarni, R.A., 1984.
77. Microwave-assisted leaching — a review. *Hydrometallurgy* 73, 189–203. Al-Harashsheh, M., Kingman, S.W., 2004.
78. Heap bioleaching of chalcopyrite: a review. *Minerals Engineering* 21, 355–365. Pradhan, N., Nathsarma, K.C., Srinivasa Rao, K., Sukla, L.B., Mishra, B.K., 2008.
79. Comprehensive modelling study of chalcocite column and heap bioleaching. In: Riveros, P.A., et al. (Ed.), *Hydrometallurgy of Copper, Proceedings of Copper vol. 6*, CIM-MetSoc, Montreal, Canada, pp. 493–516. Dixon, D.G., Petersen, J., 2003.
80. Thermally assisted liberation — a review. *Minerals Engineering* 3 (1–2), 181–185. Fitzgibbon, K.E., Veasey, T.J., 1990.
81. The reality of non-thermal effect in microwave assisted leaching systems? *Hydrometallurgy* 84 (1–2), 1–13. Al-Harashsheh, M., Kingman, S., Bradshaw, S., 2006.

82. Understanding microwave assisted breakage. *Minerals Engineering* 18, 659–669. Jones, D.A., Kingman, S.W., Whittles, D.N., Lowndes, I.S., 2005.
83. *Hydrometallurgy* 108, pág. 161. R. Schmuhl et al., 2011.
84. The relative transparency of minerals to microwave radiation. *Canadian Metallurgical Quarterly* 23 (3), 349– 351. Chen, T.T., Dutrizac, J.E., Haque, K.E., Wyslouzil, W., Kashyap, S., 1984.
85. Bonded-particle modelling of microwave-induced damage in ore particles. *Minerals Engineering* 23 (10), 780–790. Ali, A.Y., Bradshaw, S.M., 2010.
86. Mediciones multi-espectrales aplicadas a la caracterización de la combustión flash de concentrados de cobre a nivel de laboratorio. 33-37. González, V.F, 2016.
87. Outotec Research Oy: HSC Chemistry 6. Version 6.12. Programa computacional.
88. *Int. J. Miner. Process.* 80, pág. 203. M. Al-Harahsheh et al., 2006.

## 10. ANEXOS

### 10.1. Esquema de polarización dipolar

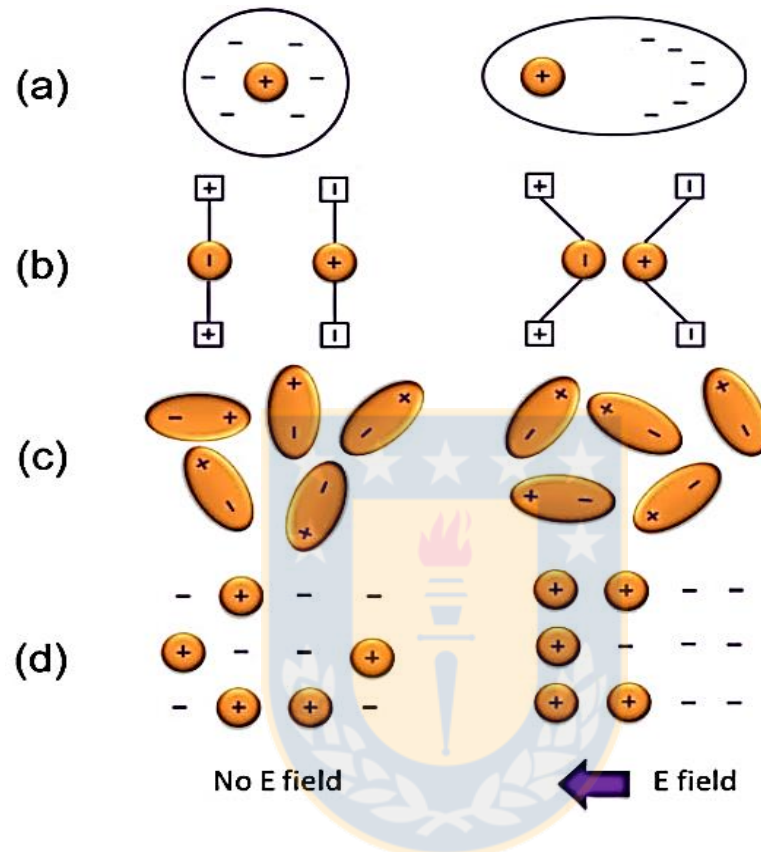


Figura 10.1: Esquema de polarización dipolar; (a) Polarización de electrones (b) Polarización atómica (c) Polarización por orientación (d) Polarización de carga espacial.

## 10.2. Precipitación de goethita



Figura 10.2: Precipitación hidrolítica de goethita desde la lixiviación para diferentes tiempo de lixiviación.

### 10.3. Esquema típico sistema de microondas multimodo

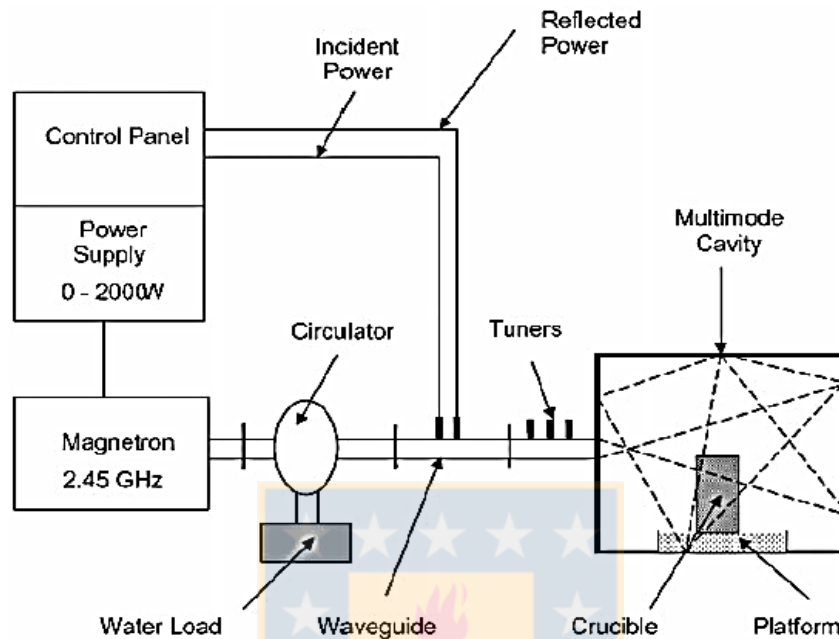


Figura 10.3: Esquema típico de un sistema de calentamiento por microondas multimodo, que consiste en un magnetrón a 2,45 GHz con una potencia ajustable entre 0-2 kW, utilizado en metalurgia extractiva. Tener en cuenta que algunos componentes tales como el agitador y el dispositivo de medición de temperatura están ausentes.

## 10.4. Fotografía electromagnética cavidad monomodo

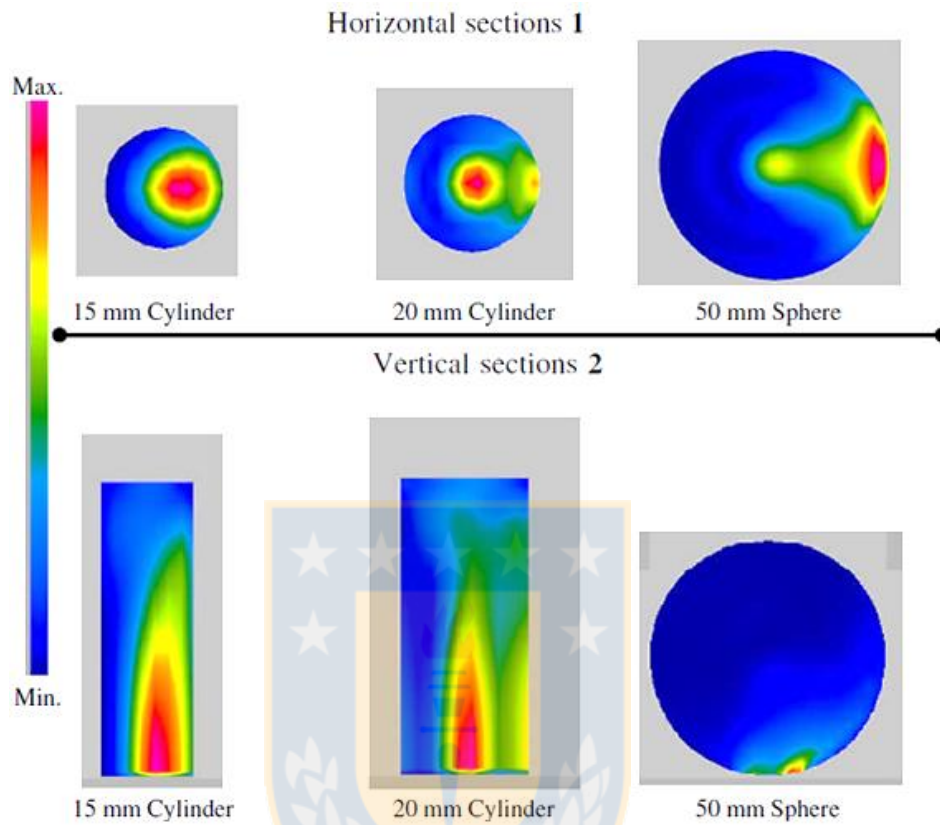


Figura 10.4: Mapas de densidad de potencia tomados a lo largo del eje horizontal y vertical de la cavidad monomodo a una temperatura de 86 °C, para diferentes tamaño de reactor.

### 10.5. Sulfuro de cobre de baja ley pre tratado con microondas

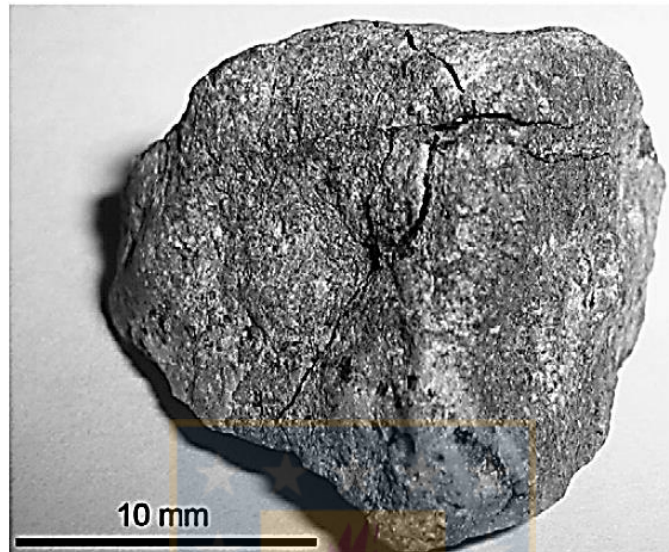


Figura 10.5: Influencia del pre tratamiento con microondas de partículas de un mineral de sulfuro de cobre finamente diseminado. Condiciones del pre tratamiento con microondas: frecuencia=2 Hz; tiempo de pulso "on"=100  $\mu$ s; potencia de microondas= 80% de 5,6 kW; tiempo irradiación=30 s; energía absorbida por el mineral=0,23 kJ/g.

## 10.6. Mineraloquímica concentrados

Tabla 10.1: Química de las especies presentes en concentrados.

<b>Especies</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>As</b>	<b>Mo</b>	<b>Pb</b>	<b>ZN</b>
Calcopirita	34,63	30,43	34,94	-	-	-	-	-	-	-
Bornita	63,31	11,13	25,56	-	-	-	-	-	-	-
Pirita	-	46,55	53,45	-	-	-	-	-	-	-
Sulfuros de Cobre	66,46	-	33,54	-	-	-	-	-	-	-
Óxidos de Fe/hidróxidos <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Espinela Fe-(Si)	-	44,81	-	31,41	13,78	-	-	-	-	-
Fase (Cu)-Fe 'óxido'	31,11	27,26	-	22,89	2,27	0,64	-	-	-	-
Óxidos Cu	88,82	-	-	11,18	-	-	-	-	-	-
Cu-As-S	48,41	-	32,57	-	-	-	19,02	-	-	-
Cu-S (As)	48,89	-	31,33	-	-	-	19,78	-	-	-
Molibdenita	-	-	40,06	-	-	-	-	59,95	-	-
Sulfuros Pb	-	-	13,4	-	-	-	-	-	86,6	-
Esfalerita	-	2,88	33,06	-	-	-	-	-	-	64,06

<sup>1</sup>Se asume goethita y muscovita 50-50, de acuerdo al reporte Excel de mineraloquímica de concentrados.



## 10.7. Verificación contenido de Cu, Fe y S

Tabla 10.2: Ejemplo de cálculo Cu, Fe y S para el concentrado 1.

Especies	formula química	Composición (%)	% Peso	Cu	Fe	S
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	100	89,168	30,88	27,14	31,16
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	100	0,891	0,56	0,1	0,23
Pirita	FeS <sub>2</sub>	100	5,082	-	2,37	2,72
Sulfuros de Cobre	CuS	100	1,999	1,33	-	0,64
Óxidos de Fe/hidróxidos	KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	50	0,455	-	-	-
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	50		-	0,16	-
Espinela Fe-(Si)	2*FeO*SiO <sub>2</sub>	100	0,056	-	0,03	-
Fase (Cu)-Fe 'óxido'	CuFeO <sub>2</sub>	100	0,018	0,01	0,01	-
Óxidos Cu	Cu <sub>2</sub> O	100	0,024	0,02	-	-
Cu-As-S	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	100	0,058	0,03	-	0,02
Cu-S (As)	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	100	0,011	0,01	-	0,00
Molibdenita	MoS <sub>2</sub>	100	0,28	-	-	0,11
Sulfuros Pb	PbS	100	0,003	-	-	0,00
Esfalerita	ZnS	95,2	0,055	-	-	0,02
	FeS	4,8		-	0,00	0,00
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	100	0,647	-	-	-
Ganga	-	-	1,252	-	-	-
TOTAL			100,00	<b>32,83</b>	<b>29,80</b>	<b>34,92</b>

Esperado (Qemscan)	33,53	29,95	34,6
Esperado (Químico)	30,27	27,55	32,25
<b>Promedio (Qemscan, Químico)</b>	<b>31,9</b>	<b>28,75</b>	<b>33,43</b>
<b>Calculado en composición concentrado</b>	<b>32,83</b>	<b>29,80</b>	<b>34,92</b>