



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**DISEÑO DE MEJORES PRÁCTICAS OPERACIONALES EN EL
PROCESAMIENTO DE CONCENTRADOS DE MOLIBDENO PARA
MINERA LOS PELAMBRES**

*MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA*

SEBASTIÁN ALBERTO FREDES MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:

GONZALO MONTES-ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

ANDRÉS NÚÑEZ SALAZAR

SANTIAGO DE CHILE
2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL QUÍMICO E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA
POR: SEBASTIÁN ALBERTO FREDES MUÑOZ
FECHA: 2015
PROFESOR GUÍA: SR. GONZALO MONTES-ATENAS

DISEÑO DE MEJORES PRÁCTICAS OPERACIONALES EN EL PROCESAMIENTO DE CONCENTRADOS DE MOLIBDENO PARA MINERA LOS PELAMBRES

El objetivo de este trabajo es diseñar estrategias de proceso que conduzcan a la implementación de mejores prácticas operacionales para los procesos de Cementación de cobre y Cloración de soluciones ferrosas para la producción de soluciones lixiviantes en la Planta de Lixiviación Férrica de Minera los Pelambres (AMSA).

Para llevar a cabo lo anterior, la metodología del trabajo se dividió en las siguientes tres etapas independientes: (i) análisis estadístico histórico de los datos industriales de ambos procesos durante los meses de junio, julio y agosto del año 2014, (ii) realización de experimentos de cementación para evaluar el efecto de utilizar 4 materiales cementantes distintos (en geometría y composición) en la eficiencia y cinética del proceso, (iii) desarrollo de un modelo semi-empírico del proceso de Cloración basado en los datos industriales mediante un ajuste de parámetros. Posteriormente, se realizó una integración de la información obtenida para generar rangos de operación óptimos de variables relevantes para aumentar la eficiencia del proceso global.

Se determinó que las principales causas en la disminución de la eficiencia del proceso de cementación de cobre corresponden a: (a) un exceso de la concentración de ion férrico en la solución de alimentación a cementación sobre $22 \left[\frac{g}{L} \right]$ y a (b) una masa insuficiente de material cementante que no asegura una razón $\left[\frac{kg Cu}{kg Fe^0} \right]$ de 0,84.

El estudio experimental de Cementación indica que los materiales que poseen mayor área superficial específica permiten obtener mejores resultados y mantienen su reactividad luego de 30 [min] de reacción. Estos materiales funcionarían bien aún a bajas concentraciones de cobre inicial en solución. Adicionalmente, se estableció que es posible cementar cobre utilizando chips de bolas de acero, desechos provenientes del proceso de Molienda, lo que genera una oportunidad interesante para la reutilización de este material.

Existe una dependencia estadística entre la eficiencia de los procesos de Cementación y Cloración y la razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso $\left(\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \right)$. Los rangos operacionales recomendados para esta variable que conducen a la implementación de mejoras operacionales, pues logran eficiencias en los procesos de Cementación y Cloración de [80%-100%] y [92,5%-100%], respectivamente, son:

Lixiviación	Cementación	Cloración
[13,1 – 39,5]	[0,00 – 0,14]	[0,00 – 0,02]

DEDICATORIA

Dedicado a Felipe Ignacio Fredes Muñoz, mi hermano, quien ha sido mi compañero y mi amigo durante todos estos años de estudiante. Ha decidido seguir un camino similar al mío, obteniendo resultados que me llenan de orgullo y alegría. No me cabe ninguna duda que su esfuerzo será, tarde o temprano, recompensado y espero que este trabajo le sirva de alguna forma para no desanimarse nunca y seguir siempre adelante a pesar de todos los obstáculos y dificultades que se presenten.

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su apoyo y amor incondicional durante toda mi vida. No habría podido lograrlo si no fuera por ellos. Gracias por guiarme por el camino correcto y hacerme ser quien soy ahora. Muchas gracias por absolutamente todo. Los amo.

Al profesor Gonzalo Montes-Atenas por su increíble trabajo como guía de este trabajo. Gracias por ayudarme a aterrizar las ideas, apoyarme en la toma de decisiones y motivarme a llegar cada vez más lejos. Gracias por su infinita paciencia y por todos sus consejos de vida.

A Andrés Núñez Salazar y a todo el equipo de la Planta de Lixiviación Férrica de Minera Los Pelambres (AMSA) por brindarme la oportunidad de realizar mi Memoria en su empresa y por todo el apoyo durante el transcurso de este trabajo. Gracias por facilitar las muestras necesarias para los experimentos y por el financiamiento de los análisis realizados.

A Emma Fonseca Passi, por acogerme como su pupilo en el laboratorio y enseñarme todo lo necesario para el desarrollo de este trabajo. Gracias por toda su paciencia y preocupación en cada actividad realizada. Gracias por el cariño y el buen trato de todos los días.

A mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología por todas las risas y buenas experiencias de estos 6 largos años de carrera. Gracias a aquellos que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, a los que trabajaron conmigo, a los que me soportaron en mis momentos de estrés, a los que me apoyaron en momentos de crisis, a esa compañera de la cual me enamoré y con la cual viví una hermosa relación, y, por supuesto, gracias a quienes hoy en día considero mis amigos.

A Roberto Sepúlveda Caro por ayudarme a resolver dudas sobre el software Matlab y tener excelente disposición.

A Ramón Bugueño, Juan Carlos Salgado, Paulina Quevedo y Rodrigo Bahamondes por ayudarme en la preparación de muestras de material cementante.

A Ana María Rojo por su apoyo en la gestión de los análisis de microscopía y por su ayuda en el desarrollo de modelos estadísticos.

A “Minerals and Metals Characterisation and Separation Research Group” por todo el apoyo, compañerismo y el conocimiento que he adquirido gracias a ustedes.

Al laboratorio de Hidrometalurgia de la Universidad de Chile por permitir la realización de mis experimentos y por darme la oportunidad de conocer a un grupo de personas a las que les guardaré un cariño especial por siempre.



TABLA DE CONTENIDO

1	<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>1</u>
1.1	CONTEXTO	1
1.2	MOTIVACIÓN	2
1.3	OBJETIVOS	2
1.3.1	OBJETIVO GENERAL	2
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.4	ALCANCE.....	3
1.5	ESTRUCTURA	3
2	<u>ANTECEDENTES DEL ESTUDIO</u>	<u>5</u>
2.1	FUNDAMENTOS	5
2.1.1	CEMENTACIÓN.....	5
2.1.2	CLORACIÓN	22
2.2	ANTECEDENTES DE LA OPERACIÓN.....	30
2.2.1	MINERA LOS PELAMBRES.....	30
2.2.2	PROCESO PRODUCTIVO GENERAL.....	30
2.2.3	PLANTA DE LIXIVIACIÓN FÉRRICA	31
2.2.4	CONDICIONES DE OPERACIÓN	34
3	<u>METODOLOGÍA.....</u>	<u>38</u>
3.1	ANÁLISIS CRÍTICO DE PLANTA.....	38
3.1.1	EL PROCESO DE CEMENTACIÓN	38
3.1.2	EL PROCESO DE CLORACIÓN.....	39
3.1.3	ANÁLISIS CON SOFTWARE <i>CHEM EQL</i>	39
3.2	TRABAJO EXPERIMENTAL: CEMENTACIÓN DE COBRE	43
3.2.1	EXPERIMENTOS DE PRUEBA	44
3.2.2	EXPERIMENTOS DE CINÉTICA DE CEMENTACIÓN	48
3.2.3	MODELO DE CINÉTICA DE REACCIÓN.....	54
3.3	MODELAMIENTO Y ANÁLISIS DEL POTENCIAL DE CELDA DEL PROCESO DE CLORACIÓN....	56
3.3.1	ANÁLISIS DEL POTENCIAL REDOX	56
3.3.2	MODELO EMPÍRICO DEL PROCESO DE CLORACIÓN	59
	INTEGRACIÓN DE PROCESOS.....	61
4	<u>RESULTADOS.....</u>	<u>63</u>
4.1	ANÁLISIS CRÍTICO DE PLANTA.....	63
4.1.1	EL PROCESO DE CEMENTACIÓN	63
4.1.2	EL PROCESO DE CLORACIÓN.....	71
4.1.3	ANÁLISIS CON SOFTWARE <i>CHEM EQL</i>	78
4.2	TRABAJO EXPERIMENTAL: CEMENTACIÓN DE COBRE	85
4.2.1	EXPERIMENTOS DE CINÉTICA DE CEMENTACIÓN	86
4.2.2	MODELO DE CINÉTICA DE REACCIÓN.....	94
4.3	MODELAMIENTO Y ANÁLISIS DEL POTENCIAL DE CELDA DEL PROCESO DE CLORACIÓN....	95
4.3.1	ANÁLISIS DEL POTENCIAL REDOX	95

4.3.2	MODELO EMPÍRICO DEL PROCESO DE CLORACIÓN	99
5	<u>INTEGRACIÓN DE PROCESOS</u>	101
6	<u>CONCLUSIONES</u>	105
7	<u>RECOMENDACIONES</u>	106
	<u>BIBLIOGRAFÍA</u>	109
	<u>ANEXOS</u>	113
	ANEXO A. OBTENCIÓN DEL SOFTWARE <i>CHEM EQL</i>	113
	ANEXO B. REGISTROS HISTÓRICOS	114
	1. ALIMENTACIÓN Y TIEMPO DE REACCIÓN DE CEMENTACIÓN	114
	2. COMPOSICIÓN SOLUCIÓN RICA	116
	3. COMPOSICIÓN SOLUCIÓN FERROSA Y EFICIENCIA DE CEMENTACIÓN	117
	4. COMPOSICIÓN SOLUCIÓN FÉRRICA Y EFICIENCIA DE CLORACIÓN.	119
	ANEXO C. RESULTADOS SOFTWARE <i>CHEM EQL</i>	121
	1. SOLUCIÓN RICA	121
	2. SOLUCIÓN FERROSA	123
	3. SOLUCIÓN FÉRRICA	125
	ANEXO D. RESULTADOS TRABAJO EXPERIMENTAL DE CEMENTACIÓN	127
	1. EXPERIMENTOS DE PRUEBA	127
	2. EXPERIMENTOS CINÉTICOS DEFINITIVOS	130
	ANEXO E. CÁLCULO DE POTENCIALES DE OXIDACIÓN DE HIERRO (II) A HIERRO (III)	137
	ANEXO F. RESULTADOS TRABAJO EXPERIMENTAL DE CLORACIÓN	147
	ANEXO G. CÓDIGOS <i>MATLAB</i> UTILIZADOS	148
	1. MODELO DE CINÉTICA DE REACCIÓN DE CEMENTACIÓN	148
	2. MODELO EMPÍRICO DEL PROCESO DE CLORACIÓN	149
	3. CORRELACIÓN MULTIVARIABLE	150
	ANEXO H. CORRELACIÓN ENTRE PROCESOS	152
	1. CEMENTACIÓN VS. LIXIVIACIÓN	152
	2. CLORACIÓN VS. CEMENTACIÓN	153

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Potenciales estándar de electrodo, a 298 [K], en disolución acuosa 1 M [3].	6
Tabla 2-2. Potenciales de celda y cambios de energía libre estándar asociados a distintos sistemas de cementación a temperatura ambiente [1, 2].	7
Tabla 2-3. Expresiones diferenciales e integrales para la cinética de cementación según el tipo de control.	13
Tabla 2-4. Efecto de la concentración de ion cúprico en el tamaño de partícula del cobre precipitado utilizando hierro [21].	18
Tabla 2-5. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el tamaño de partícula del cobre precipitado utilizando hierro. [21]	19
Tabla 2-6. Medida experimental del potencial estándar de una solución de ion ferroso y ion férrico.	27
Tabla 2-7. Condiciones de operación del reactor de cementación.	35
Tabla 2-8. Condiciones de operación del reactor de cloración.	37
Tabla 3-1. Condiciones experimentales para los experimentos de prueba.	46
Tabla 3-2. Condiciones experimentales para los experimentos de cinética.	48
Tabla 3-3. Soluciones utilizadas para estudiar el efecto del cambio en la razón Fe^{+3}/Fe^{+2} en el potencial.	58
Tabla 3-4. Soluciones utilizadas para estudiar el efecto del cambio en la concentración de ion cloruro en el potencial.	59
Tabla 3-5. Modelos propuestos para la eficiencia del proceso de cementación.	61
Tabla 3-6. Modelos propuestos para la eficiencia del proceso de cloración.	61
Tabla 4-1. Estadística descriptiva de las variables en estudio del proceso de cementación para el período de junio, julio y agosto 2014.	63
Tabla 4-2. Estadística descriptiva de las variables en estudio del proceso de cloración para el período de junio, julio y agosto 2014.	71
Tabla 4-3. Parámetros utilizados en el software <i>Chem EQL</i> .	78
Tabla 4-4. Resultados de área específica y densidad para cada tipo de material en estudio: (A) Láminas de hierro, (B) Tiras delgadas de hierro, (C) Alambres rígidos de hierro y (D) Chips de bolas de acero.	85
Tabla 4-5. Resultados de análisis de microscopía electrónica para cada tipo de material utilizado en este estudio.	85
Tabla 4-6. Velocidades iniciales de Cementación de cada material para cada método de reconciliación utilizado.	92
Tabla 4-7. Átomos de cobre depositados por nanómetro cuadrado de cada material para cada método de reconciliación utilizado.	93
Tabla 4-8. Valor de los parámetros k , S y β , para el modelo cinético de Cementación para cada tipo de material utilizado.	94
Tabla 4-9. Concentraciones promedio de ion ferroso e ion férrico para el mes de junio.	95
Tabla 4-10. Concentraciones promedio recalculadas de ion ferroso e ion férrico a la salida del proceso de cloración.	96
Tabla 4-11. Valores del potencial estándar (E°) y calculado con las concentraciones de la solución férrica (E) para diferentes reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) a 40 [°C].	96
Tabla 4-12. Resultados obtenidos para los parámetros de estudio luego de realizar el ajuste.	100
Tabla 5-1. Resultados de la correlación multivariable entre la eficiencia del proceso de Cementación y sus variables de entrada.	102

Tabla 5-2. Resultados de la correlación multivariable entre la eficiencia del proceso de cloración y sus variables de entrada. _____	102
Tabla 5-3. Rango operacional para la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ en la entrada del proceso de Cementación para una eficiencia determinada. _____	103
Tabla 5-4. Rango operacional para la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ en la entrada del proceso de Cloración para una eficiencia determinada. _____	103
Tabla 5-5. Rangos de operación óptimos para la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ en la entrada de cada uno de los procesos relevantes del circuito de procesamiento de concentrados de molibdeno de Minera Los Pelambres. _____	104
Tabla B-1. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de junio. Parte I. _____	114
Tabla B-2. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de junio. Parte II. _____	114
Tabla B-3. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de julio. Parte I. _____	114
Tabla B-4. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de julio. Parte II. _____	114
Tabla B-5. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de agosto. Parte I. _____	114
Tabla B-6. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de agosto. Parte II. _____	115
Tabla B-7. Composición solución rica para el mes de junio. Parte I. _____	116
Tabla B-8. Composición solución rica para el mes de junio. Parte II. _____	116
Tabla B-9. Composición solución rica para el mes de julio. Parte I. _____	116
Tabla B-10. Composición solución rica para el mes de julio. Parte II. _____	116
Tabla B-11. Composición solución rica para el mes de agosto. Parte I. _____	116
Tabla B-12. Composición solución rica para el mes de agosto. Parte II. _____	116
Tabla B-13. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de junio. Parte I. _____	117
Tabla B-14. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de junio. Parte II. _____	117
Tabla B-15. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de julio. Parte I. _____	117
Tabla B-16. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de julio. Parte II. _____	117
Tabla B-17. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de agosto. Parte I. _____	117
Tabla B-18. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de agosto. Parte II. _____	118
Tabla D-19. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de junio. Parte I. _____	119
Tabla D-20. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de junio. Parte II. _____	119
Tabla D--21. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de julio. Parte I. _____	119
Tabla D-22. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de julio. Parte II. _____	119

Tabla D-23. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de agosto. Parte I.	119
Tabla D-24. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de agosto. Parte II.	120
Tabla C-25. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	121
Tabla C-26. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	121
Tabla C-27. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	121
Tabla C-28. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	122
Tabla C-29. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	123
Tabla C-30. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	123
Tabla C-31. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	123
Tabla C-32. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	124
Tabla C-33. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	125
Tabla C-34. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	125
Tabla C-35. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.	125
Tabla C-36. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.	126
Tabla D-37. Resultados experimentos de prueba. Parte I.	127
Tabla D-38. Resultados experimentos de prueba. Parte II.	127
Tabla D-39. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 1). Parte I.	127
Tabla D-40. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 1). Parte II.	128
Tabla D-41. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 2). Parte I.	128
Tabla D-42. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 2). Parte II.	128
Tabla D-43. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 3). Parte I.	129
Tabla D-44. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 3). Parte II.	129

Tabla D-45. Resultados experimentos de cinética. Parte I.	130
Tabla D-46. Resultados experimentos de cinética. Parte II.	131
Tabla D-47. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 1). Parte I.	131
Tabla D-48. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 1). Parte II.	132
Tabla D-49. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 2). Parte I.	133
Tabla D-50. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 2). Parte II.	134
Tabla D-51. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 3). Parte I.	135
Tabla D-52. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 3). Parte II.	136
Tabla F-53. Resultados de la curva de potencial vs. razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$.	147
Tabla F-54. Resultados de la curva de potencial del par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ vs. La concentración de ion cloruro.	147
Tabla H-55. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de junio. Parte I.	152
Tabla H-56. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de junio. Parte II.	152
Tabla H-57. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de julio. Parte I.	152
Tabla H-58. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de julio. Parte II.	152
Tabla H-59. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de agosto. Parte I.	152
Tabla H-60. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de agosto. Parte II.	152
Tabla H-61. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de junio. Parte I.	153
Tabla H-62. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de junio. Parte II.	153
Tabla H-63. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de julio. Parte I.	153
Tabla H-64. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de julio. Parte II.	153
Tabla H-65. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de agosto. Parte I.	153
Tabla H-66. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de agosto. Parte II.	153

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Producción Chilena de Molibdeno Mina año 2013 (miles de Tm). Fuente: Cochilco.	1
Figura 2-1. Evolución de la cementación. (a) Etapa inicial; y (b) etapas posteriores luego de una pequeña reducción del metal [9].	10
Figura 2-2. Efecto de la concentración inicial de cobre en la constante de velocidad para la cementación de cobre con hierro [12].	13
Figura 2-3. Fotografía de chatarra de hierro [18].	17
Figura 2-4. Fotografía de hierro esponja [19].	17
Figura 2-5. Fotografía de virutas de hierro [20].	18
Figura 2-6. Morfología del cobre precipitado a partir de una solución de sulfato de cobre en aluminio (a) y en hierro (b) [11].	19
Figura 2-7. Esquema de un tambor rotatorio para la cementación de cobre [3].	20
Figura 2-8. Precipitadores de cono para la cementación de cobre utilizando hierro en partículas (a) y utilizando chatarra de hierro (b) [9].	21
Figura 2-9. Distribución de HOCl y OCl ⁻ en agua a diferentes valores de pH a 25 [°C] para una concentración de cloro de $5 \cdot 10^{-3}$ [M] [30].	24
Figura 2-10. Esquema de reactor de tipo columna. (a) Reactor <i>airlift</i> rectangular. (b) Reactor cilíndrico. [25, 40].	28
Figura 2-11. Diagrama de bloques del proceso productivo general de Minera Los Pelambres [44].	31
Figura 2-12. Circuito de tratamiento de concentrados de molibdeno en Planta de Lixiviación Férrica (PLF) de Minera Los Pelambres [44].	32
Figura 2-13. Evolución del potencial de celda en prueba piloto durante la cloración de ion ferroso [23].	34
Figura 2-14. Chatarra de hierro utilizada en el proceso de cementación.	36
Figura 2-15. Tambor rotatorio utilizado en el proceso de cementación.	36
Figura 2-16. Equipo utilizado en el proceso de cloración.	37
Figura 3-1. Ejemplo de ingreso de variables en software <i>Chem EQL</i> .	40
Figura 3-2. Procedimiento para obtener concentraciones en función del pH para un rango determinado en software <i>Chem EQL</i> .	41
Figura 3-3. Procedimiento para obtener concentraciones corregidas en función del pH para un modelo de actividad determinado en software <i>Chem EQL</i> .	42
Figura 3-4. Materiales evaluados en este estudio. (A) Láminas de hierro. (B) Tiras delgadas de hierro. (C) Alambres rígidos de hierro. (D) Chips de bolas de acero.	43
Figura 3-5. Muestras de materiales evaluados en este estudio para experimentos de cementación batch. (A) Láminas de hierro. (B) Tiras delgadas de hierro. (C) Alambres rígidos de hierro. (D) Chips de bolas de acero.	44
Figura 3-6. Contenedor de plástico utilizado como recipiente para realizar los experimentos de cementación.	45
Figura 3-7. Fotografía de los envases utilizados para guardar la solución final, el cemento y el filtro utilizado en cada experimento.	46
Figura 4-1. Esquema ilustrativo del proceso de cementación.	63
Figura 4-2. Comportamiento en el tiempo de las variables en estudio del proceso de cementación para el período de junio, julio y agosto 2014.	64
Figura 4-3. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de Cementación (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido	

una extrapolación de la curva de reducción de ion férrico a ion ferroso y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) [17, 48 - 51].	70
Figura 4-4. Esquema ilustrativo del proceso de cloración.	71
Figura 4-5. Comportamiento en el tiempo de las variables en estudio del proceso de cloración para el período de junio, julio y agosto 2014.	72
Figura 4-6. Relación entre la eficiencia de cloración y la razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso a la salida del proceso.	76
Figura 4-7. Efecto de la concentración de ion cúprico en la eficiencia del proceso de cloración.	76
Figura 4-8. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de Cloración (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido una extrapolación de la curva de reducción de cloro a ion cloruro y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c). [51]	77
Figura 4-9. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) con complejamiento.	77
Figura 4-10. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio.	79
Figura 4-11. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio.	81
Figura 4-12. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio.	83
Figura 4-13. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.	86
Figura 4-14. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética.	87
Figura 4-15. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 1). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.	87
Figura 4-16. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética (método 1).	88
Figura 4-17. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 2). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.	88
Figura 4-18. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética (método 2).	89
Figura 4-19. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 3). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.	89
Figura 4-20. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de prueba (método 3).	90
Figura 4-21. Diagrama de Pourbaix simplificado para el proceso de Cementación de cobre.	92
Figura 4-22. Evolución del potencial durante un ciclo de Cloración.	95
Figura 4-23. Efecto de la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en el valor del potencial del par Fe^{+2}/Fe^{+3} . Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de cloruro de plata como referencia.	97

Figura 4-24. Efecto de la concentración de ion cloruro en el valor del potencial del par $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ a temperatura ambiente a partir de una solución cuya razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ es igual a 1. _____	98
Figura 4-25. Curva de consumo de ion ferroso en el tiempo según datos de planta. _____	99
Figura 4-26. Curva del modelo empírico de Cloración obtenido mediante el ajuste de parámetros. _____	99
Figura 5-1. Gráfico de dispersión entre la eficiencia del proceso de Cementación y la eficiencia del proceso de Lixiviación para el período de estudio. _____	101
Figura 5-2. Gráfico de dispersión entre la eficiencia del proceso de Cloración y la eficiencia del proceso de Cementación para el período de estudio. _____	102
Figura 7-1. Propuesta de modificación del circuito de procesamiento con la implementación de una etapa intermedia entre los procesos de Lixiviación y Cementación. _____	106
Figura 7-2. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes de este estudio (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido una extrapolación de la curva de oxidación del hidrógeno y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) en las reacciones de interés. _____	107
Figura A-1. Botón de lanzamiento para iniciar la descarga del software <i>Chem EQL</i> . _____	113

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Contexto

En la minería chilena el molibdeno, subproducto del proceso productivo del cobre, ha adquirido gran relevancia debido al alza de precios observada entre los años 2004 y 2008. El molibdeno es el cuarto producto minero de exportación más importante del país, representando, en el año 2013, el 2,7% del valor total de las exportaciones mineras de Chile.

El molibdeno se utiliza principalmente en la fabricación de aceros inoxidables y aceros de construcción. Se utiliza también en la industria química para la fabricación de catalizadores, pigmentos, lubricantes, reactivos químicos, productos farmacéuticos y como estimulantes en agricultura. Otros usos están asociados a la industria automotriz, aeronáutica, petroquímica, entre otras.

La producción nacional está actualmente liderada por la empresa cuprífera estatal chilena, CODELCO, que representó el 59% de la producción nacional de molibdeno el año 2013, seguida por Los Pelambres de Antofagasta Minerals (23%) y Anglo American (9%) tal como se aprecia en la Figura 1-1.

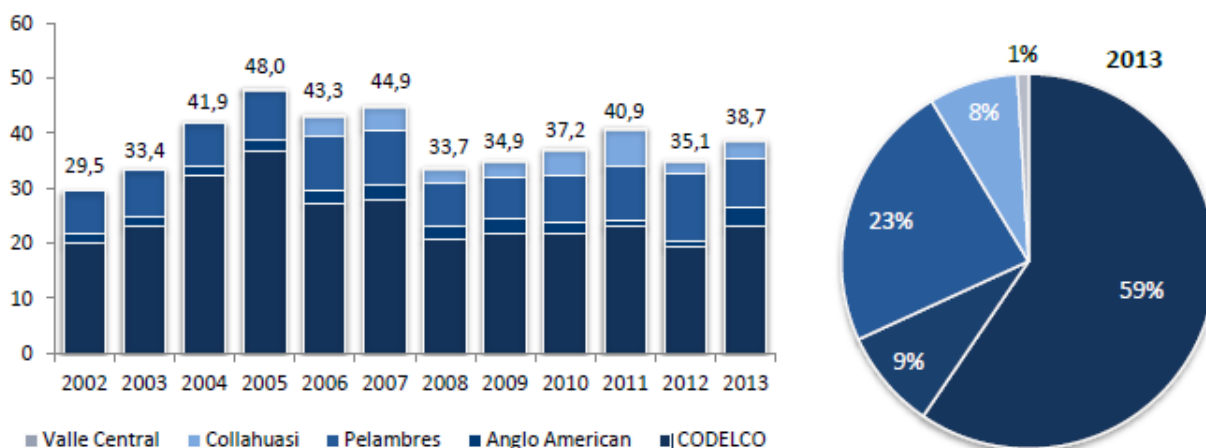


Figura 1-1. Producción Chilena de Molibdeno Mina año 2013 (miles de Tm). Fuente: Cochilco.

En Chile, el molibdeno se obtiene exclusivamente de forma secundaria, como subproducto de la minería del cobre, en donde este metal se encuentra presente como molibdenita (MoS_2).

Usualmente, los minerales extraídos de la mina son sometidos a un proceso de concentración por flotación luego de las correspondientes etapas de reducción de tamaños (chancado y molienda). Como producto de la flotación se obtienen dos corrientes: una que posee los sulfuros de cobre (concentrado de cobre) y otra que posee los sulfuros de molibdeno (concentrado de molibdeno). El concentrado de cobre puede ser comercializado directamente o sometido a etapas posteriores tendientes a producir cobre metálico o de mayor ley. Sin embargo, el concentrado de molibdeno debe estar sujeto a etapas de purificación para eliminar la presencia de impurezas arrastradas por ineficiencias del proceso de flotación, que habitualmente tienen como consecuencia el pago de penalidades.

Actualmente, en la industria se realiza la purificación del concentrado de molibdeno mediante tratamientos con soluciones ácidas descubrizantes, las cuales poseen diversos reactivos que permiten disolver los elementos contaminantes y retirarlos del concentrado de molibdeno mediante etapas de separación. Sin embargo, algunos de estos elementos poseen un alto valor comercial, por lo que no son eliminados como residuo, sino que se recuperan mediante un proceso electroquímico como por ejemplo, el caso del cobre, que es obtenido por cementación con chatarra metálica. Finalmente, la solución de descubrición, ya libre de impurezas puede ser sometida a procesos de regeneración de reactivos para ser recirculada al sistema y permitir nuevamente la disolución de elementos contaminantes. Un ejemplo de etapa de regeneración de reactivos, es la cloración de soluciones de cloruro ferroso, para obtener cloruro férrico, que corresponde al reactivo que permite la disolución de los contaminantes.

En este contexto, existen requerimientos de la industria minera que buscan obtener mejores resultados desde un punto de vista técnico y económico en las mencionadas operaciones de limpieza de concentrados de molibdeno, tales como: mayor recuperación de impurezas económicamente valiosas y/o mayor eficiencia en procesos de regeneración de reactivos.

El presente estudio tiene como objetivo realizar un análisis de las etapas de cementación y cloración que son utilizadas actualmente en la industria minera de Chile, con el fin de mejorar los procesos tanto desde un punto de vista técnico, así como también económico, y diseñar prácticas operacionales que permitan alcanzar estas mejoras.

1.2 Motivación

Se han observado oportunidades de mejora, desde un punto de vista técnico-económico, en los procesos de cementación y cloración que se aplican a soluciones de descubrición en la industria minera de nuestro país, particularmente, en el circuito de tratamiento de concentrados de molibdeno en la Planta de Lixiviación Férrica de Minera Los Pelambres. Lo anterior, se basa en el hecho de que durante el primer semestre del año 2014 se han obtenido eficiencias que se encuentran por debajo de los valores esperados (sobre 90% en ambos procesos) y que constituyen la principal motivación para realizar este estudio.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

El objetivo de este trabajo es diseñar estrategias para la implementación de mejores prácticas operacionales en los procesos de Cementación de cobre y Cloración de soluciones ferrosas utilizando metodologías basadas en análisis estadísticos de la eficiencia de los procesos, en estudios experimentales a escala de laboratorio y en el desarrollo de modelos matemáticos para su mejor comprensión.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para lograr el objetivo general, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Realizar un análisis estadístico de las variables de entrada (input) versus los resultados (output) de los procesos de Cementación y Cloración generados por el PI-system de Minera Los Pelambres (MLP).
- Analizar resultados experimentales de cementación de cobre desarrollados a escala de laboratorio para estimar la eficiencia del proceso considerando la especiación acuosa del sistema. Los experimentos consideran el uso de una solución madre de cobre (II) inicial y de la aplicación de cuatro materiales cementantes.
- Evaluar una cinética heterogénea tipo para estudiar la cementación de cobre sin considerar efectos mecánicos.
- Utilizando modelos desarrollados para los procesos, integrar la información obtenida de manera de generar rangos de operación óptimos de variables relevantes así como también proponer recomendaciones que permitan aumentar la eficiencia del proceso global.

1.4 Alcance

En esta memoria se analizarán las etapas de cementación y cloración de solución ferrosa en una faena minera ubicada en Chile, realizando un análisis crítico de los fundamentos teóricos y de las variables operacionales más relevantes que afectan a los procesos ya mencionados. Queda fuera del alcance de esta memoria analizar las etapas anexas a estos 2 procesos como son: Preparación Lixiviación, Enfriamiento, Filtración, Secado y Envasado. También se deja fuera del alcance del trabajo realizar el balance de energía de los procesos en estudio, estudiar la limpieza de superficie de la chatarra de hierro producto del efecto abrasivo entre los sólidos al interior del reactor de cementación y analizar la morfología del cobre depositado.

1.5 Estructura

El presente estudio se encuentra dividido en 6 capítulos.

El capítulo 1 da a conocer al lector una contextualización del tema a tratar, la motivación del autor en realizar este estudio, los objetivos y el alcance del mismo.

El capítulo 2 presenta los antecedentes bibliográficos del estudio, los cuales incluyen tanto los fundamentos teóricos, como tecnológicos de los procesos de cementación y cloración. También se describen los antecedentes operacionales de Minera Los Pelambres, faena minera chilena en donde se realizó el trabajo.

El capítulo 3 permite al lector tener conocimiento de la metodología utilizada para el desarrollo del presente trabajo.

El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos en este trabajo. Se realiza un análisis crítico de planta, un análisis experimental del proceso de cementación y un modelamiento empírico del proceso de cloración junto con una comparación entre valores de potencial de oxidación reales y teóricos.

El capítulo 5 presenta la integración de los resultados obtenidos para cada uno de los procesos estudiados de manera separada en el capítulo 4. Este capítulo permite detectar falencias a nivel global, generando estrategias para el diseño de mejores prácticas operacionales de manera integral.

El capítulo 6 presenta las conclusiones del trabajo realizado, junto con estrategias que permitan el diseño prácticas operacionales para alcanzar las mejoras propuestas en los procesos de Cementación y Cloración de la Planta de Lixiviación Férrica de Minera Los Pelambres.

2 ANTECEDENTES DEL ESTUDIO

2.1 Fundamentos

En lo siguiente se presenta un análisis crítico de la literatura científica y tecnológica de los procesos de Cementación y Cloración.

2.1.1 Cementación

El proceso de cementación de metales es una operación ampliamente utilizada para purificar soluciones o para obtener productos sólidos comercializables. En particular, la recuperación del cobre a partir de disoluciones acuosas mediante cementación es un proceso muy utilizado a escala industrial. Se utiliza chatarra de hierro para cementar cobre en muchas instalaciones mineras repartidas por el mundo [1].

I. Aspectos termodinámicos

La cementación es un proceso espontáneo de precipitación de una especie metálica M_1 , desde una solución acuosa inicial que la contiene en estado disuelto por reducción con otro metal sólido, M_2 , mediante una reacción de óxido-reducción. De forma general, se puede representar mediante la Ecuación (2-1).



El resultado es que el metal M_2 se disuelve anódicamente (se oxida) y el ion metálico M_1^{n+} se descarga catódicamente (se reduce). La teoría señala que la reacción es de naturaleza electroquímica en el sentido de que los electrones no son intercambiados en el mismo lugar. Estos electrones se intercambian mediante el contacto directo de los metales involucrados en la reacción; por lo tanto, es imposible medir la corriente de cementación. Sólo es posible medir los cambios en el potencial en la interfase electrodo-solución [2].

La elección del metal sólido cementante con respecto a la especie metálica en disolución viene dada por la posición de ambos en la serie electromotriz de potenciales (Tabla 2-1). Así, los metales que se encuentran en posiciones más altas en la serie son más activos y pueden reducir a los menos activos, o más nobles, de sus disoluciones, esto es, a los que se encuentran en posiciones más bajas en dichas serie electromotriz [1, 2].

Tabla 2-1. Potenciales estándar de electrodo, a 298 [K], en disolución acuosa 1 M [3].

	Reacción de electrodo	E° V vs. EHE	Reacción de electrodo	E° V vs. EHE
Más nobles	Li^+/Li	-3,05	Tl^+/Tl	-0,34
	K^+/K	-2,93	Co^{+2}/Co	-0,30
	Rb^+/Rb	-2,93	Ni^{+2}/Ni	-0,25
	Cs^+/Cs	-2,92	Mo^{+3}/Mo	-0,20
	Ra^{+2}/Ra	-2,92	In^+/In	-0,14
	Ba^{+2}/Ba	-2,90	Sn^{+2}/Sn	-0,14
	Sr^{+2}/Sr	-2,89	Pb^{+2}/Pb	-0,13
	Ca^{+2}/Ca	-2,84	Fe^{+3}/Fe	-0,04
	Na^+/Na	-2,71	$2H^+/H_{2(g)}$	0,00
	La^{+3}/La	-2,52	Sb^{+3}/Sb	+0,10
	Ce^{+3}/Ce	-2,48	Cu^{+2}/Cu^+	+0,16
	Mg^{+2}/Mg	-2,37	Bi^{+3}/Bi	+0,20
	Y^{+3}/Y	-2,37	As^{+3}/As	+0,30
	Sc^{+3}/Sc	-2,08	Cu^{+2}/Cu	+0,34
	Th^{+4}/Th	-1,90	Co^{+3}/Co	+0,40
	Be^{+2}/Be	-1,85	Ru^{+2}/Ru	+0,45
	Menos nobles	U^{+3}/U	-1,80	Cu^+/Cu
Hf^{+4}/Hf		-1,70	Te^{+4}/Te	+0,56
Al^{+3}/Al		-1,66	Tl^{+3}/Tl	+0,71
Ti^{+2}/Ti		-1,63	Fe^{+3}/Fe^{+2}	+0,77
Zr^{+4}/Zr		-1,53	$Hg_2^{+2}/2Hg$	+0,79
U^{+4}/U		-1,40	Ag^+/Ag	+0,80
Mn^{+2}/Mn		-1,19	Rh^{+3}/Rh	+0,80
V^{+2}/V		-1,18	Pb^{+4}/Pb	+0,81
Nb^{+3}/Nb		-1,10	Os^{+2}/Os	+0,85
Cr^{+2}/Cr		-0,86	Hg^{+2}/Hg	+0,85
Zn^{+2}/Zn		-0,76	Pd^{+2}/Pd	+0,99
Cr^{+3}/Cr		-0,74	Ir^{+3}/Ir	+1,15
Ga^{+3}/Ga		-0,53	Pt^{+2}/Pt	+1,20
Ga^{+2}/Ga		-0,45	Ag^{+2}/Ag	+1,37
Fe^{+2}/Fe		-0,44	Au^{+3}/Au	+1,50
Cd^{+2}/Cd		-0,40	Ce^{+4}/Ce	+1,68
In^{+3}/In		-0,34	Au^+/Au	+1,68

Mientras mayor sea la diferencia de potencial entre ambos pares electroquímicos mayor será la fuerza impulsora (gradiente termodinámico) que produce la reacción de precipitación. Por ejemplo, tanto hierro como cinc pueden precipitar cobre a partir de una disolución acuosa según las siguientes reacciones:



Se puede observar que para la reacción (2-2), el gradiente termodinámico es mayor que para la reacción (2-3). De la Tabla 2-2 se desprende que todas las reacciones de cementación son espontáneas ($\Delta G < 0$). Utilizando la ecuación (2-4) es posible calcular la constante de equilibrio de las reacciones.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (2-4)$$

Así, se obtiene que la constante de equilibrio a 298 K es $1,63 \cdot 10^{37}$ para la reacción (2-2) y $1,88 \cdot 10^{26}$ para la reacción (2-3) lo que demuestra que se trata de reacciones con equilibrios muy desplazados hacia la formación de productos. Este último resultado coincide con lo reportado por otros autores [4].

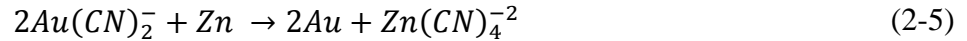
Tabla 2-2. Potenciales de celda y cambios de energía libre estándar asociados a distintos sistemas de cementación a temperatura ambiente [1, 2].

Sistema	Reacción	E°_{celda} V vs. EHE	$-\Delta G^\circ, \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$
<i>Pd - Cu</i>	$Pd^{+2} + Cu \Leftrightarrow Pd + Cu^{+2}$	0,58	112,5
<i>Ag - Cu</i>	$2Ag^+ + Cu \Leftrightarrow 2Ag + Cu^{+2}$	0,46	89,20
<i>Pt - Fe</i>	$Pt^{+2} + Fe \Leftrightarrow Pt + Fe^{+2}$	1,64	316,5
<i>Pd - Fe</i>	$Pd^{+2} + Fe \Leftrightarrow Pd + Fe^{+2}$	1,36	262,4
<i>Ag - Fe</i>	$2Ag^+ + Fe \Leftrightarrow 2Ag + Fe^{+2}$	1,24	239,3
<i>Cu - Fe</i>	$Cu^{+2} + Fe \Leftrightarrow Cu + Fe^{+2}$	0,78	149,9
<i>Ni - Fe</i>	$Ni^{+2} + Fe \Leftrightarrow Ni + Fe^{+2}$	0,19	36,70
<i>Co - Fe</i>	$Co^{+2} + Fe \Leftrightarrow Co + Fe^{+2}$	0,16	30,90
<i>Au - Zn</i>	$2Au^{+3} + 3Zn \Leftrightarrow 2Au + 3Zn^{+2}$	2,21	426,5
<i>Pt - Zn</i>	$Pt^{+2} + Zn \Leftrightarrow Pt + Zn^{+2}$	1,96	378,3
<i>Pd - Zn</i>	$Pd^{+2} + Zn \Leftrightarrow Pd + Zn^{+2}$	1,68	324,2
<i>Ag - Zn</i>	$2Ag^+ + Zn \Leftrightarrow 2Ag + Zn^{+2}$	1,56	301,0
<i>Rh - Zn</i>	$2Rh^{+3} + 3Zn \Leftrightarrow 2Rh + 3Zn^{+2}$	1,46	281,8
<i>Cu - Zn</i>	$Cu^{+2} + Zn \Leftrightarrow Cu + Zn^{+2}$	1,10	212,3
<i>Ni - Zn</i>	$Ni^{+2} + Zn \Leftrightarrow Ni + Zn^{+2}$	0,51	98,40
<i>Co - Zn</i>	$Co^{+2} + Zn \Leftrightarrow Co + Zn^{+2}$	0,48	92,60
<i>Cd - Zn</i>	$Cd^{+2} + Zn \Leftrightarrow Cd + Zn^{+2}$	0,36	69,50
<i>Cu - Al</i>	$3Cu^{+2} + 2Al \Leftrightarrow 3Cu + 2Al^{+3}$	2,00	386,0

La mayoría de las reacciones de cementación pueden ser consideradas irreversibles. Se ha observado experimentalmente, que sólo en aquellos casos donde el potencial de celda es menor a 0,3 V existe la posibilidad de una reacción importante en sentido inverso, es decir, hacia los reactantes [5].

Cabe destacar que los datos de potencial estándar son solamente una guía con respecto al valor del potencial de celda real existente en la práctica industrial. Por ejemplo, en casos donde se utiliza aluminio como agente reductor, existe una alta tendencia a formarse una película de óxido superficial que le confiere al sistema Al^{+3}/Al_xO_y un potencial más noble con respecto al par Al^{+3}/Al , lo que tendrá como consecuencia el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de reactantes [5].

Los procesos de cementación que han sido considerados hasta ahora están referidos a sistemas en los que aparecen cationes libres en disolución. Sin embargo, el valor del potencial puede cambiar de manera drástica cuando existe complejamiento de estos cationes. Un ejemplo de lo anterior es el llamado proceso de precipitación de *Merrill-Crowe* para recuperar oro a partir de disoluciones cianuradas utilizando polvo de cinc, tal como se muestra en la reacción (2-5) [6].



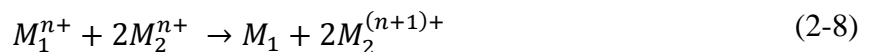
La reacción anterior corresponde a una combinación de las semi-reacciones de electrodo (2-6) y (2-7).



Se puede comprobar entonces que los potenciales estándar asociados a estos sistemas de complejos cianurados son mucho menores que los correspondientes a los sistemas catiónicos dados en la Tabla 2-1. En el caso del oro, cuando hay complejos involucrados, el potencial de celda resultante para el proceso de cementación es 0,58 [V], resultado que proviene de la diferencia de potenciales dados en las semi-reacciones de electrodo mencionadas previamente (0,67 [V] - (-1,25 [V])). En cambio, el potencial de celda teórico, basado en las especies catiónicas sin complejar de la Tabla 2-2 es de 2.21 [V].

Por otro lado, mientras el potencial de celda asociado a la reacción de cementación es mayor, mayor es la probabilidad de que junto al metal cementado precipiten un gran número de impurezas. Por ejemplo, de acuerdo a la Tabla 2-1, si el níquel, el cobalto, el estaño y/o el plomo se encuentran presentes en la disolución durante la reducción del cobre con hierro, probablemente estos metales contaminarán al metal cementado. Sin embargo, se puede hacer cementaciones selectivas para separar unos metales de otros. Por ejemplo, la plata se puede precipitar de forma selectiva de los electrolitos de cobre contaminados con ella mediante reducción con cobre [7]. También se debe tener presente que en el producto de la cementación se puede encontrar mezcla de metales, óxidos e hidróxidos metálicos, como lo es el caso de la cementación de cobalto con cinc, donde se forma $Co(OH)_2$ y aleaciones de cinc-cobalto, entre otros [5, 8].

Además de la cementación con un metal sólido, la precipitación también se puede realizar mediante un sistema líquido/líquido. En este proceso la disolución acuosa del metal que se quiere recuperar se mezcla con una disolución que contenga un par electroquímico adecuado para la reducción. La reacción general es según la ecuación (2-8).



La elección del reductor depende de la serie electroquímica. Un ejemplo bien conocido es el de cementación de oro con disoluciones de hierro (II) en un medio clorurado según la reacción (2-9).



La cementación en fase líquida tiene una serie de ventajas, tales como:

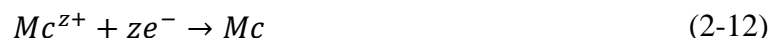
- Velocidad de reacción alta.
- Fácil separación del metal cementado sin problemas de contaminación con otros sólidos.
- Posibilidad de reciclar la disolución cementante después de ser utilizada para su adecuada regeneración.
- Menor gasto económico al no tener que considerar separaciones entre sólidos.

Sin embargo, una desventaja importante del proceso anterior es que sólo es efectivo en ausencia de oxígeno gaseoso, ya que este puede oxidar parcialmente a la especie reducida que actúa como cementante disminuyendo la eficiencia del proceso [1].

II. Aspectos cinéticos

La cementación puede ser considerada como un fenómeno de corrosión en el cual el metal más activo (o menos noble) sufre un deterioro causado por la reducción de iones metálicos más nobles que se encuentran en disolución.

Si se realiza la inmersión del metal precipitante o sustrato en una disolución que contiene iones de una o más especies metálicas, se desarrollarán pequeñas diferencias de potencial a lo largo de la superficie de este. Las áreas de potencial más negativo son las áreas anódicas, las cuales tienen tendencia a disolverse, mientras que el resto de la superficie del sólido se comporta como un área catódica. Es en este último lugar donde es posible que tengan lugar reacciones de reducción de oxígeno (reacción (2-10)), de hidrógeno (reacción (2-11)) y, además, una reacción de carácter general como la que se muestra en la reacción (2-12).



La reacción (2-10) tiene un potencial alto, del orden de $+1,23 V$, en disoluciones ácidas con oxígeno disuelto, y ocurre con preferencia frente a reacciones de reducción de otros iones metálicos en disolución. En consecuencia, se debe evitar la presencia de oxígeno o de lo contrario disminuiría la eficiencia de la cementación.

Por su parte, la ocurrencia de la reacción (2-11) dependerá de los valores de potencial de los distintos pares metálicos involucrados en la ecuación (2-12), del pH de la disolución y del sobrepotencial del hidrógeno en el metal que se está precipitando. En algunos casos, un aumento del pH, es decir, una disminución en la concentración de los protones, es muy útil, pero se debe evitar la hidrólisis del metal en disolución. Normalmente, en disoluciones a pH bajo existe ocurrencia de la reacción (2-11), principalmente, cuando la concentración de los iones metálicos disminuye, incurriendo en un gasto adicional, desde un punto de vista económico, del material precipitante [1, 2].

A partir de lo discutido en los párrafos anteriores se puede afirmar que la velocidad de la reducción metálica es baja al inicio de la cementación, pero, una vez que se ha consumido el oxígeno disuelto y se ha depositado una cierta cantidad del metal, se puede producir una celda galvánica entre el metal precipitante y el metal cementado sobre él, tal como se muestra en la Figura 2-1. De esta forma, casi la totalidad de la superficie del reductor se comporta de manera anódica y sólo aparecen unas pocas áreas catódicas con metal cementado sobre ellas. En este caso, el potencial de la celda formada en el sistema de cementación será mayor que el esperado según los valores teóricos de la Tabla 2-2

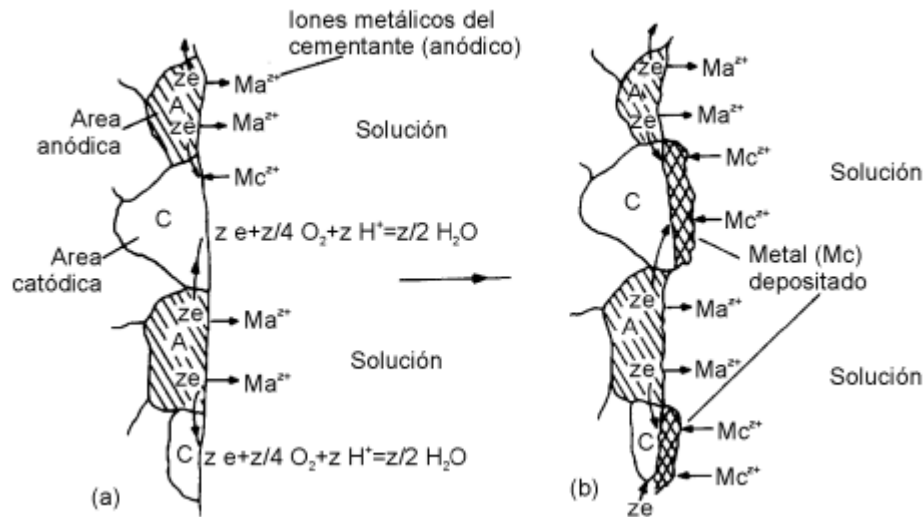


Figura 2-1. Evolución de la cementación. (a) Etapa inicial; y (b) etapas posteriores luego de una pequeña reducción del metal [9].

A medida que progresa la reacción de cementación, el área catódica total aumenta constantemente debido a la acumulación del metal cementado y se produce un aumento en la velocidad global de precipitación. Este aumento se ha asociado a un incremento en la rugosidad de la superficie de la reacción debido al metal depositado. Se considera en este hecho cooperan tanto los precipitados dendríticos, que se encuentran formando múltiples protuberancias en la superficie, como la velocidad de agitación del equipo en donde se lleve a cabo la reacción [2].

En términos generales, el proceso de cementación se puede dividir en cuatro etapas:

- 1) Transferencia de masa de los iones de la(s) especie(s) metálica(s) que se va a reducir a través de la disolución hasta la interfase superficie catódica/disolución.
- 2) Transferencia de masa, a través de la doble capa de Helmholtz, de los iones metálicos seguida por la reducción catódica y la consiguiente incorporación de los átomos metálicos en la red del depósito del metal (siempre y cuando ambos metales posean estructuras coherentes entre sí) o en forma de polvo. Simultáneamente, se produce la disolución anódica del metal menos noble con transferencia de los iones metálicos a la disolución mediante el paso a través de la doble capa de Helmholtz. En esta segunda etapa existe un paso continuo de electrones liberados desde las zonas anódicas a las zonas catódicas del sistema.

- 3) Transporte de los iones formados a partir del metal menos noble a través de los poros del metal depositado hasta la interfase depósito/disolución.
- 4) Transporte de los iones formados por oxidación del metal menos noble desde la interfase depósito/disolución hasta el seno de la disolución.

En la mayoría de los sistemas de cementación, la cinética de la reacción está controlada por la transferencia de masa de los iones de la(s) especie(s) metálica(s) que se va a reducir a través de la disolución (etapa 1).

Existen tres maneras distintas de que ocurra la transferencia de masa mencionada anteriormente:

- 1) Por difusión, producto de un gradiente de concentración.
- 2) Por migración eléctrica, debida a una diferencia de potencial de celda.
- 3) Por convección.

La contribución de cada una de estas tres posibilidades a la transferencia global de masa dependerá, principalmente, de las condiciones hidrodinámicas en el sistema.

La etapa 3 podría no ser tan importante en los primeros momentos de la cementación, sin embargo, a medida que progresa la precipitación de las especies metálicas, los depósitos sólidos tienden a crecer tanto lateralmente como hacia el exterior y, por lo tanto, podrían formarse poros muy angostos. En estos casos se forma un depósito muy fino, coherente y adherente, ocasionando que la etapa 3 podría ser la más lenta y, por ende, la etapa controlante del proceso global. Los factores que influyen en la naturaleza física del depósito son la densidad de corriente, la temperatura y el flujo de fluido [9].

Ocasionalmente, el proceso de cementación está controlado por reacciones de superficie, es decir, por la etapa 2, aunque no es muy común. Un ejemplo de lo anterior corresponde a la cementación del cobalto con cinc [10].

La velocidad de la reacción y la eficiencia del proceso dependerán de factores como: la difusividad del ion del metal más noble, la viscosidad del medio, la velocidad de rotación del equipo utilizado, el área superficial efectiva del depósito, la concentración inicial del metal más noble y la temperatura [4, 7, 10 - 12]. En ocasiones, se ha detectado que la forma que adopta el metal depositado, es decir, en forma de dendritas o en forma de una masa densa, depende del metal cementante. Es por esto, que el área superficial efectiva será distinta en cada caso, modificando las condiciones de transferencia de masa y afectando así la velocidad de cementación [4, 11].

Estudios sobre la optimización del proceso de cementación de cobre con hierro se han realizado a escala de laboratorio. Se ha reportado que una temperatura de 60°C , un área aproximada de $2200\text{ [mm}^2\text{]}$, un pH de 2,2, una concentración inicial de $75,25\left[\frac{\text{mg Cu}}{\text{L}}\right]$ y un flujo de alimentación de $3,79\left[\frac{\text{mL}}{\text{s}}\right]$ son las condiciones óptimas en las que se permite una eficiencia del 99,6% en dos horas de reacción [13]. Estos resultados son similares a los obtenidos en procesos de cementación con zinc, en donde una eficiencia superior al 90% es posible utilizando un pH

inferior a 4 y temperatura entre 35 y 55 °C [14]. Se puede notar que ambos estudios coinciden en la utilización de condiciones ácidas y temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

Se han planteado modelos cinéticos de primer orden para la cementación de cobre. Por ejemplo, la cementación de cobre con cinc en medio clorurado ha sido bien representada mediante la ecuación (2-13), donde X corresponde a la fracción de cobre cementado en el tiempo t , k_0 es el factor pre-exponencial, C es la concentración inicial de cloruro de cobre, W es la velocidad de agitación, E es la energía de activación y T es la temperatura absoluta. Sin embargo, los resultados obtenidos han mostrado un cambio en la energía de activación y en el factor pre-exponencial desde 12,7 $\left[\frac{kcal}{mol}\right]$ y $3,75 \cdot 10^4 [min^{-1}]$ para el rango (35 – 45 °C) a 5,4 $\left[\frac{kcal}{mol}\right]$ y $0,37 [min^{-1}]$ para el rango (45 – 55 °C) respectivamente. Lo anterior se ha explicado por un cambio en el mecanismo de reacción. A bajas temperaturas, la etapa controlante es la reacción superficial, mientras que a temperaturas superiores, la etapa controlante es la difusión de reactivos [14].

$$\ln(1 - X) = -k_0 C^{0,85} W^{1,5} e^{(-E/RT)} t \quad (2-13)$$

El modelo anterior es similar al de la ecuación (2-14), el cual ha sido propuesto para la cementación de cobre con aluminio. En este caso, C representa la concentración inicial de cobre en solución y se ha agregado un factor que representa el efecto del pH. La energía de activación obtenida en este caso es de 7,79 $\left[\frac{kcal}{mol}\right]$ en el rango (20 – 60 °C), sugiriendo que, en tales condiciones, la etapa controlante de la cementación de cobre en aluminio es la difusión de reactivos [15].

$$\ln(1 - X) = -2,7 \cdot 10^{-3} C^{0,4} W^{1,31} (pH)^{-1,54} e^{(-E/RT)} t \quad (2-14)$$

Otros autores han reportado que la velocidad del proceso de cementación de cobre con hierro es directamente proporcional al área superficial del metal precipitante. Adicionalmente se ha señalado que, si bien a una temperatura inferior a 22 °C el depósito de cobre permanece adherido a la superficie, a temperaturas superiores a 22 °C y bajo 64 °C, el depósito de cobre es débilmente adherente lo que causa un incremento notorio en la velocidad de reacción debido a una mayor área superficial expuesta al tratarse de un depósito más poroso [12].

Por último, se ha señalado que la velocidad de reacción de la cementación de cobre con hierro metálico se ve afectada positivamente por la concentración inicial de cobre, tal como se muestra en la Figura 2-2: a mayor concentración inicial de cobre, mayor será la velocidad de reacción [12].

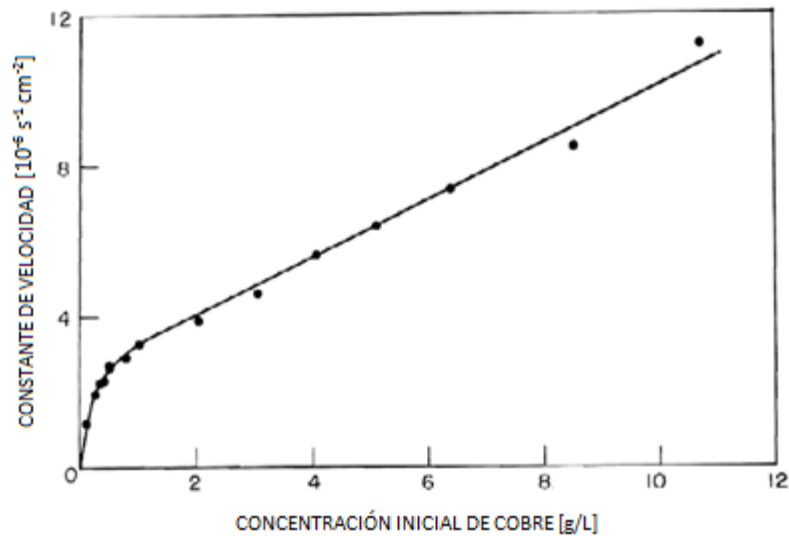


Figura 2-2. Efecto de la concentración inicial de cobre en la constante de velocidad para la cementación de cobre con hierro [12].

El modelo de reacciones de cementación más utilizado está representado por la Ecuación (2-15).

$$-\frac{1}{S} \frac{dn_{met}}{dt} = k \left(\frac{n_{met}}{V} \right)^\alpha \quad (2-15)$$

Donde n_{met} es el número de moles de metal a ser cementado, V es el volumen de solución que contiene los moles metálicos, S es la superficie de reacción, k es la constante específica de velocidades, α es el orden parcial de reacción y t es el tiempo.

El proceso de cementación puede ser controlado por reacción química y/o transferencia de masa o difusión o de manera mixta. Para simplificar la descripción del comportamiento de la concentración en función del tiempo en la Tabla 2-3 sólo se presentan las expresiones diferenciales e integradas de las cinéticas con control químico y difusivo [16].

Tabla 2-3. Expresiones diferenciales e integrales para la cinética de cementación según el tipo de control.

Control de Cementación	Expresión diferencial		Expresión integral	
Químico ^(*)	$-\frac{dC}{dt} = k \left(\frac{S}{V} \right) C^\alpha$	(2.a)	$\ln \frac{C(t)}{C(t=0)} = -k \left(\frac{S}{V} \right) t$	(2.b)
Difusivo	$-\frac{dC}{dt} = D_c \left(\frac{S}{V} \right) \frac{C - C_{interf}}{\delta}$	(3.a)	$\ln \frac{C(t)}{C(t=0)} = -\frac{D_c}{\delta} \left(\frac{S}{V} \right) t$	(3.b)

(*) Muchas expresiones cinéticas de reacción química son de orden 1 [17].

Donde C es la concentración del metal (cobre) a ser cementado que disminuye con el tiempo, D_c es el coeficiente de difusión, C_{interf} es la concentración del metal en la interface y δ es el espesor de capa límite donde el proceso difusivo actúa.

Las Ecuaciones 2.b y 3.b han sido convenientemente escritas para utilizar datos experimentales y evaluar así cada una de las constantes y determinar el control del proceso.

Otros autores han desarrollado modelos cinéticos basados en los mismos principios con algunas modificaciones. En lo siguiente se resumen las más relevantes.

a) **Consideraciones sobre la concentración efectiva del metal libre en solución** [18].

Este desarrollo presenta un grado de libertad más asociado a la eventual no-linealidad de la velocidad con el área de cementación.

$$-\frac{dC}{dt} = kC^\alpha \left(\frac{S}{V}\right)^\beta \quad (2-16)$$

Por balance de masa, es fácil demostrar que, frente a posible hidrólisis del metal a cementar (o complejamiento con iones), la expresión anterior (Ecuación (2-16)) queda como se muestra en la Ecuación (2-17).

$$-\frac{dC}{dt} = k \left(\frac{C(t=0)}{1 + \sum k_i(OH)^i} \right)^\alpha \left(\frac{S}{V}\right)^\beta \quad (2-17)$$

Donde k_i son las constantes de hidrólisis y β es el orden asociado al área de cementación presente en el volumen de control.

b) **Impacto de la temperatura** [14].

Diversos autores han asumido un pseudo-orden igual a 1 respecto de la concentración de metal a cementar incorporando el nivel de agitación en el sistema. El modelo obtenido se puede escribir como muestra la Ecuación (2-18).

$$-\frac{dC}{dt} = kC^\alpha W^b e^{-E/RT} \quad (2-18)$$

Donde W es la velocidad de agitación, b es el orden de la velocidad de agitación, E es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta.

III. Reacciones secundarias

Durante el proceso de cementación pueden ocurrir una serie de reacciones secundarias que influyen directamente en el rendimiento del proceso y en el consumo del metal cementante. Previamente, se han mencionado dos de estas reacciones: la reducción del oxígeno (reacción (2-10)) y la reducción de protones (reacción (2-11)). A continuación se discutirán otras reacciones que también cobran relevancia en el proceso.

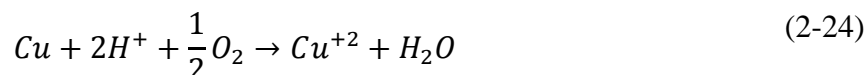
Por ejemplo, en la cementación del cobre con chatarra de hierro pueden ocurrir las reacciones (2-19) a (2-22) con las constantes de equilibrio que se indican [4].





El papel de estas reacciones es fundamental en el consumo adicional del metal cementante. Aunque el consumo teórico de hierro es de $0,88 \left[\frac{kg Fe}{kg Cu} \right]$, la relación de hierro consumido a cobre producido en la práctica comercial actual puede oscilar entre 1,4 y 3,2 $\left[\frac{kg Fe}{kg Cu} \right]$. Se sabe que la reacción (2-19) es de primer orden con respecto a la concentración de ion férrico y que la etapa controlante es la difusión de este catión hacia la superficie de la chatarra de hierro (etapa 1). La velocidad de reducción de los protones según la reacción (2-21) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de dichos iones, mientras que si hay oxígeno en disolución (reacción (2-22)), la velocidad depende de la raíz cuadrada de la presión de este gas. A concentraciones iguales, la precipitación del cobre es dos veces más rápida que la reducción del ion férrico con la propia chatarra de hierro (reacción (2-19)). En una disolución saturada en aire, que contenga iones cúpricos a una concentración $10^{-2}M$ y a pH 2, la velocidad de reducción de hidrógeno es 10 veces más lenta que la precipitación del cobre. A pH menor a 3, la velocidad de reducción de los protones, en ausencia de oxígeno, es muy lenta con respecto a la reacción principal. Existen publicaciones que sugieren que la cementación debe ser realizada en ausencia de oxígeno, para evitar la ocurrencia de la reacción secundaria, especialmente cuando las concentraciones de ion cúprico son bajas [12]. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del oxígeno en solución y a la irreversibilidad electroquímica de la reacción (2-22), la cinética de esta reacción es lenta [17]. Por otro lado, si la disolución obtenida en la precipitación se mantiene en contacto durante mucho tiempo con el cobre depositado, tiene lugar la reacción (2-20) [1].

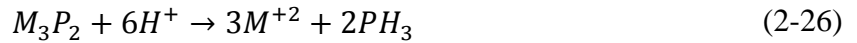
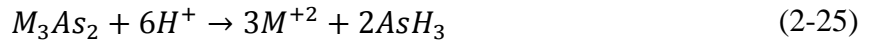
Otras reacciones secundarias que pueden ocurrir durante la cementación son las reacciones (2-23) y (2-24), en donde se produce una re disolución del metal precipitado, en este caso, el cobre.



Por lo tanto, el precipitado debería ser removido lo más pronto posible de la solución. En la cementación de oro y plata a partir de soluciones cianuradas, la solución debe ser primero desaireada mediante la aplicación de vacío para remover el oxígeno disuelto y así, prevenir la redisolución de los metales [3].

Por otra parte, si el pH de la solución no se controla de manera apropiada, puede ocurrir precipitación de hidróxidos o sales básicas y contaminar, así, el metal precipitado disminuyendo, por tanto, su pureza. Por ejemplo, en la cementación de cobre con hierro, el pH debe ser cercano a 2 para prevenir la formación de hidróxidos de iones Fe^{+2} y Fe^{+3} [3]. Otros autores sugieren que el pH óptimo se encuentra entre 2,5 y 3,0, para obtener una alta velocidad de cementación y un bajo consumo de hierro. Una mayor acidez incrementa el consumo de hierro [12].

Otro tema es la formación de gases tóxicos producto de la presencia de trazas de arsénico y fósforo como impurezas en algunos de los metales precipitantes. En estas condiciones se ve favorecida la formación de arsina y fosfina de acuerdo a las reacciones (2-25) y (2-26), donde M es un metal divalente (por ejemplo, cobre o zinc).



En vista de lo anterior, es importante tratar de evitar la ocurrencia de estas reacciones secundarias. Lo anterior se puede lograr reduciendo la concentración de ion férrico en la disolución y la concentración de protones mediante un control apropiado del pH, además de escoger adecuadamente la chatarra de hierro y el equipo de cementación a utilizar [1].

IV. Forma y tamaño del metal cementante

La forma y el tamaño del metal menos noble es un aspecto de gran relevancia en el proceso de cementación. Por ejemplo, en el caso de la cementación de cobre con hierro metálico, este último puede utilizarse en forma de chatarra (Figura 2-3), hierro esponja (Figura 2-4), en forma de rollos o virutas (Figura 2-5), etc. La primera es la forma más común, sin embargo, son formas pesadas y grandes y no son buenos agentes precipitantes debido a que poseen, en general, una baja área superficial y otras impurezas. A pesar de esto, es útil en las etapas iniciales de la cementación cuando la acidez de las disoluciones es alta. La chatarra en forma de lámina u hojalata libre de estaño, son algunas configuraciones que dan buenos resultados, pero siempre se debe tener cuidado de que la chatarra esté desprovista de cualquier tipo de recubrimiento. Además, con el fin de permitir una buena compacidad, se recomienda que la chatarra esté fragmentada y aplastada, verificando también que el lecho permita el movimiento de la disolución por su interior. Por último, deben ser de calibre uniforme para que después de su uso quede un mínimo de hierro sin reaccionar en el residuo. Cabe destacar que se han publicado pretratamientos para eliminar las posibles impurezas de la superficie de estos materiales, los cuales consisten en la limpieza con alcohol y ácido sulfúrico [12].



Figura 2-3. Fotografía de chatarra de hierro [18].

El hierro esponja, es una tecnología desarrollada por la compañía mexicana Hojalata y Lámina (HYLSA) de Monterrey y puede ser un buen sustituto de la chatarra, aunque debido a su precio no se utiliza extensamente [19].



Figura 2-4. Fotografía de hierro esponja [19].

Por último, el hierro en forma de rollos, partículas de distintos tamaños o pulverizado es una opción utilizada para el tratamiento de disoluciones muy diluidas en cobre que se obtienen en los drenajes de algunas minas. La ventaja fundamental por sobre las otras opciones es la rápida velocidad de precipitación, debido a su gran área superficial por unidad de volumen, lo cual es

interesante desde un puntos de vista técnico y económico. Este hierro puede estar en forma de polvo, como virutas o granulado a un tamaño cercano a los 500 $[\mu m]$.



Figura 2-5. Fotografía de virutas de hierro [20].

En la precipitación de oro y plata a partir de sus disoluciones cianuradas, se utiliza viruta o polvo de cinc. En estos casos, la viruta debe ser fina y filiforme para disponer del máximo desarrollo superficial. Sin embargo, se debe tener cuidado de que la viruta no sea frágil, para evitar su colapso durante la operación [1].

V. Pureza y propiedades físicas del producto de cementación

En la literatura se sabe que existen factores que afectan las propiedades físicas del producto de cementación. Por ejemplo, autores han señalado que en la cementación de cobre con hierro, mientras mayor sea la concentración de ion cúprico en la solución, menor será la granulometría del cemento de cobre, tal como se señala en la Tabla 2-4 [21].

Tabla 2-4. Efecto de la concentración de ion cúprico en el tamaño de partícula del cobre precipitado utilizando hierro [21].

Porcentaje retenido [%]	Concentración de ion cúprico $[Cu^{+2}]$		
	3,7 $[\frac{g}{L}]$	15,0 $[\frac{g}{L}]$	27,0 $[\frac{g}{L}]$
+100 malla	7,7	4,1	1,6
-100 a + 150	11,6	9,2	6,0
-150 a + 200	15,7	11,3	11,3
-200 a + 270	14,0	10,8	12,2
-270 a + 325	5,4	5,1	6,5
-325	45,6	59,5	62,4

Asimismo, el pH de la solución también influye en el tamaño de las partículas cementadas. En la Tabla 2-5 se muestra el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el tamaño de partículas para una concentración constante de ion cúprico. Se puede observar que mientras menor sea el pH, menor será la granulometría del cemento de cobre [21].

Tabla 2-5. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el tamaño de partícula del cobre precipitado utilizando hierro. [21]

Porcentaje retenido [%]	Concentración de ácido sulfúrico [H_2SO_4]		
	8,9 [$\frac{g}{L}$]	16,4 [$\frac{g}{L}$]	29,9 [$\frac{g}{L}$]
+100 malla	3,5	4,6	3,3
-100 a + 150	8,6	8,8	2,9
-150 a + 200	13,4	12,0	11,9
-200 a + 270	13,4	12,3	11,4
-270 a + 325	6,5	5,8	6,4
-325	54,6	56,5	64,1

Por su parte, algunos autores han reportado que la forma del metal precipitado depende del metal precipitante, tal como se observa en la Figura 2-6. Se pueden observar diferencias claras en la morfología superficial de los depósitos cuando se utiliza aluminio o hierro como metal precipitante.

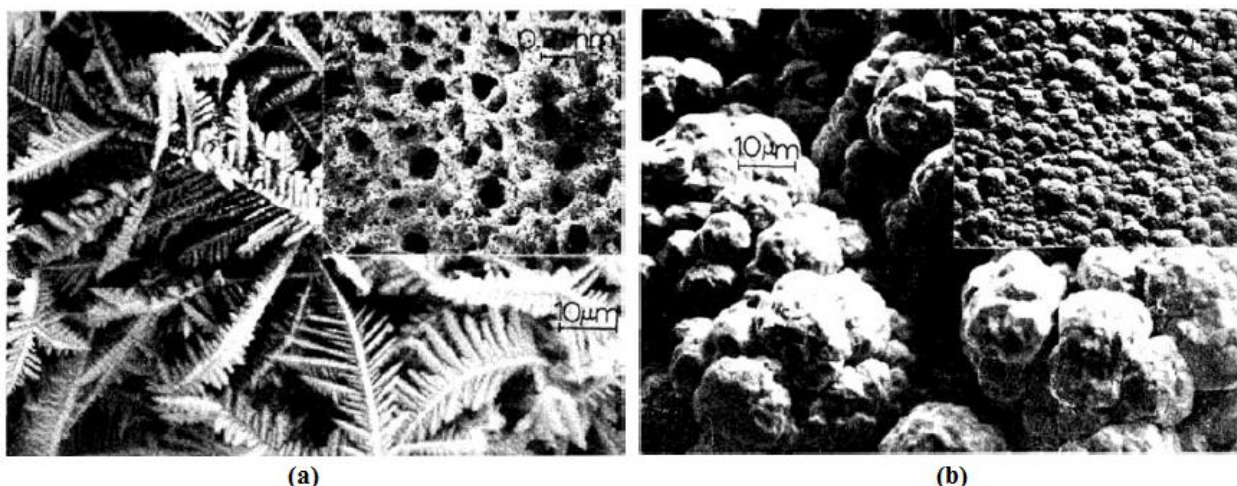


Figura 2-6. Morfología del cobre precipitado a partir de una solución de sulfato de cobre en aluminio (a) y en hierro (b) [11].

VI. Equipos de cementación

Existen diversos equipos que pueden ser utilizados para realizar el proceso de cementación, que van desde los más rudimentarios (canales) hasta los más modernos (tambores y precipitadores de cono). A continuación se describirán algunos de ellos y se discutirá sobre su efectividad para favorecer las etapas que controlan cinéticamente el proceso.

a. Canales

Los canales, son los reactores de cementación más antiguos y más utilizados para la cementación del cobre. Consisten en una cámara rectangular de aproximadamente 150 [m] de largo, 1,2 [m] de profundidad y 1,2 [m] de ancho. Con estas dimensiones poseen una capacidad para procesar unos 4 [$\frac{m^3}{min}$] de una disolución de cobre y recuperar cerca del 90% del metal contenido en ella. La solución acuosa de cobre fluye lentamente por gravedad sobre un lecho de chatarra de hierro que es cargada de forma continua o discontinua en el canal. Una vez que la chatarra se ha consumido, el canal se lava y vacía, y el cemento de cobre se lleva a unos tanques. La velocidad

de la solución que fluye sobre la chatarra debe ser la adecuada para mantener un flujo uniforme. El gran problema de este equipo es que requiere de uso intensivo de mano de obra. Además, el producto no tiene una pureza superior al 90% de cobre y es necesario que se lleve, posteriormente, a un proceso de fusión, para eliminar impurezas [1].

b. Precipitadores de tambor

Los precipitadores de tambor rotatorio han sustituido en algunos casos a los canales descritos previamente. Estos equipos consisten en un recipiente de acero de forma, usualmente, cilíndrica, levemente inclinado y recubiertos internamente con ladrillo, tal como se observa en la Figura 2-7. A escala industrial se usan equipos de gran tamaño a los que se les añade chatarra de hierro. Son equipos rotatorios que giran de manera continua y a una velocidad baja. De esta rotación resulta un movimiento constante en donde la chatarra expone su superficie libre a la disolución. Sin embargo, este movimiento y el golpeteo de los sólidos entre sí y con las paredes del equipo, provocan el desgaste de los recubrimientos, aumentando el costo de mantención y operación. En cualquier caso, el producto de cementación es colectado, posteriormente, por filtración [1, 3, 12].

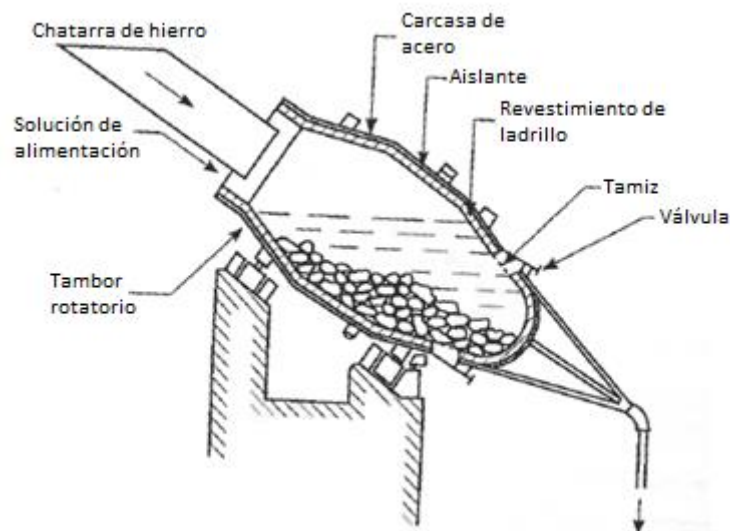


Figura 2-7. Esquema de un tambor rotatorio para la cementación de cobre [3].

c. Precipitadores de cono

Los precipitadores de cono (Figura 2-8) fueron desarrollados por la compañía cuprífera estadounidense Kenecott Copper Corporation y fueron diseñados para utilizar, en un inicio, hierro en forma de partículas pequeñas y, posteriormente, en forma de chatarra de hierro.

El primero de estos precipitadores consiste en un cono invertido que permite introducir desde el fondo una disolución y, al mismo tiempo, recoger por el mismo lugar el cobre precipitado mediante válvulas. La parte superior del reactor permite la recuperación de la solución empobrecida en cobre y del hidrógeno gaseoso producido durante el proceso producto de una de las reacciones secundarias ya comentadas (reacción (2-21)). El hierro sólido se encuentra en forma de partículas y es mantenido en suspensión por la disolución que se inyecta desde el fondo del equipo, manteniendo un volumen adecuado de líquido dentro del reactor. De esta forma, la reacción es muy rápida y se completa con un consumo de hierro apropiado.

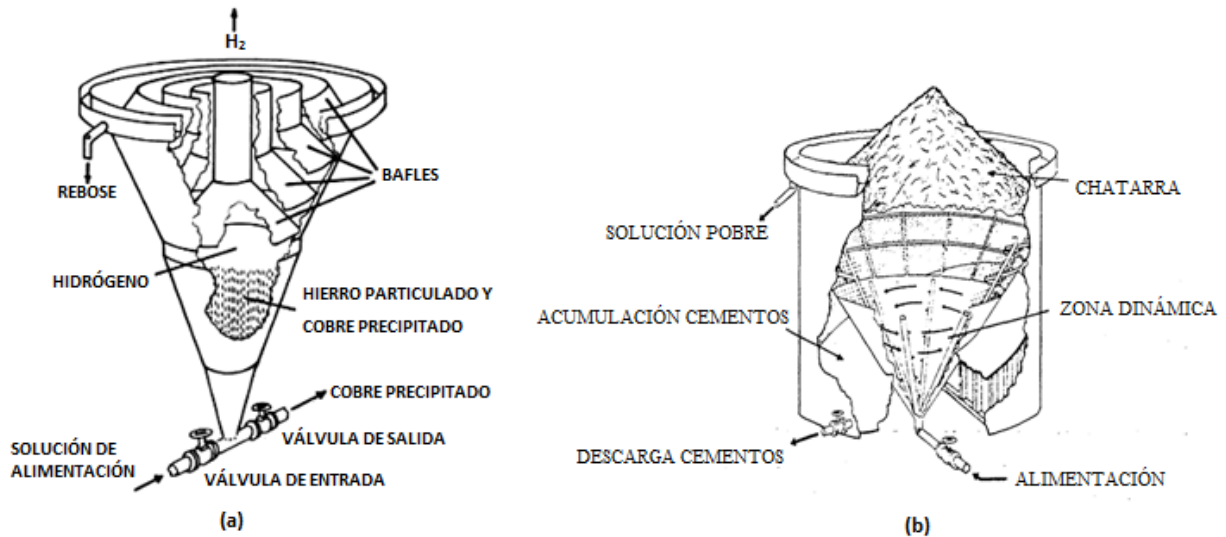


Figura 2-8. Precipitadores de cono para la cementación de cobre utilizando hierro en partículas (a) y utilizando chatarra de hierro (b) [9].

Uno de los problemas que posee este reactor es que las burbujas de hidrógeno que se forman en el proceso son arrastradas hacia la parte superior del reactor, las que, a su vez, arrastran a partículas de cobre muy finas que se pierden en el rebose del equipo. Para resolver este problema, en la parte superior del cono invertido se sitúan una serie de cortacorrientes (baffles) que sirven para romper estas burbujas de gas y evitar la pérdida de metal.

El otro precipitador de cono utiliza hierro en forma de chatarra y consiste en un recipiente cilíndrico que incorpora un cono invertido en su interior. Este tambor cilíndrico tiene un suelo falso, con una pendiente de 45° , que se extiende desde un extremo de la pared hasta el otro, donde se sitúa precisamente la descarga del reactor. El espacio anular entre el cono y el tanque exterior está cubierto por una malla de acero inoxidable. El cono soporta un sistema formado por seis brazos cada uno de los cuales contiene una serie de boquillas dispuestas de tal forma que cuando el líquido, que contiene los iones cobre disueltos, fluye a través de esta se crea un vórtice. Tanto la parte interna del cono como la superior del equipo se llenan con chatarra de hierro fragmentada y sin estaño.

El reactor opera de forma continua y se limpia de cobre automáticamente tan pronto como este precipita. Lo anterior es una ventaja frente a los reactores convencionales en los que hay que arrancar las partículas precipitadas de cobre mediante un lavado con mangueras o con otros medios.

La presión y la velocidad de las soluciones en la parte baja del cono invertido tienden a arrancar y arrastrar los precipitados de cobre hacia la parte superior y externa del cono, lugar donde la velocidad del fluido disminuye como consecuencia de una mayor sección transversal del cilindro exterior que contiene todo el sistema. Así, una vez que las pequeñas partículas de cobre han sido desprendidas y arrastradas, estas tienden a sedimentar cuando la velocidad del fluido disminuye, pasando a través de una malla de acero en la pared del cono para ser recogidas en el suelo falso inclinado del fondo. Finalmente, el cobre se descarga de manera intermitente utilizando una válvula de salida que opera de forma neumática [1].

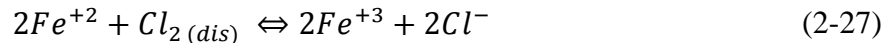
2.1.2 Cloración

El proceso de cloración es una operación que tiene como objetivo la oxidación de reactivos mediante el uso de cloro como agente oxidante. En la industria minera, este proceso posee especial relevancia, ya que se utiliza para producir, a partir de una solución de iones ferroso, una solución de iones férrico, que permite la lixiviación de minerales.

I. Aspectos termodinámicos

En la industria metalúrgica, el cloro es altamente atractivo, debido a la alta reactividad con muchos metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos, etc. Es por esto que es ampliamente utilizado en diversas prácticas a nivel industrial [22].

En la etapa de cloración, que se realiza en plantas de recuperación de metales, la solución ferrosa, proveniente de etapas previas de lixiviación, es alimentada a un reactor donde se llevará a cabo la reacción (2-27). Esta consiste en una reacción de óxido-reducción, de tipo heterogénea, en donde la solución ferrosa reacciona con cloro, típicamente en estado gaseoso, para oxidar el ion ferroso (Fe^{+2}) a ion férrico (Fe^{+3}), de tal forma de poder reutilizar estos iones como reactivo lixivante. Es por esto que se habla de una regeneración de soluciones [23].



La reacción anterior se puede descomponer en las semireacciones (2-28) y (2-29) que poseen los potenciales estándar de reacción que se indican.

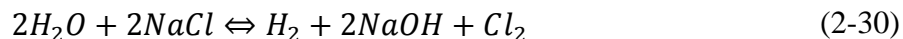


A partir del valor de los potenciales, se puede calcular el potencial de celda y la energía libre de la reacción (2-27) obteniendo valores de $+0,587 [V]$ y $-113,3 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$, respectivamente; lo cual indica que la reacción ya mencionada es altamente espontánea a temperatura ambiente. También es posible calcular la constante de equilibrio de esta reacción mediante la ecuación (2-4). La constante de equilibrio a $298 K$ es de $7,25 \cdot 10^{19}$.

Además, a partir de las entalpías estándar de formación para el ion cloruro ($\Delta H_f^\circ(Cl^-) = -167 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$), ion férrico ($\Delta H_f^\circ(Fe^{+3}) = -48,5 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$) y ion ferroso ($\Delta H_f^\circ(Fe^{+2}) = -89 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$), se puede calcular la entalpía de la reacción (2-27), obteniéndose un valor de $-253 \left[\frac{kJ}{mol Fe^{+2}} \right]$, lo cual indica que la reacción es de tipo exotérmica [24].

Es importante mencionar que el control del pH en la cloración es algo que se debe tener en cuenta, debido a que la oxidación de hierro en soluciones con pH básico puede conducir a la formación de especies insolubles de hidróxido de hierro ($Fe(OH)_3$) que si bien pueden ser removidas por procesos de filtración, se debe evitar pues representa una pérdida en el reactivo lixivante [25].

En el ámbito comercial el cloro se produce por medio de una oxidación anódica de cloruro sódico en solución acuosa, según la reacción (2-30).



El gas se licúa por presión a una temperatura entre -4 y -18 °C. Sin embargo, dada la baja solubilidad del cloro en el agua ($7.3 \left[\frac{g}{L} \right]$ a 20 [°C] y 1 [atm]), se prefiere su utilización en cilindros por sobre soluciones acuosas [26].

Es importante destacar que la solubilidad de un gas en un medio acuoso está dada por la Ley de Henry (Ecuación (2-31)), en donde H es una constante de proporcionalidad, P_g es la presión parcial del gas y C_g es la concentración del gas en la fase acuosa (solubilidad).

$$P_g = H \cdot C_g \quad (2-31)$$

En la ecuación (2-31) la constante de proporcionalidad H es dependiente de la temperatura, la fuerza iónica de la solución. La constante H para el caso del cloro gaseoso a 20 [°C] posee un valor de $0,144 \left[\frac{atm L}{g} \right]$ [27].

La ley de Henry se aplica solamente a cloro molecular (Cl_2). Si existe una concentración importante de otras especies cloradas en solución, como por ejemplo ácido hipocloroso ($HOCl$), entonces la solubilidad total puede ser mayor que la predicha por la Ley de Henry [28].

En soluciones acuosas, el cloro gaseoso se hidroliza rápidamente de acuerdo a la reacción (2-32), que posee una constante de equilibrio que varía entre $1,3 \cdot 10^{-4}$ y $5,1 \cdot 10^{-4}$ para el rango entre 0 y 20 [°C] [29].



Luego, existe una ionización casi instantánea del ácido hipocloroso, formando los iones hidrógeno e hipoclorito según se indica en la reacción (2-33).



El ácido hipocloroso es un ácido débil, con $pK_a = 7,82$ a 0 °C y $pK_a = 7,54$ a 20 °C. Por lo tanto, el cloro existe, principalmente, como $HOCl$ a un pH bajo. A pH entre $6,0$ y $8,5$ se produce un cambio brusco de $HOCl$ a OCl^- [26]. En la Figura 2-9 se presenta la distribución de $HOCl$ y OCl^- a distintos valores de pH. El conjunto de $HOCl$ y OCl^- se llama cloro libre

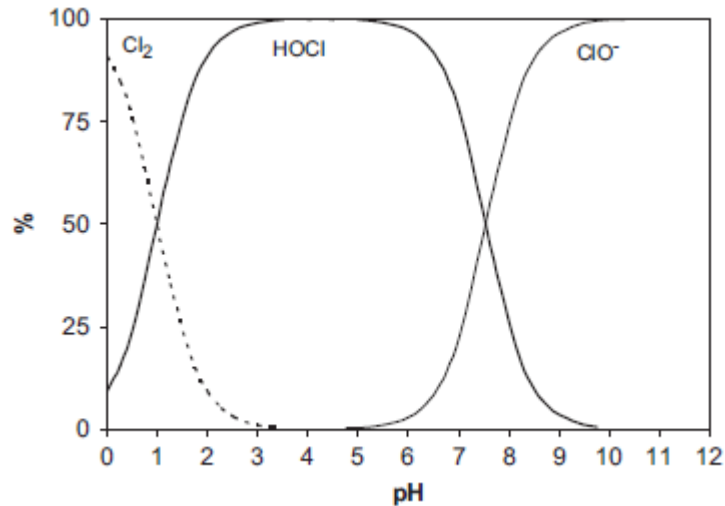


Figura 2-9. Distribución de HOCl y OCl⁻ en agua a diferentes valores de pH a 25 [°C] para una concentración de cloro de $5 \cdot 10^{-3}$ [M] [30].

Adicionalmente, otros intermediarios podrían formarse. Las reacciones (2-34) y (2-35), muestran las reacciones de equilibrio para la formación de tricloruro (Cl_3^-) y monóxido de dicloruro (Cl_2O), respectivamente. La constante de equilibrio de la reacción (2-34) tiene un valor de 0,191, mientras que la constante de equilibrio de la reacción (2-35) tiene un valor de $8,7 \cdot 10^{-3}$, ambos valores para 25 [°C] [30].

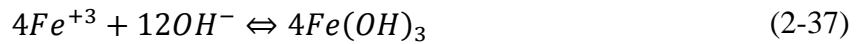
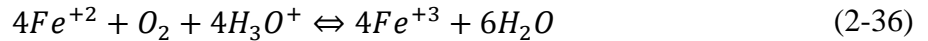


II. Aspectos cinéticos

Para la mayoría de las reacciones de cloración con componentes orgánicos e inorgánicos la cinética de oxidación es de segundo orden, es decir, de primer orden con respecto a la concentración de cloro total y de primer orden con respecto a la especie reductora. Además, debido a que la reactividad de HOCl y ClO⁻ usualmente es distinta, existe una dependencia entre la velocidad de la reacción y el pH [30].

La oxidación de ion ferroso a ion férrico insoluble mediante cloración seguida de un proceso de filtrado representa el principal método de remoción de hierro en tratamiento de aguas. Se ha reportado un valor de $1,7(\pm 0,1) \cdot 10^4 \left[\frac{1}{M \cdot s} \right]$ a 25 [°C] y pH ≈ 4 para la constante de velocidad aparente para esta reacción, lo que indica una oxidación casi instantánea en tales condiciones [31]. Gilliland (1958) ha estimado un valor de $188 \left[\frac{1}{M \cdot s} \right]$ a 25 [°C] para la constante de velocidad de la reacción de oxidación de ion ferroso a ion férrico considerando una cinética de segundo orden global, sin embargo no otorgan información con respecto al pH de la solución utilizado [32]. Por lo tanto, la diferencia en el orden de magnitud de ambos valores puede deberse a la influencia del pH ya mencionado previamente.

Existen estudios referidos a la cinética de oxidación de ion ferroso utilizando oxígeno, según las reacciones (2-36) y (2-37).



En este caso, se ha establecido una cinética de oxidación que sigue la expresión (2-38). Se puede observar que la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al agente oxidante, que en este caso corresponde a oxígeno y de primer orden con respecto al agente reductor, que corresponde al ion ferroso. Adicionalmente, se observa una dependencia entre la velocidad de reacción y el pH, al igual que lo previamente señalado para las reacciones de cloración. En este caso, se observa que a mayor pH, mayor será la velocidad de reacción, lo que concuerda con los resultados reportados en la literatura para oxidación de ion ferroso con oxígeno. Estos últimos muestran que la evolución de la concentración de ion ferroso en el tiempo sigue un decrecimiento exponencial y que puede ser asimilado a un mecanismo de primer orden. Sin embargo, aún no hay certeza en cuanto a los mecanismos fisicoquímicos de la oxidación de ion ferroso [25].

$$r_{(Fe^{+2})} = K [Fe^{+2}][OH^-][O_2] \quad (2-38)$$

Recientes estudios de cloración de ion ferroso a temperatura ambiente han mostrado que la expresión (2-38) puede ser reescrita según la expresión (2-39). Estos estudios han determinado que el orden de reacción con respecto al oxígeno (x) y la constante de velocidad (k) varían desde $x = 0,98(\pm 0,04)$ y $\log k = 15,46(\pm 0,06)$ para una presión parcial de oxígeno en el rango $[6 \cdot 10^{-3} - 0,2][atm]$ y $x = 0,58(\pm 0,02)$ y $\log k = 13,41$ para una presión parcial de oxígeno en el rango $[10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3}][atm]$ [33].

$$-\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = k[Fe^{+2}][O_2]^x[OH^-]^2 \quad (2-39)$$

Otros autores han determinado que, para un pH neutro, la velocidad de reacción apenas se ve afectada por el flujo de oxígeno. En base a lo anterior, se ha propuesto la expresión (2-40) como una aproximación de la expresión (2-38).

$$-\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} \approx k[Fe^{+2}] \quad (2-40)$$

El valor de la constante de velocidad k depende del pH y, mediante un ajuste experimental, se ha determinado un valor de $5,5 \cdot 10^{13}[OH^-]^2 \left[\frac{1}{min}\right]$, [25] que concuerda con el valor de $6,1 \cdot 10^{13}[OH^-]^2 \left[\frac{1}{min}\right]$ reportado por otros autores [34] y se mantiene en el mismo orden de magnitud que los valores de k reportados recientemente [33].

La cinética de la reacción de cloración, puede estar controlada por etapas de reacción química en la superficie de las burbujas de cloro, en donde se produce la disolución del cloro gaseoso a ion cloruro; la reacción de oxidación de ion ferroso a ion férrico en el seno de la solución; o bien, por

etapas de transporte, ya sea la difusión del cloro gaseoso a través del film líquido, o difusión del ion ferroso desde el seno de la solución hacia el film líquido alrededor de la burbuja. Prácticamente en todos los sistemas de burbujas de gas-líquido, la resistencia de la fase líquida a la transferencia de masa es la que controla fuertemente y los coeficientes de transferencia para la fase gaseosa no se necesitan. Lo anterior es aplicable especialmente para gases poco solubles, en donde la constante de Henry es grande y, por ende, la resistencia de la fase gaseosa es despreciable frente a la resistencia de la fase líquida [35, 36]

Estudios a nivel industrial han demostrado que la cinética de oxidación del ion ferroso a ion férrico es más rápida cuando, inicialmente, se eleva la temperatura de la solución de cloruro ferroso. Además, se sabe que si se utiliza cloro líquido, en vez de cloro gaseoso, también se obtiene un incremento en la velocidad de reacción. Sin embargo, tal como se ha dicho anteriormente, la baja solubilidad del cloro líquido dificulta su utilización [23].

Se ha reportado que la energía de activación aparente del proceso (E_a) posee un valor de $14,53 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ para el caso del cloro líquido y $19,34 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ para el caso del cloro gaseoso, lo cual indicaría que la reacción está controlada por una etapa de transporte. Para concentraciones de $FeCl_2$ superiores a $90 \left[\frac{g}{L} \right]$ o, equivalentemente, $39 \left[\frac{g}{L} \right]$ de Fe^{+2} la cinética de oxidación empieza a ser dependiente de esta concentración [23].

Otro aspecto importante es la presencia del ion cúprico en la solución. Es sabido que la oxidación de Fe^{+2} con oxígeno es significativamente catalizada por la presencia de cobre disuelto. Este resultado se debe a que la oxidación de Cu^+ es considerablemente más rápida que la de Fe^{+2} , y a la existencia de la reacción (2-41).



La presencia de iones de cobre cataliza la cinética de oxidación en un factor de casi 6 veces. También se sabe que la velocidad de oxidación del ion ferroso a ion férrico mediante cloro es inherentemente mucho más rápida (aproximadamente 1.500 veces) que la obtenida al utilizar O_2 [23].

Es importante notar que la reacción (2-41) se puede descomponer en las semi-reacciones (2-42) y (2-43) que tienen los potenciales estándar que se indican.



A partir estos valores es posible calcular el potencial de celda y la energía libre para la reacción (2-41), obteniéndose valores de $-0,61 [V]$ y $58,9 \left[\frac{kJ}{mol} \right]$ respectivamente. Se puede observar que la reacción mencionada no es favorable a temperatura ambiente. Adicionalmente, la constante de equilibrio a $298 K$ puede ser calculada a partir de la ecuación (2-4), obteniéndose un valor de $4,74 \cdot 10^{-11}$.

Se ha reportado resultados experimentales a escala de laboratorio correspondientes a la medición del potencial de celda de una solución estándar de ion ferroso e ion férrico utilizando los electrodos de referencia más comunes. La Tabla 2-6 muestra los resultados reportados, en la cual se puede observar que difieren del potencial estándar teórico (0,77 [V]). Es importante mencionar que Truman (1972) señala que es esperable una diferencia de ± 10 [mV] en los resultados obtenidos [37].

Tabla 2-6. Medida experimental del potencial estándar de una solución de ion ferroso y ion férrico.

Electrodo de referencia	E [mV]
Hg, Hg_2Cl_2 , saturada KCl (SCE)	+430
$Ag, AgCl$, 1 M KCl	+439
$Ag, AgCl$, 4 M KCl	+475
$Ag, AgCl$, saturada KCl	+476
Pt, H_2 (SHE)	+675

Es importante hacer énfasis que lo mencionado en el párrafo anterior sólo es válido en condiciones estándar. Cuando existen otros iones presentes en la solución, como por ejemplo ion cloruro, tanto la termodinámica como la cinética de oxidación de ion ferroso a ion férrico cambian. Lo anterior se debe a la formación de complejos tanto con el ion ferroso como con el ion férrico, por lo que varios autores han usado soluciones percloradas para evitar la formación de estos complejos [38]. Estudios experimentales de voltametría cíclica en electrodos de platino, han reportado la constante de velocidad aparente para la reacción de oxidación de ion ferroso a ion férrico en presencia de ion cloruro, proveniente de soluciones ácidas percloradas, se encuentra en el rango de $10^{-2} - 10^{-3} \left[\frac{cm}{s} \right]$, sin embargo, en ningún caso se ha medido el contenido de cloro en la solución ni el pH de la misma. Se sabe que existe un efecto “acelerador” de la reacción debido a la presencia de cloro. Autores han mostrado una relación lineal entre el logaritmo de la constante de velocidad y el logaritmo de la concentración molar de ion cloruro en solución y que, incluso a bajas concentraciones (1 μM) la constante de velocidad, tanto en electrodos de platino como de oro, difiere hasta en dos órdenes de magnitud con respecto a una solución en la que el contenido de ion cloruro es muy cercano a cero y que concuerda con lo señalado por otros autores [38, 39].

III. Equipos de Cloración

La reacción de cloración requiere de reactores que permitan la co-existencia de una fase líquida y una fase gaseosa, donde esta última es alimentada, usualmente, en forma de burbujas en el seno de la solución.

1) Reactores de columna

La oxidación de ion ferroso a ion férrico se ha llevado a cabo en reactores de tipo columna (Figura 2-10). Un ejemplo son las columnas rectangulares de tipo *airlift* fabricados con polimetilmetacrilato que poseen un baffle en el interior para dividir de forma equitativa el interior del equipo. Este tipo de reactores han demostrado tener una serie de ventajas, tales como, una buena mezcla debido a una buena circulación de líquido, altas tasas de transferencia de masa y

bajos costos de operación y mantención. Sin embargo, no es posible controlar la temperatura en este equipo. En este reactor, el flujo de gas se alimenta mediante un rociador en la parte inferior del equipo y la solución de salida puede ser retirada del mismo mediante una válvula de drenado. La adición de sensores de pH y gas disuelto también es posible y ha sido utilizado en estudios experimentales [25].

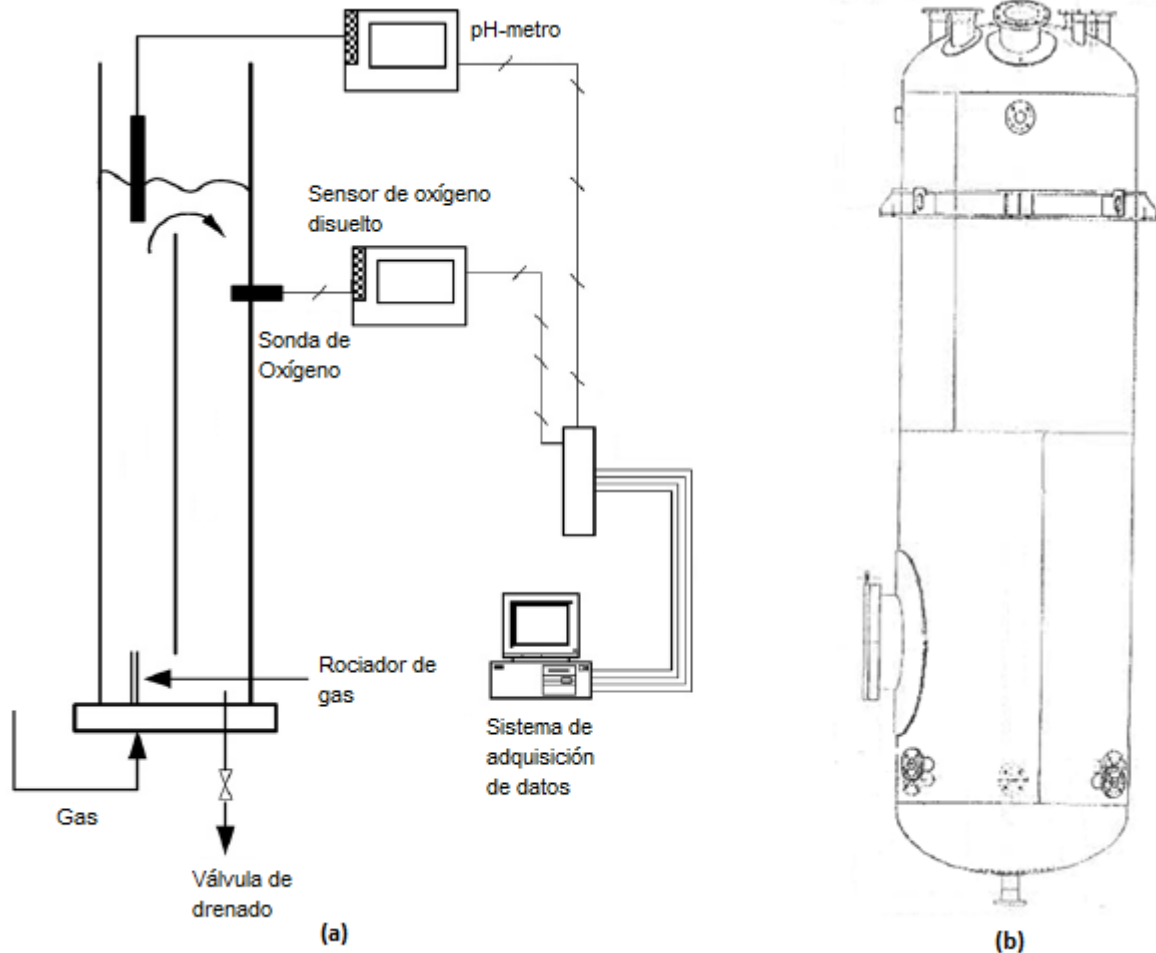


Figura 2-10. Esquema de reactor de tipo columna. (a) Reactor *airlift* rectangular. (b) Reactor cilíndrico. [25, 40].

Otro ejemplo son columnas cilíndricas características de procesos de absorción gas-líquido, las que pueden operar tanto de forma batch como en continuo y que se alimentan en contracorriente. Usualmente en la industria se encuentran fabricadas con acero inoxidable y poseen algún tipo de revestimiento interno. En particular, para el caso batch, el volumen de líquido a tratar se ingresa por la parte superior del equipo, mientras que el volumen de gas se burbujea por la parte inferior del equipo. La solución de salida se retira por la parte inferior del equipo. Este tipo de columnas, generalmente, tampoco poseen sistemas de intercambio de calor, por lo que se opta por la utilización de intercambiadores de calor antes o después del proceso en caso de que se requiera.

2) Hornos horizontales

Otro tipo de equipos utilizados, principalmente en reacciones de cloración de minerales, corresponden a hornos horizontales. En estos hornos se inserta un tubo de alúmina en cuyo interior se carga el mineral en forma de pellet sobre una estructura cerámica ubicada en el centro del tubo. El flujo de gases fluye en una dirección a través del tubo y para ser recuperar los gases de salida se debe añadir condensadores en una etapa posterior. Estos equipos, a diferencia de los descritos anteriormente, poseen un controlador de temperatura que permite ajustar la tasa de calentamiento, pudiendo alcanzar temperaturas superiores a los 1.000 [°C] [41, 42].

2.2 Antecedentes de la operación

2.2.1 Minera Los Pelambres

Minera Los Pelambres es una empresa dedicada a la explotación y producción de concentrado de cobre y molibdeno. La compañía opera desde fines de 1999 y posee una capacidad de procesamiento de 210 mil toneladas promedio diarias de mineral. Su yacimiento se ubica a 45 kilómetros al este de la ciudad de Salamanca y su puerto se sitúa en la comuna de los Vilos, en el sector de Punta Chungo, en la cuarta región de Chile, con coordenadas 31° 36' latitud sur y 70° 50' longitud este. Sus instalaciones recorren 120 kilómetros desde la cordillera al mar pasando por las comunas de Salamanca, Illapel y Los Vilos donde se encuentra su puerto de embarque, en un entorno donde coexisten más de 40 comunidades y 84 mil habitantes, quienes desarrollan tradicionales actividades económicas como: agricultura, ganadería de subsistencia, pesca y minería artesanal [43].

2.2.2 Proceso Productivo general

El proceso productivo general de Minera Los Pelambres se puede clasificar en 6 grandes etapas [43]:

- 1) **Geología:** En esta etapa se realizan sondeos y mediciones y se toman muestras representativas que son analizadas para posteriormente realizar la extracción del material.
- 2) **Extracción:** Luego de perforar el macizo rocoso se deposita en su interior explosivos que detonan y producen la fragmentación de la roca a un tamaño adecuado para cargarla y molerla.
- 3) **Chancado:** Los chancadores reducen los tamaños más grandes hasta obtener tamaños uniformes para su envío a molienda. En Minera Los Pelambres el material chancado tiene una medida de 7 pulgadas.
- 4) **Molienda:** Al interior de grandes molinos cilíndricos de movimientos giratorios y con ayuda de grandes bolas de acero se tritura el material hasta alcanzar una dimensión de 0,18 milímetros, la que permite la liberación de la mayor parte de las partículas de minerales de cobre.
- 5) **Flotación:** La flotación permite la separación de los minerales sulfurados de cobre del resto de minerales que componen la roca original. Al mineral de cobre sulfurado se le agrega agua y reactivos para llevarlo a celdas de flotación donde se hace burbujear aire y se mantiene la mezcla en constante agitación. Producto de esta acción las burbujas arrastran a la superficie el mineral que se convertirá en concentrado de cobre. La etapa de flotación se divide en dos sub-etapas. En una primera instancia se realiza una etapa de Flotación Colectiva, en la cual se genera un concentrado colectivo que luego es alimentado a un segundo circuito de Flotación, esta vez Selectiva, donde los sulfuros de cobre son reportados en la cola del proceso y los sulfuros de molibdeno (usualmente gobernados por molibdenita) se recuperan en el concentrado.

- 6) **Puerto:** El concentrado de cobre se mezcla con agua para transportarlo por gravedad a través de una tubería subterránea de 120 kilómetros de longitud hasta el sector del puerto Punta Chungo, en Los Vilos. EL concentrado llega al puerto en forma de pulpa donde es filtrado y separado del agua, dejándolo sólo con un 9 % de humedad y listo para ser embarcado. Para ello es transportado en un sistema de correas encapsuladas que evitan la contaminación del medio ambiente hasta llegar al barco que lleva el cobre de Los Pelambres hasta los distintos mercados internacionales.

El concentrado de cobre es transportado hacia el puerto para su posterior comercialización, mientras que el concentrado de molibdeno, que normalmente posee una ley de Molibdeno de un 53,95 % y una ley de cobre de un 1,55 %, ingresa a la Planta de Lixiviación Férrica (PLF) con el fin de producir un concentrado de Molibdeno limpio (bajo contenido de cobre) y cemento de cobre. La Figura 2-11 el proceso general. [44]

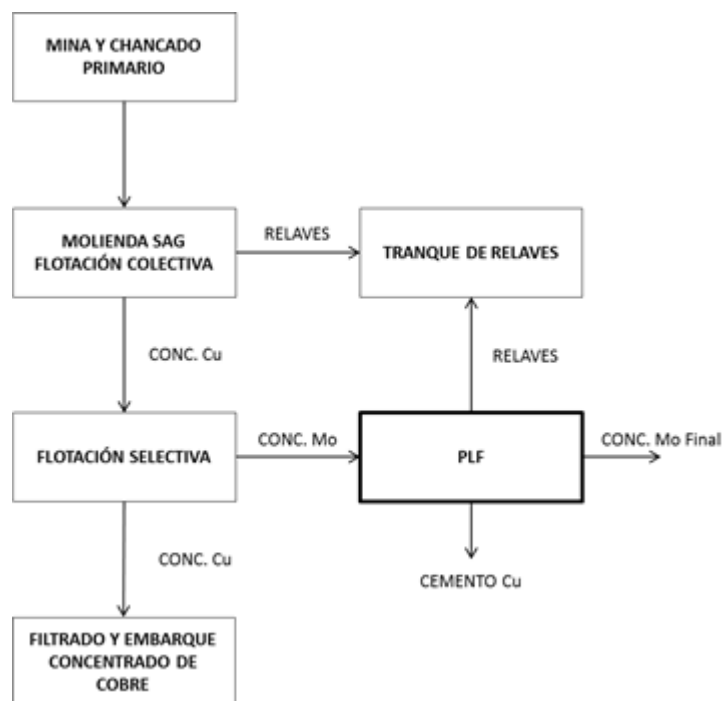


Figura 2-11. Diagrama de bloques del proceso productivo general de Minera Los Pelambres [44].

2.2.3 Planta de Lixiviación Férrica

El procesamiento del concentrado de molibdeno en la Planta de Lixiviación Férrica es de suma importancia para la empresa, ya que debido a ineficiencias naturales del proceso de flotación, el concentrado de molibdeno contiene impurezas asociadas a la presencia de pirita, sulfuros de cobre y otros óxidos. En consecuencia, es relevante procesar el concentrado para remover estas impurezas, previo a su comercialización para evitar penalizaciones. En vista de lo anterior, Minera Los Pelambres ha desarrollado un circuito de tratamiento de concentrados de molibdeno, el cual se muestra en la Figura 2-12.

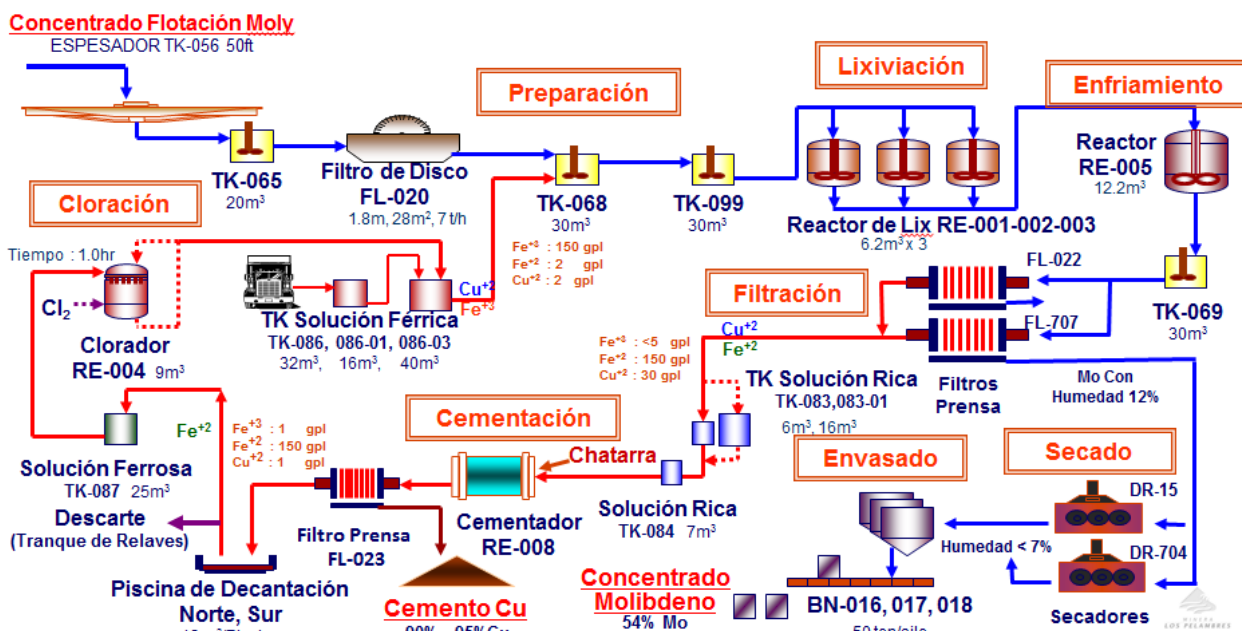


Figura 2-12. Circuito de tratamiento de concentrados de molibdeno en Planta de Lixiviación Férrica (PLF) de Minera Los Pelambres [44].

El proceso al interior de la planta se puede subdividir en 6 subetapas fundamentales [44]:

- 1) **Preparación:** En esta etapa el concentrado de molibdeno proveniente de la etapa de flotación selectiva es espesado desde un porcentaje de sólidos de un 30 a un 50 % y almacenado en un estanque de cabeza. Luego, el concentrado es bombeado hacia un filtro de discos, donde el líquido filtrado es retornado a flotación, mientras que la fracción sólida, que posee una humedad de un 15 %, es alimentada al estanque de preparación. En este estanque, el concentrado se mezcla con la solución de descubreización, la cual posee una mezcla de cloruro férrico y cúprico ($FeCl_3 + CuCl_2$), cloruro de calcio ($CaCl_2$), ácido clorhídrico (HCl) y agua fresca. La pulpa preparada es enviada, posteriormente, a la etapa de lixiviación. En la etapa de preparación se opera en forma discontinua. Cada ciclo de operación dura 4,5 [h] y se prepara un volumen de 24,4 [m^3]. Es importante destacar que se requiere que la razón Fe^{+3}/Cu se mantenga en 3,62 [$Kg Fe^{+3}/Kg Cu$] para un buen desempeño de la etapa siguiente.
- 2) **Lixiviación:** De la etapa anterior se genera una pulpa que es almacenada en un estanque y luego traspasada a los reactores de lixiviación, en donde se produce la disolución del cobre y otras impurezas. Cuando los reactores están completamente cargados se inicia la etapa de calentamiento hasta lograr 108 [$^{\circ}C$], que corresponde a la temperatura de reacción. Una vez alcanzada esta temperatura se comienza a contabilizar el tiempo de lixiviación (2 [h]) y una vez concluido ese tiempo se debe esperar a la señal de descarga. Cada reactor de lixiviación se descarga gravitacionalmente al reactor de enfriamiento. La lixiviación se realiza de forma discontinua, con un tiempo de ciclo aproximado de 3,5 [h] (incluye carga, calentamiento, reacción y descarga). Se realiza a una presión de 2 [bar] y posee una eficiencia del 90,5 %.
- 3) **Enfriamiento:** La pulpa lixiviada es enfriada mediante convección forzada en un reactor con chaqueta, en la cual ingresa agua a temperatura ambiente y sale a 40[$^{\circ}C$]

aproximadamente. La pulpa es enfriada manteniendo un máximo de 70 [°C] y se envía al estanque de filtrado.

- 4) **Filtrado y Secado:** El concentrado frío se hace pasar por un filtro prensa con el fin de separar el concentrado de molibdeno de la solución rica. El queque filtrado es alimentado al secador rotatorio, el cual lo descarga con una humedad final de aproximadamente 4%. Esto es importante porque los clientes exigen un límite máximo de 7 % de humedad. Finalmente, el concentrado seco se envía a un sistema de muestreo automático, almacenamiento y envasaje. Por su parte, la fracción líquida corresponde a una solución con altas concentraciones de $CuCl_2$ y $FeCl_2$, que es enviada al estanque de solución rica. El filtrado posee un tiempo de ciclo de alrededor de 1 [h] y posee una eficiencia del 97 % .
- 5) **Cementación:** La etapa de cementación permite obtener cemento de cobre mediante la adición de chatarra de hierro como agente precipitante. La solución rica es alimentada en ciclos al cementador, el cual debe ser previamente cargado con chatarra de hierro seleccionada (gran área superficial y limpia), mediante la utilización de un tecla industrial que posee un electroimán. A este reactor se alimentan 5 [m³] de solución rica y se deja reaccionar por aproximadamente 1 [h]. Casi al final de la reacción se agregan 200 [L] de ácido clorhídrico (HCl) al 32% con el fin de bajar el pH de la solución, ya que este aumenta con el transcurso de la reacción. Una vez terminada la reacción, se descarga el cementador mediante una válvula de salida que envía la pulpa hacia un filtro prensa (FP) para separar el cemento de cobre del resto de la solución. La fracción líquida es enviada, posteriormente, a piscinas de decantación. Después de terminado el filtrado, se vuelve a realizar otro ciclo de cementación repitiendo los pasos anteriores. Los gases de salida del cementador, principalmente H_2 , son extraídos mediante un extractor de gases. El consumo de chatarra esperado es de 1,3 [Kg Fe^0 /Kg Cu^{+2}], con una eficiencia de cementación del 90% y se obtiene una ley de cemento aproximadamente del 90%.
- 6) **Cloración:** En esta etapa, la solución ferrosa (altas concentraciones de $FeCl_2$) proveniente del filtro prensa se almacena temporalmente en piscinas de decantación, las cuales sirven para enfriar las soluciones a temperatura ambiente y también como medio de almacenamiento en caso de que el estanque de cabeza de cloración se encuentre a máxima capacidad. Este estanque posee un intercambiador de calor a su salida, de manera de que la solución de alimentación a cloración tenga una temperatura inferior a 30 [°C]. Posteriormente, se bombean 6 [m³] de esta solución al reactor de cloración. Esta etapa permite regenerar la solución de descubrización transformando $FeCl_2$ en $FeCl_3$ a través de la adición de cloro gaseoso al reactor. Luego de que el reactor está cargado, comienza la alimentación de cloro gaseoso a una presión cercana a 20 [psi]. La salida del equipo está conectada a un intercambiador de calor que permite enfriar la solución de salida y recircularla al reactor de cloración. El objetivo de esta recirculación es poder disminuir la temperatura de la solución al interior del reactor y hacer un barrido del cloro residual acumulado en la zona superior del equipo. Para esto último también se agrega una corriente de aire. Entre el intercambiador y la entrada del flujo recirculado se encuentra un sensor de potencial óxido-reducción (ORP), el cual está unido a una válvula de ruptura y sirve como indicador del rendimiento del proceso. En cuanto este sensor marca 565 [mV] (lo que tarda alrededor de 1 [h]) la recirculación se detiene y se bombea la solución de salida al estanque de solución férrica. Finalmente, el producto de la cloración es

almacenado en estanques de solución férrica y sus bombas de descarga permiten alimentar la etapa de preparación. El incremento del potencial de celda durante la cloración es un reflejo del aumento de la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en la solución de acuerdo a la ecuación de Nernst. Pruebas piloto de Minera los Pelambres han demostrado que ocurre un incremento, aparentemente, lineal del potencial durante la mayor parte de la reacción. Cuando la conversión se acerca a su valor máximo, y en particular para conversiones mayores a 90%, el potencial tiende a aumentar rápidamente (Figura 2-13) [23].

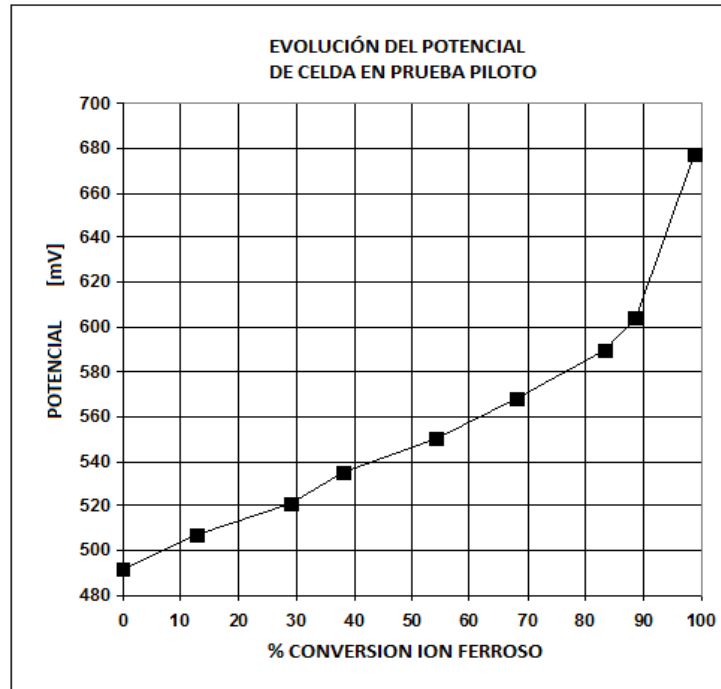


Figura 2-13. Evolución del potencial de celda en prueba piloto durante la cloración de ion ferroso [23].

De lo anterior es posible deducir que la medición del potencial de celda constituye un método adecuado para el control de la reacción, ya que este fenómeno comienza a manifestarse tempranamente (90% conversión), más aún, el control de procesos mediante el uso del potencial redox es de uso frecuente [37].

Es importante destacar que todos los valores numéricos mencionados en esta sección son referenciales, por lo que no representan necesariamente los valores actuales obtenidos en la operación.

2.2.4 Condiciones de Operación

A continuación se presentan las condiciones generales de operación para las etapas de Cloración y Cementación.

1) Cementación

Tabla 2-7. Condiciones de operación del reactor de Cementación.

Nombre del proceso	Cementación
Tipo de operación (batch o continuo)	Batch
Velocidad de rotación [RPM]	1,2
Volumen total [m^3]	20
Volumen útil [m^3]	8
Capacidad carga máxima [ton]	8,84
Material de fabricación	Fibra de vidrio Reforzada FRP con resina vinilester A-430 (resistente a cloruros)
Diámetro [m]	3
Largo [m]	3
Material revestimiento interno	Goma Hypalon® Cerámica
Espesor [mm]	38
Dureza	50 @60 Shore A
Dimensiones lifters [mm]	75x100x1250
Cantidad lifters	11
Densidad de solución alimentada [$\frac{ton}{m^3}$]	1,316
Chatarra alimentada [ton]	<i>variable</i>
Tiempo de residencia aproximado [h]	1
pH	< 2
Ácido Clorhídrico 32% alimentado [L]	100 – 300
Contenido de sólidos en solución [$\frac{g}{L}$]	0,5
Temperatura de operación (inicial) [°C]	20
Temperatura máxima permitida ¹ [°C]	60

Además, se presentan una serie de imágenes de la chatarra de hierro y del equipo utilizado actualmente en este proceso.

¹ Se sabe que a una temperatura mayor que la temperatura máxima permitida se genera un desgaste acelerado del revestimiento interno del equipo, debido a la pérdida de propiedades del material. En ocasiones, se produce incluso un desprendimiento de este.



Figura 2-14. Chatarra de hierro utilizada en el proceso de Cementación.



Figura 2-15. Tambor rotatorio utilizado en el proceso de Cementación.

2) Cloración

Tabla 2-8. Condiciones de operación del reactor de Cloración.

Nombre del proceso	Cloración
Tipo de operación (batch o continuo)	Batch
Material de fabricación	Acero Carbono
Diámetro interno [m]	1,70
Largo [m]	4,64
Material revestimiento interno	Ebonita
Espesor revestimiento [mm]	6
Volumen de alimentación [m^3]	6
Densidad de solución alimentada [$\frac{ton}{m^3}$]	1,29 – 1,35
Tiempo de residencia aproximado [h]	1
Contenido de sólidos máximo [ppm]	300
Temperatura de operación [$^{\circ}C$]	40 – 60
Temperatura máxima permitida [$^{\circ}C$]	80
Presión de operación [psig]	28
Presión de $Cl_2(g)$ en línea de alim. [psi]	20

Adicionalmente, se muestra un par de fotografías del equipo utilizado actualmente en este proceso.



Figura 2-16. Equipo utilizado en el proceso de Cloración.

3 METODOLOGÍA

La metodología para el desarrollo de este trabajo consistió en 4 etapas fundamentales detalladas en los párrafos siguientes.

3.1 Análisis crítico de planta

En una primera instancia se realizó un levantamiento de información industrial mediante conversaciones con el Superintendente de la Planta de Molibdeno, el Jefe de Área de Lixiviación, supervisores de sala de control y operadores de turno. De esta forma, se presentaron los antecedentes principales de la operación, particularmente, de los procesos de Cementación y Cloración, los cuales han sido detallados en el capítulo 2 del presente informe. Paralelamente, se realizó un estudio de los fundamentos teóricos y de la tecnología involucrada en los procesos ya mencionados, los que también se encuentran disponibles en el capítulo 2.

Para poder analizar los datos industriales de cada subproceso fue necesario acceder a la base de datos de Minera Los Pelambres mediante el complemento de *Microsoft Excel* “*Pi-system*” y a la red de almacenamiento compartido. De conversaciones con el Jefe de Área de Lixiviación se puso en evidencia que el reactor involucrado en el proceso de Cloración había sido cambiado recientemente (fines de Mayo del año 2014), por lo que se decidió analizar los meses de Junio, Julio y Agosto para tener una cantidad de datos apropiada para realizar el análisis. La decisión anterior también se fundamenta en el hecho de que las festividades de fiestas patrias y la posible disminución de personal disponible, podrían influir de algún modo en los datos, por lo que se decidió no considerar el mes de septiembre y realizar la toma de datos hasta el mes anterior.

Se realizaron esquemas ilustrativos en *Microsoft Power Point* de los dos procesos involucrados para un mejor entendimiento de estos, detallando las entradas y salidas de los equipos principales.

3.1.1 El proceso de Cementación

Para el proceso de Cementación, se disponía del tiempo de reacción, volumen de solución rica y de ácido clorhídrico alimentado en cada ciclo de operación Batch. También se disponía del consumo² diario total de chatarra, el que podía estar dividido en 2 cargas diarias (turno de día y turno de noche) o bien, en una única carga diaria. Se decidió, por simplicidad, utilizar un día como unidad de discretización temporal para realizar este estudio, por lo que todos los datos de tiempo de reacción, volumen de solución rica y de ácido clorhídrico alimentado presentados en este informe corresponden a valores promedio entre todos los ciclos de un mismo día, mientras que la chatarra alimentada corresponde a la masa total diaria alimentada. Se ha reportado, además, la cantidad de ciclos por día para cada mes de estudio. Es importante mencionar que, algunos días no poseían registro, por lo que se han dejado en blanco. Los valores diarios fueron graficados y, además, se calcularon las estadísticas principales (moda, mediana, desviación estándar, mínimo y máximo) mediante el complemento “Análisis de Datos” de *Microsoft Excel*. De forma complementaria, se calculó el coeficiente de variación para cada variable.

² El consumo de chatarra está entendido como masa de chatarra de hierro alimentada al reactor diariamente.

Luego, se realizó el mismo procedimiento con los registros históricos de análisis químico de la solución rica (solución de alimentación al cementador). Dichos análisis son realizados en la empresa constantemente para monitorear las concentraciones de entrada y salida a los procesos. Actualmente, para la solución rica, se mide la concentración de ion cúprico, ion ferroso, ion férrico, arsénico e ion calcio. La concentración de arsénico e ion calcio no fueron consideradas en este estudio por presentar valores muy bajos. Los demás valores fueron graficados y se calcularon las estadísticas principales y el coeficiente de variación para cada variable.

Asimismo, se repitió el procedimiento ya descrito con los registros históricos de análisis químico de la solución ferrosa, ya que es aquí donde la empresa realiza el estudio de composición de salida (Figura 2-12). En este punto, se monitorea la concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico. Estas variables también fueron graficadas y sometidas al cálculo de las estadísticas.

A partir de la información anterior es posible calcular la eficiencia del proceso en términos de la extracción de cobre en la Cementación para el período de estudio, haciendo el supuesto de que el volumen se mantiene constante, es decir, utilizando la Ecuación (3-1). Esta metodología ha sido aceptada válida en la empresa para estimar la extracción de cobre en el proceso. De esta forma, se graficó la extracción de cobre para el período de estudio.

$$Eficiencia [\%] = \frac{[Cu_{sol.rica}^{+2}] - [Cu_{sol.ferrosa}^{+2}]}{[Cu_{sol.rica}^{+2}]} \cdot 100 \quad (3-1)$$

3.1.2 El proceso de Cloración

Para el proceso de Cloración se debió repetir el procedimiento para los registros históricos de análisis químico de la solución férrica, la que corresponde a la solución de salida del proceso (ver Figura 2-12). En este punto se monitorean las mismas concentraciones que en la solución de entrada. Cabe destacar, que la solución de entrada corresponde a la solución ferrosa, ya analizada previamente.

La eficiencia del proceso, en este caso, se calculó en términos de la conversión de ion ferroso a ion férrico haciendo el supuesto de volumen constante, es decir, utilizando la Ecuación (3-2). Esta es la metodología utilizada actualmente en la empresa para estimar la eficiencia del proceso de cloración.

$$Eficiencia [\%] = \frac{[Fe_{sol.férrica}^{+2}] - [Fe_{sol.ferrosa}^{+2}]}{[Fe_{sol.ferrosa}^{+2}]} \cdot 100 \quad (3-2)$$

3.1.3 Análisis con software Chem EQL

Para hacer un estudio de las posibles interacciones entre los distintos iones presentes en solución en función del pH, se utilizó el software libre *Chem EQL*. Con este software fue posible establecer la formación de distintos compuestos dadas las concentraciones promedio iniciales en los procesos de cementación y cloración para el rango de pH comprendido entre 0 y 4. Este rango de pH fue escogido, debido a que se tenía conocimiento de que ambos procesos se llevan a cabo en condiciones ácidas. Además, este análisis cobra relevancia al tratarse de procesos cuyas

especies en disolución se encuentran en un medio clorurado, ya que el ion cloruro tenderá a formar complejos con los iones de cobre y hierro.

El software puede ser adquirido gratuitamente vía web (en el Anexo A se encuentra el procedimiento para la obtención de este software).

Para el proceso de cementación se ingresaron los iones Cu^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Cl^{-} y H^{+} en términos de su concentración molar en la solución rica (solución de alimentación a Cementación) considerando, además, el volumen promedio de ácido clorhídrico añadido, el que posee una densidad de solución de $1,9 \left[\frac{ton}{m^3} \right]$ y un 32 % m/m . La concentración de cloro fue determinada suponiendo que las concentraciones molares de los iones cúprico, ferroso y férrico corresponden a las obtenidas luego de una disolución completa de los cloruros correspondientes. La concentración de H^{+} inicial no es relevante para el análisis pues este parámetro se debe configurar variable en el software, seleccionando la opción “free” en la interfaz del programa (Figura 3-1).

Para el proceso de cloración el procedimiento es análogo, con la diferencia que se utilizan las concentraciones directamente. Estos iones fueron añadidos en términos de su concentración molar en la solución ferrosa y en la solución férrica. Nuevamente, la concentración de H^{+} se configuró seleccionando la opción “free” y la concentración de iones cloruro fue calculada utilizando el mismo método que en el proceso de cementación, es decir, asumiendo disolución completa de los cloruros correspondientes.

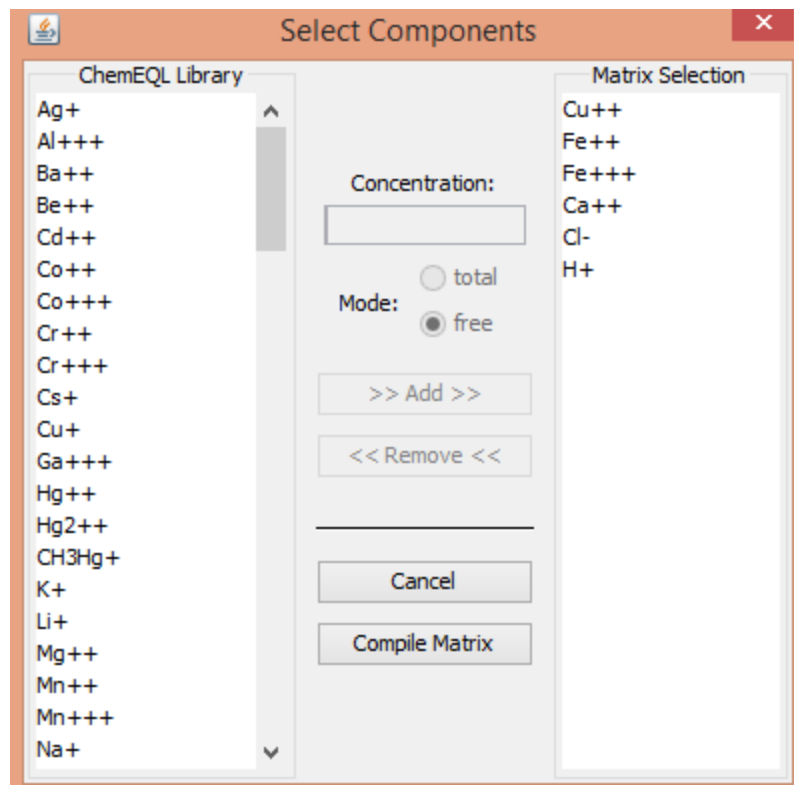


Figura 3-1. Ejemplo de ingreso de variables en software *Chem EQL*.

Luego de ingresar las variables a estudiar se debe hacer clic en “Compile Matrix” y luego en la

pestaña “Options” se debe seleccionar el rango de pH que se desee estudiar. Para obtener los resultados se debe ir a la pestaña “Run” y hacer clic en “Go” (Figura 3-2).

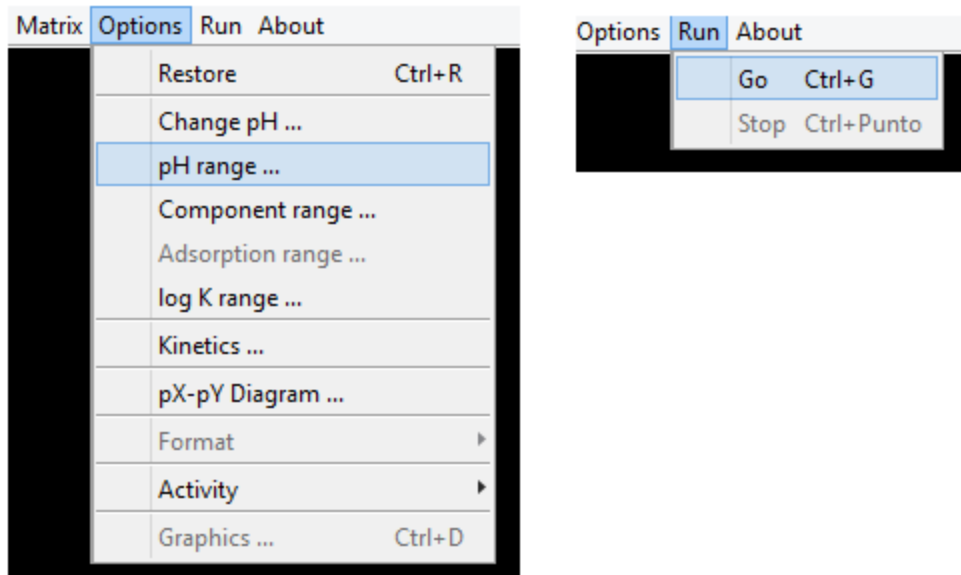


Figura 3-2. Procedimiento para obtener concentraciones en función del pH para un rango determinado en software *Chem EQL*.

Debido a la presencia de diversas especies iónicas, es pertinente realizar una corrección de las concentraciones debido a la alta fuerza iónica de la solución. Para esto, *Chem EQL* cuenta con la opción de realizar una corrección automática de las concentraciones utilizando distintos modelos presentes en la literatura. La fuerza iónica (I) se define mediante la Ecuación (3-3), donde C_i corresponde a la concentración molar del ion i y z_i , a la carga del ion i .

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i \cdot z_i^2 \quad (3-3)$$

Uno de los modelos disponibles en el software *Chem EQL* que permite hacer este tipo de corrección es el modelo de **Debye-Hückel**, el cual establece que los coeficientes de actividad de soluciones electrolíticas. En muchos cálculos químicos se necesita la actividad en vez de las concentraciones de los compuestos, porque las soluciones que contienen solutos iónicos no se comportan idealmente incluso a concentraciones muy bajas. La actividad se relaciona con la concentración, por medio de un factor conocido como coeficiente de actividad, que toma en cuenta la energía de interacción de los iones presentes en la solución. El coeficiente de actividad (γ_i) puede ser calculado a partir de la fuerza iónica (I) de la solución mediante la Ecuación (3-4) donde A corresponde a una constante que depende de la temperatura y z_i es la carga del ion i . Este modelo es válido para $I < 0,005 M$. [45]

$$\ln(\gamma_i) = -Az_i^2\sqrt{I} \quad (3-4)$$

Otro modelo disponible en el software es el de **Davies**, el cual corresponde a una extensión empírica de la ecuación de Debye-Hückel. Se utiliza para calcular coeficientes de actividad de soluciones electrolíticas con concentraciones mayores, es decir, con una mayor fuerza iónica en el sistema. El coeficiente de actividad medio (γ_{\pm}) de un electrolito que se disocia en iones que

tienen carga z_1 y z_2 puede ser calculado a partir de la fuerza iónica (I) de la solución mediante la Ecuación (3-5) donde el término $0,15I$ tiende a cero cuanto la fuerza iónica tiende a cero y, por ende, se reduce a la ecuación de Debye-Hückel para bajas concentraciones. Sin embargo, a medida que aumenta la fuerza iónica, el término entre paréntesis se vuelve cada vez más relevante, por lo que la ecuación de Davies se puede utilizar para soluciones más concentradas. Este modelo es válido para $I < 0,5 M$ [46]

$$\ln(\gamma_{\pm}) = 0,5z_1z_2 \left(\frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0,15I \right) \quad (3-5)$$

Existe otro modelo disponible en el software (modelo de Güntelberg) pero no fue utilizado en este estudio. Dicho modelo es válido para $I < 0,1 M$.

Para realizar las correcciones con un modelo particular se debe acceder a la pestaña “Options”, luego en “Activity” y seleccionar el modelo que se desee utilizar (ver Figura 3-3).. Para obtener los resultados se debe ir a la pestaña “Run” y hacer clic en “Go” tal como ha sido descrito previamente.

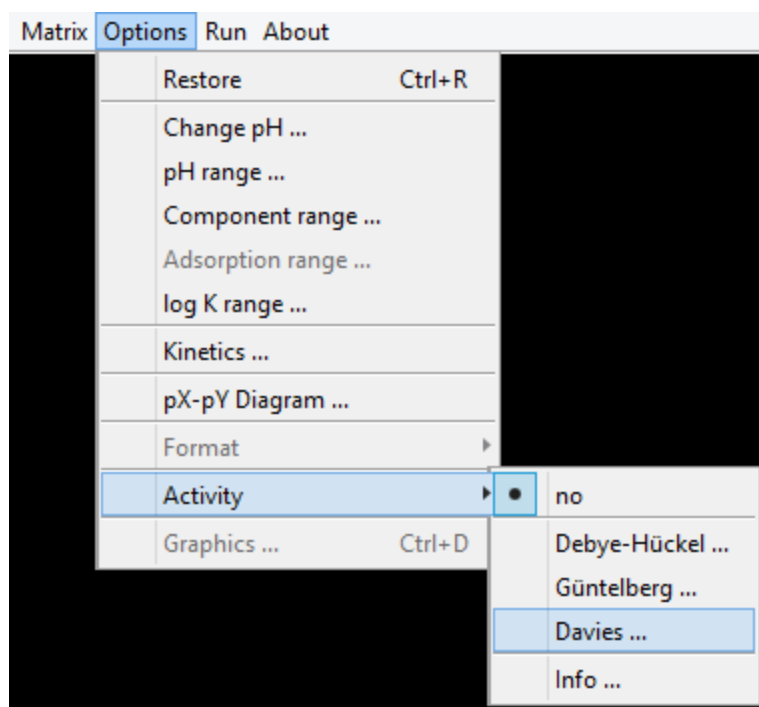


Figura 3-3. Procedimiento para obtener concentraciones corregidas en función del pH para un modelo de actividad determinado en software Chem EQL.

Finalmente, es importante mencionar que es posible generar gráficos a partir de los resultados directamente en el software. Alternativamente, es posible guardar los datos en un archivo de *Microsoft Excel* y graficar en dicho software. Esto último, corresponde al procedimiento seguido en este trabajo, debido a la mayor flexibilidad y comodidad que otorga el programa de *Microsoft*.

3.2 Trabajo experimental: Cementación de cobre

El estudio del proceso de cementación consistió en evaluar la cinética de reacción de 4 materiales cementantes distintos. Tres de ellos corresponden a chatarra de hierro en diferentes configuraciones geométricas, mientras que el cuarto material corresponde a chips de bolas de acero, desechos del proceso de molienda. En la Figura 3-4, se puede observar una fotografía de los 4 materiales que se evaluaron en este estudio, identificadas con las letras A, B, C y D.



Figura 3-4. Materiales evaluados en este estudio. (A) Láminas de hierro. (B) Tiras delgadas de hierro. (C) Alambres rígidos de hierro. (D) Chips de bolas de acero.

Se solicitó a Minera Los Pelambres 20 [L] de solución rica (solución de entrada de cementación) y distintas masas de material cementante de cada tipo. Dada la gran magnitud en peso de las muestras de material cementante que fueron facilitadas por la empresa se debió volver a realizar un muestreo de cada tipo de material. Dicho muestreo fue realizado mediante el uso de un esmeril y tijeras especiales para realizar los cortes de los materiales A y B; el material D fue fragmentado mediante impacto con una prensa industrial; y el material C fue cortado mediante el uso de una sierra de diamante. En esta etapa se tuvo apoyo del taller de Ingeniería Civil Mecánica de la Universidad de Chile y otros colaboradores. Así, se generaron fragmentos pequeños, agrupados en submuestras de 3 [g] para su uso en los experimentos, tal como se ve en la Figura 3-5.

Es importante tener en cuenta que la metodología aplicada para realizar el muestreo de cada tipo de material y generar fragmentos más pequeños de fácil manipulación para fines experimentales trae repercusiones desde un punto de vista de área superficial expuesta. El efecto anterior toma especial relevancia en los materiales C y D, no así en los materiales A y B que son, esencialmente, laminares y, por lo tanto, este efecto puede considerarse despreciable si se supone

que la densidad del material es homogénea. El material C correspondía originalmente a alambres rígidos de gran extensión enrollados en forma de espirales, por lo que su utilización en planta permite desprestigiar el área expuesta en los extremos del alambre. Sin embargo, al generar los fragmentos, estos extremos constituyen una fracción de área expuesta adicional (no despreciable) para el proceso de cementación y, en consecuencia, el área específica medida en el laboratorio y reportada en este trabajo debería ser mayor al área específica del material in-situ. El material D, por su parte, corresponde a chips de bolas de acero que son macizas. Por lo tanto, al generar fragmentos más pequeños se incrementa el área geométrica expuesta y, al realizar el cálculo de superficie específica se obtiene un resultado, posiblemente, mayor al valor in-situ.

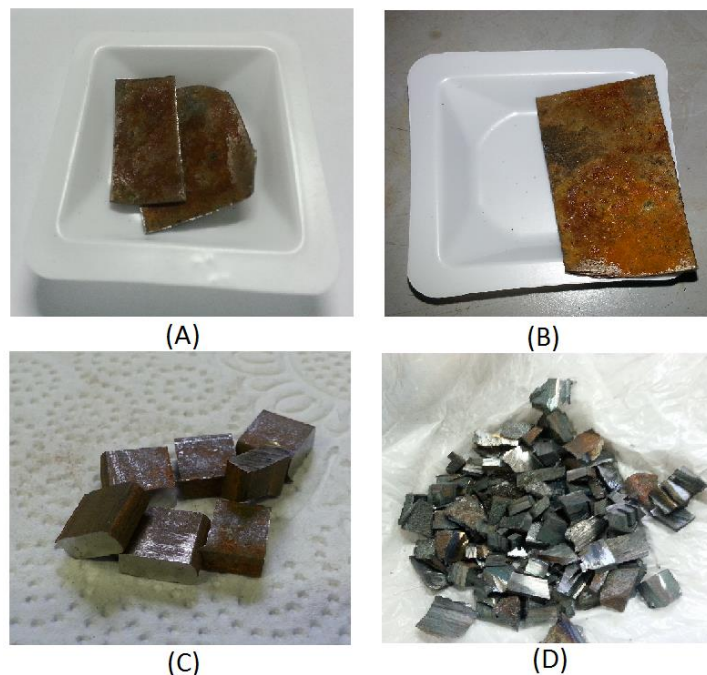


Figura 3-5. Muestras de materiales evaluados en este estudio para experimentos de cementación batch. (A) Láminas de hierro. (B) Tiras delgadas de hierro. (C) Alambres rígidos de hierro. (D) Chips de bolas de acero.

3.2.1 Experimentos de prueba

En una primera instancia, se realizaron experimentos de prueba que consistieron en realizar una cementación batch en 15 y en 60 [min]. La finalidad de estos experimentos era determinar un rango de tiempo apropiado para realizar la toma de muestras en posteriores experimentos de cinética y verificar que la reacción, efectivamente, ocurre.

Los experimentos fueron realizados en un contenedor de plástico cubierto con papel alusa para poder aislar térmicamente el sistema (Figura 3-6). Para mantener una mezcla homogénea se utilizó un agitador mecánico. Además, para monitorear la temperatura se usó un termómetro y para medir el potencial y pH, se utilizó un pH-metro capaz de realizar ambas tareas utilizando un electrodo apropiado para cada caso.



Figura 3-6. Contenedor de plástico utilizado como recipiente para realizar los experimentos de cementación.

Antes de realizar los experimentos, fue necesario realizar un filtrado de la totalidad de la solución rica para eliminar la presencia de sólidos suspendidos y remover su efecto sobre la cementación y trasvasiarla a un único recipiente, ya que las muestras enviadas desde la faena minera venían en envases de 1 [L]. El filtrado fue realizado con la ayuda de una bomba de vacío, embudos y papel filtro estándar de laboratorio (tamaño de poros de 20 – 25 [μm]).

El protocolo establecido para realizar los experimentos de prueba fue el siguiente:

- Masar aproximadamente 3 [g] de un tipo de material cementante (A, B, C o D) y situarlo en el envase de plástico.
- En el tiempo cero verter 200 [ml] de solución en el envase y medir la temperatura inicial con la ayuda de un termómetro. Se debe procurar medir la temperatura en el seno de la solución. Para medir el volumen de solución, se recomienda la utilización de una probeta graduada.
- Situar el envase en un agitador mecánico a 100 [RPM] y cubrir la superficie con la tapa.
- Esperar que se cumpla el tiempo establecido (15 o 60 [min] según sea el caso).
- Medir la temperatura final de la solución y detener el agitador.
- Mediante la ayuda de un papel filtro y embudo, realizar un filtrado de la parte líquida del envase, teniendo cuidado de que el hierro se mantenga en el fondo del recipiente. Para acelerar el filtrado es recomendable la utilización de una bomba de vacío. La solución filtrada puede ser recibida en un matraz de aforo.
- Guardar el sólido y el líquido en envases apropiados. Es recomendable también conservar el filtro utilizado (Figura 3-7).
- Finalmente, medir el potencial y el pH de la solución final



Figura 3-7. Fotografía de los envases utilizados para guardar la solución final, el cemento y el filtro utilizado en cada experimento.

Es importante agregar que a medida que se fueron realizando los experimentos, se realizaron pequeñas modificaciones en el protocolo experimental, tales como el cambio en el volumen de solución utilizado y se agregó un paso adicional que consistió en masar el sólido final antes de guardarlo para comparar con la masa inicial. El cambio en el volumen de solución se debió a que los envases utilizados para almacenar el líquido remanente tenían capacidad para aproximadamente 95 [ml].

Se realizó un total de 11 experimentos de prueba con las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 3-1. Se puede observar que para los materiales A, B y C se realizaron duplicados para el caso de 60 [min], pero luego se determinó que no era necesario puesto que se trataba de una etapa de prueba, por lo que para los casos de 15 [min] así como para el material D, no se realizaron duplicados. Se decidió incluir al material D en el estudio alrededor de un mes después de haber empezado la etapa experimental de prueba, por lo que fue necesario acelerar los procedimientos.

Tabla 3-1. Condiciones experimentales para los experimentos de prueba.

Experimento	Volumen de Solución Rica [ml]	Tipo de material	Masa de material [g]	Velocidad de agitación [RPM]	Tiempo del batch [min]
1	200	A	3,22	100	60
2	100	B	3,03	100	60
3	100	A	3,33	100	60
4	100	B	3,14	100	60
5	90	C	2,85	100	60
6	90	C	2,79	100	60
7	100	A	3,45	100	15
8	90	B	3,21	100	15
9	90	C	3,01	100	15
10	90	D	3,37	100	15
11	90	D	3,51	100	60

Posteriormente, las muestras líquidas y sólidas obtenidas, junto con una muestra de 10 [ml] de la solución rica, fueron enviadas a una empresa externa para realizar un análisis químico mediante las técnicas de absorción atómica y volumetría. Para las muestras líquidas se solicitó la medición

de ion cúprico, ion ferroso y hierro total (para calcular el contenido de ion férrico mediante diferencia con el ion ferroso), mientras que para las muestras sólidas, se solicitó la medición de cobre total y hierro total.

De forma paralela, se realizó el cálculo del área geométrica nominal expuesta de cada tipo de material. Esto fue realizado de forma manual, mediante el uso de una regla. Asimismo, se calculó el área específica (área por unidad de masa) y la densidad de los materiales utilizando el método de desplazamiento de agua para obtener el volumen de cada muestra. El área específica fue expresada en unidades de $\left[\frac{cm^2}{g}\right]$ y la densidad, en $\left[\frac{g}{cm^3}\right]$. Es importante mencionar que, en un inicio se pretendía medir el área específica de los materiales por medio de absorción de nitrógeno, sin embargo, pruebas preliminares con este método indicaron que el área específica se encontraba bajo del rango del instrumento. Se concluyó que los materiales no eran porosos y, por ende, el método no era efectivo para la medición del área específica. Sin embargo, lo anterior permite establecer como válida la medición de volumen por medio de desplazamiento de agua.

Además, se realizó un análisis de microscopía electrónica con EDX (Dispersión de rayos X) para realizar un estudio de la composición superficial de cada uno de los materiales cementantes y detectar la presencia de impurezas.

3.2.2 Experimentos de cinética de cementación

Con los resultados anteriores se estableció que la siguiente etapa experimental consistiría en realizar experimentos de cinética de cementación para cada tipo de material. Dichos experimentos serían realizados a 5, 10, 15 y 30 [min] y serían realizados todos en duplicado. Se decidió disminuir el volumen de solución a 30 [ml] y aumentar la velocidad de agitación a 500 [RPM]. Dichos cambios se deben a que las muestras de solución de salida mostraron contener aún un alto contenido de cobre, por lo que era posible su reducción, mientras que la agitación fue aumentada de forma arbitraria para favorecer la homogeneidad de la mezcla.

El protocolo establecido para realizar los experimentos de cinética de cementación el siguiente:

- Masar aproximadamente 3 [g] de un tipo de material cementante (A, B, C o D) y situarlo en el envase de plástico.
- En el tiempo cero verter 30 [ml] de solución en el envase y medir la temperatura inicial con la ayuda de un termómetro. Se debe procurar medir la temperatura en el seno de la solución. Para medir el volumen de solución, se recomienda la utilización de una probeta graduada.
- Situar rápidamente el envase en un agitador mecánico a 500 [RPM] y cubrir la superficie con la tapa.
- Esperar que se cumpla el tiempo establecido (5, 10, 15 o 30 [min] según sea el caso).
- Medir la temperatura final de la solución y detener el agitador.
- Mediante la ayuda de un papel filtro y embudo, realizar un filtrado de la parte líquida del envase, teniendo cuidado de que el hierro se mantenga en el fondo del recipiente. Para acelerar el filtrado es recomendable la utilización de una bomba de vacío. La solución filtrada puede ser recibida en un matraz de aforo.
- Mediante una piseta con agua destilada limpiar la superficie del sólido para que el líquido remanente que puede quedar adherido al sólido también sea sometido al proceso de filtrado. Se debe tener el cuidado de utilizar la menor cantidad de agua posible, para evitar alterar significativamente el volumen de la solución obtenida.
- Guardar el sólido y el líquido en envases apropiados. Es recomendable también conservar el filtro utilizado.
- Masar el sólido directamente en el envase. Se debe tener, previamente, el registro de la masa del envase vacío para obtener la masa del sólido neto.
- Finalmente, medir el potencial y el pH de la solución final.

En esta etapa, se realizó un total de 32 experimentos de cinética con las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2. Condiciones experimentales para los experimentos de cinética.

Experimento	Volumen de Solución Rica [ml]	Tipo de material	Masa de material [g]	Velocidad de agitación [RPM]	Tiempo del batch [min]
1	30	A	3,34	500	5
2	30	A	3,43	500	10
3	30	A	3,26	500	15
4	30	A	3,41	500	30
5	30	B	3,40	500	5

6	30	B	3,30	500	10
7	30	B	3,43	500	15
8	30	B	3,26	500	30
9	30	C	3,46	500	5
10	30	C	3,78	500	10
11	30	C	3,27	500	15
12	30	C	3,51	500	30
13	30	D	3,16	500	5
14	30	D	3,50	500	10
15	30	D	3,64	500	15
16	30	D	3,31	500	30
17	30	A	3,27	500	5
18	30	A	3,59	500	10
19	30	A	3,58	500	15
20	30	A	3,47	500	30
21	30	B	3,79	500	5
22	30	B	3,65	500	10
23	30	B	3,58	500	15
24	30	B	3,37	500	30
25	30	C	3,60	500	5
26	30	C	3,92	500	10
27	30	C	3,88	500	15
28	30	C	3,93	500	30
29	30	D	3,48	500	5
30	30	D	3,44	500	10
31	30	D	3,65	500	15
32	30	D	3,84	500	30

Una vez terminados los experimentos, las muestras líquidas y sólidas fueron enviadas a análisis de la misma forma que en el caso de los experimentos de prueba.

Con los resultados obtenidos de la totalidad de los experimentos realizados en este trabajo, se procedió a realizar una reconciliación de los datos, la cual consistió en ajustar las variables medidas según la variabilidad de cada valor obtenido. La reconciliación de datos corresponde a un balance metalúrgico que relaciona la producción de un material de valor y sus correspondientes materiales de desecho con la alimentación del proceso incluyendo toda la información conocida posible. Con este procedimiento de reconciliación se obtienen valores que son estimaciones del valor real y que son, a la vez, más consistentes que los valores medidos [47]. Para esto fue necesario realizar el balance de masa de cada experimento considerando las ecuaciones (3-6) y (3-7) donde m_i^l , m_i^s , m_f^l y m_f^s corresponden a las masas iniciales (subíndice i) y finales (subíndice f) del líquido y sólido, respectivamente, y γ_i^l , γ_i^s , γ_f^l y γ_f^s son las concentraciones de cobre (o ion cúprico) iniciales y finales del líquido y sólido igualmente.

$$m_i^l + m_i^s = m_f^l + m_f^s \quad (3-6)$$

$$\gamma_i^l m_i^l + \gamma_i^s m_i^s = \gamma_f^l m_f^l + \gamma_f^s m_f^s \quad (3-7)$$

Las masas iniciales corresponden al volumen de solución rica utilizado dividido por la densidad ($1,316 \left[\frac{g}{ml} \right]$) y a la masa de material utilizado, mientras que las masas finales corresponden al volumen de líquido luego del filtrado dividido por la densidad y a la masa de material con cobre depositado. Cabe destacar que en toda esta metodología se ha hecho el supuesto de que la densidad de la solución permanece constante a pesar de los cambios en su composición y temperatura.

Las variables con mayor variabilidad son m_f^s , γ_f^s y m_f^l . Esto se debe a que la masa del sólido final fue medida mediante la diferencia entre el envase vacío y el envase con el cemento, en vez de tarar la pesa directamente sólo con el sólido. Además, en el proceso de filtrado se puede perder masa, ya sea en el filtro o bien adherido al envase de plástico utilizado para la cementación en el momento de verter el contenido. Por esta misma razón se decidió ajustar la masa de líquido final. La concentración de cobre en el sólido final se ajusta debido a pérdidas de cobre en las manipulaciones ya mencionadas.

Para realizar la reconciliación de los datos se utilizó la herramienta “*Solver*” de Microsoft Excel aplicada a tres metodologías distintas:

1. Minimización de la diferencia entre la masa de cobre inicial y final

En este método, se procedió a realizar una minimización de la función objetivo definida por la Ecuación (3-8), la cual corresponde a la diferencia entre la masa de cobre inicial y la masa de cobre al término de la cementación.

$$z := (\gamma_i^l m_i^l + \gamma_i^s m_i^s) - (\gamma_f^l m_f^l + \gamma_f^s m_f^s) \quad (3-8)$$

Las restricciones utilizadas para este método fueron definidas estimando un error de un 20% para las variables seleccionadas (m_f^s , γ_f^s y m_f^l). Se puede observar que al tratarse de la minimización de una diferencia, basta con establecer cotas superiores para las variables. Sin embargo, para el caso de la masa del líquido final, la restricción es diferente, ya que esta no puede ser mayor que la masa de líquido inicial, pues no hay adición de líquido y se considera la densidad de este invariante. Así, las restricciones son las representadas en las desigualdades (3-9), (3-10) y (3-11)

$$m_f^s \leq m_f^s + 0,2 \cdot m_f^s \quad (3-9)$$

$$\gamma_f^s \leq \gamma_f^s + 0,2 \cdot \gamma_f^s \quad (3-10)$$

$$m_f^l \leq m_i^l \quad (3-11)$$

2. Minimización de la diferencia entre la razón de masas y la razón de leyes

Las ecuaciones (3-6) y (3-7) pueden ser rescritas en términos de la masa total inicial (m_i) y una ley de cobre en alimentación ($\bar{\gamma}_i$), tal como se observa en las ecuaciones (3-12) y (3-13). La masa total inicial corresponde a la suma de las masas iniciales del sólido y del líquido, mientras que la

ley de cobre en la alimentación corresponde a una estimación de la cantidad de cobre en la masa inicial total.

$$m_i = m_f^l + m_f^s \quad (3-12)$$

$$\bar{\gamma}_i m_i = \gamma_f^l m_f^l + \gamma_f^s m_f^s \quad (3-13)$$

Para estimar la ley de cobre en la alimentación basta con plantear la siguiente igualdad:

$$\gamma_i^l m_i^l + \gamma_i^s m_i^s = \bar{\gamma}_i m_i$$

Despejando $\bar{\gamma}_i$ se obtiene:

$$\bar{\gamma}_i = \frac{\gamma_i^l m_i^l + \gamma_i^s m_i^s}{m_i^l + m_i^s}$$

Sin embargo, en la expresión anterior, γ_i^s se puede considerar igual a cero, pues, en principio, no existe cobre en el material cementante. Por lo tanto, la expresión queda como sigue:

$$\bar{\gamma}_i = \frac{\gamma_i^l m_i^l}{m_i^l + m_i^s}$$

Además, en este trabajo se tiene que $m_i^l \gg m_i^s$, por lo que $m_i^l + m_i^s \approx m_i^l$.

$$\bar{\gamma}_i = \frac{\gamma_i^l m_i^l}{m_i^l}$$

Finalmente, simplificando, se obtiene que:

$$\bar{\gamma}_i = \gamma_i^l$$

Así, al despejar la masa de líquido final de la ecuación (3-12) y reemplazando en la ecuación (3-13) se tiene que:

$$\bar{\gamma}_i m_i = \gamma_f^l (m_i - m_f^s) + \gamma_f^s m_f^s$$

Reordenando la expresión anterior y factorizando:

$$m_i (\bar{\gamma}_i - \gamma_f^l) = m_f^s (\gamma_f^s - \gamma_f^l)$$

Con lo que finalmente se obtiene igualdad que se muestra en la ecuación (3-14).

$$\frac{m_f^s}{m_i} = \frac{(\bar{\gamma}_i - \gamma_f^l)}{(\gamma_f^s - \gamma_f^l)} \quad (3-14)$$

Se puede notar que, si se multiplica a ambos lados de la igualdad por la razón $\frac{\gamma_f^s}{\bar{\gamma}_i}$ se obtiene la conocida expresión para la recuperación metalúrgica (R):

$$R = \frac{\gamma_f^s m_f^s}{\bar{\gamma}_i m_i} = \frac{\gamma_f^s (\bar{\gamma}_i - \gamma_f^l)}{\bar{\gamma}_i (\gamma_f^s - \gamma_f^l)}$$

En este método, se procedió a minimizar la diferencia entre ambos lados de la igualdad de la ecuación (3-14) reemplazando $\bar{\gamma}_i$ por γ_i^l , según la estimación realizada previamente. De esta forma, la función objetivo queda definida por la expresión (3-15).

$$z := \frac{m_f^s}{m_i} - \frac{(\gamma_i^l - \gamma_f^l)}{(\gamma_f^s - \gamma_f^l)} \quad (3-15)$$

Es importante notar que esta metodología sólo es válida cuando $m_i \neq 0$ y $(\gamma_f^s \neq \gamma_f^l)$. También se debe tener presente que las leyes para el líquido están en unidades de $\left[\frac{g}{L}\right]$ por lo que deben ser divididas por la densidad y por un factor de 1000 para dejarlos adimensionales. En el caso de γ_f^s se debe dividir por 100 para lograr el mismo efecto y poder operar aritméticamente sin problemas.

Las restricciones utilizadas para este método fueron las mismas ya definidas para el método anterior, pero fue necesario agregar cotas inferiores para m_f^s y γ_f^s , ya que al tratarse de la minimización de una diferencia y también debido a que m_f^s y γ_f^s se encuentran en el numerador del minuendo y denominador del sustraendo, respectivamente, ambas variables disminuirán su valor. Cabe destacar que en este método no son necesarias las restricciones para la masa final del líquido. Con lo anterior, las restricciones adicionales utilizadas fueron las descritas en las desigualdades (3-16) y (3-17).

$$m_f^s \geq m_f^s - 0,2 \cdot m_f^s \quad (3-16)$$

$$\gamma_f^s \geq \gamma_f^s - 0,2 \cdot \gamma_f^s \quad (3-17)$$

3. Minimización de la suma de errores cuadráticos ponderados

Este método de reconciliación se basa en un ajuste de los datos experimentales para que se cumplan las restricciones impuestas por las ecuaciones de balance de masa. Corresponde al método de reconciliación más simple utilizado [47]. En este procedimiento, la función objetivo a minimizar considera los cuadrados de las diferencias entre los datos medidos (x_i) y los datos reconciliados (\hat{x}_i), ponderadas por algún factor de peso (k_i), tal como se muestra en la función objetivo mostrada en la expresión (3-18).

$$z := \sum_i k_i (x_i - \hat{x}_i)^2 \quad (3-18)$$

En este método la solución obtenida depende de los factores de peso utilizados. Esto se conoce como “modelo de error” y da cuenta de qué tan confiable es cada uno de los datos medidos disponibles.

Una buena elección para los factores de peso es utilizar el inverso de la varianza del error real (cuadrado de la desviación estándar del error de medición). En este caso la desviación estándar real debe ser estimada a partir de la desviación estándar relativa basándose en la experiencia, en la repetición de experimentos o en otras razones fundamentadas. La relación entre la desviación estándar real (σ_{Rx}) y la relativa (σ_e) está dada por la expresión (3-19), donde \bar{x} corresponde al promedio de la variable a considerar.

$$\sigma_{Rx} = 100 \frac{\sigma_e}{\bar{x}} \quad (3-19)$$

Es importante recalcar que en este trabajo, la reconciliación fue realizada para cada uno de los datos por separado, en otras palabras, el promedio de cada variable corresponde a su único valor medido ($\bar{x} = x_i$), sin considerar la existencia de duplicados.

Usualmente, una aproximación comúnmente utilizada es establecer que el error esperado es constante [47]. En este trabajo se ha propuesto considerar un error del 20% en la desviación estándar relativa asociada a las variables a reconciliar, por lo que los factores de peso se escriben como se presenta en la ecuación (3-20).

$$k_i = \frac{1}{(0,2 \cdot x_i)^2} \quad (3-20)$$

Por su parte, las restricciones de este método de reconciliación son las ecuaciones de balance, es decir, las desigualdades (3-21), (3-22) y también se ha considerado la restricción para la masa de líquido final mencionada previamente correspondiente a la desigualdad (3-11)

$$m_i^l + m_i^s - m_f^l + m_f^s = 0 \quad (3-21)$$

$$\gamma_i^l m_i^l + \gamma_i^s m_i^s - \gamma_f^l m_f^l + \gamma_f^s m_f^s = 0 \quad (3-22)$$

Al observar las restricciones anteriores, se puede notar que este método de reconciliación implica que las variables finales son “infinitamente precisas” por lo que no permiten discrepancias en el balance de masa de los procesos reales [47]. Lo anterior podría no ser de utilidad para el estudio de procesos industriales, ya que en estos casos suele haber pérdidas o acumulación de masa que provocan que no se cumpla el balance de masa en estado estacionario.

Finalmente, con los datos reconciliados, se procedió a calcular los gramos de cobre depositado por unidad de área nominal para cada método utilizado. Esta última corresponde a la multiplicación entre la masa de material utilizada (m_i^s) y el área específica correspondiente al tipo de material (A, B, C o D) calculada previamente. Cabe destacar que en este trabajo se utiliza la expresión área nominal, ya que los gramos de cobre depositado están referidos al área inicial del material, pero se debe recordar que esta área varía a lo largo de la reacción, pues hay una disminución del área superficial expuesta.

Se generaron gráficos de cobre extraído por unidad de área nominal en función del tiempo de reacción, para cada tipo de material. De esta forma se puede hacer una comparación entre los distintos materiales utilizados en el proceso de cementación y determinar cuál provee mejores resultados. Se han añadido a todos los gráficos las barras de error correspondientes a la desviación estándar de los datos. Esta desviación fue calculada para cada punto experimental y para cada tipo de material. Luego, para cada uno de los materiales se seleccionó el peor caso, es decir, la mayor desviación estándar encontrada en una misma curva de datos y se utilizó ese valor como error experimental. En otras palabras, se estableció un error constante para los puntos de una misma curva. Cabe destacar que en el caso de los experimentos de prueba no se realizaron duplicados para el material D, por lo que se escogió la mayor desviación estándar entre los demás materiales.

Los resultados correspondientes a la temperatura, potencial y pH serán utilizados a modo de discusión para comparar con la información bibliográfica.

Como análisis adicional, se realizó el cálculo de la cantidad de átomos de cobre por nanómetro cuadrado de material cementante en los puntos finales de la cinética (30 [min]), para determinar si la cementación genera un producto monocapa o multicapa. Para realizar este cálculo se consideró que en 1 [nm²] es posible ubicar un máximo de 16 átomos de cobre uno al lado del otro, ya que el diámetro del átomo de cobre es de 0,256 [nm]. Entonces, el procedimiento consistió en realizar un cambio de unidades de $\left[\frac{g}{cm^2}\right]$ a $\left[\frac{\text{átomos}}{nm^2}\right]$ considerando el peso atómico del cobre 63,546 $\left[\frac{g}{mol}\right]$ y el número de Avogadro (6,02 · 10²³). Así, si la cantidad de átomos por nanómetro cuadrado es superior a 16 se considera que el depósito es de tipo multicapa. Cabe destacar que en esta estimación se está haciendo el supuesto de que la deposición de cobre se realiza de forma homogénea.

3.2.3 Modelo de cinética de reacción

Utilizando los resultados experimentales se procedió a proponer un modelo para la cinética de reacción de cada uno de los materiales utilizados basándose en las Ecuaciones (2-16) y (2-17). Los experimentos tienen idénticas condiciones hidrodinámicas, por lo que el factor asociado a la agitación del sistema será incluido en la constante de velocidad de reacción. De la misma forma, dado que no se estudió en detalle el impacto de la temperatura, el factor de Arrhenius se considerará constante. Dado que la reacción en todos los casos es la misma pues involucra, como supuesto principal, la reducción de cobre (desde una solución inicial de volumen constante e igual a 30 [ml]) y disolución de hierro metálico, el orden de reacción con respecto a la concentración de cobre será el mismo para todos los casos. La diferencia entre las cinéticas se basa en el material por lo que se ajustará la superficie nominal de la cinética y el pseudo-orden asociado.

De esta forma, la Ecuación (2-23) integrada se aplicará a los datos experimentales.

$$\frac{dC}{dt} = -k \left(\frac{C(t=0)}{1 + \sum k_i(OH)^i} \right)^\alpha \left(\frac{S}{V} \right)^\beta \quad (3-23)$$

El factor asociado a la corrección de la concentración de metal en solución fue estimado utilizando los estudios de especiación de metales con el software *Chem EQL* (esto es 8% de 0,63 [M], es 0,05 [M]) asumiendo pH constante e igual a 2 . El mecanismo superficial es el mismo por lo que el pseudo-orden también fue considerado constante para todos los casos.

La ecuación se ajustó mediante el uso de un algoritmo de integración numérica Runge-Kutta y minimización de diferencias cuadráticas en varias variables para la cementación de cobre variando k , S y β . El ajuste de parámetros fue realizado con el software *Matlab*, utilizando la rutina “ode45” y la función “fminsearch”. Como solución inicial se utilizó un valor de la unidad para k y β y el área geométrica de cada material para S . Dicha solución inicial después fue modificada para evaluar posibles cambios en la solución final. El código utilizado se encuentra disponible en el Anexo G.

Se asumirá un pseudo-orden de reacción igual a 1 con respecto a la concentración de cobre y se realizará, adicionalmente, un análisis del valor de la constante específica de velocidades para evaluar si el proceso está o no controlado por reacción química o difusión.

3.3 Modelamiento y análisis del potencial de celda del proceso de Cloración

3.3.1 Análisis del potencial redox

Para analizar el proceso de cloración se procedió a recopilar información con respecto a la medición del potencial en el tiempo, ya que esta es la forma que utiliza la empresa para seguir el avance de la reacción de cloración y detenerla (descargar el reactor) cuando se cumple el potencial de corte (540 [mV]).

Utilizando el sistema *Pi-Processbook*, que es un complemento de Microsoft Excel utilizado en la empresa, fue posible monitorear el potencial en función del tiempo para un ciclo de cloración cualquiera. Los datos extraídos a partir del sistema fueron utilizados para generar una curva que relaciona el potencial con el tiempo mediante una ecuación matemática.

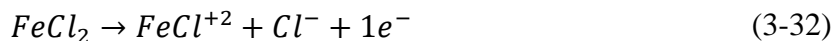
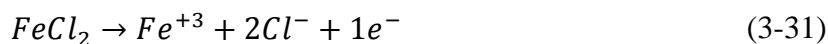
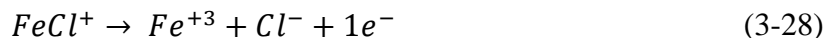
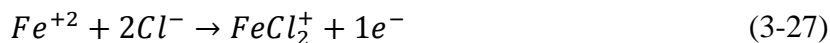
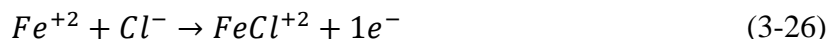
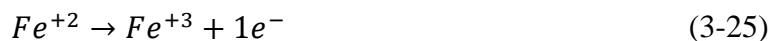
Por otra parte, se utilizó como referencia las concentraciones de ion ferroso e ion férrico del mes de junio para realizar el cálculo del potencial según la ecuación de Nernst (Ecuación (3-24)). En esta ecuación la especie oxidante (*ox*) corresponde al ion férrico, mientras que la especie reductora (*red*) es el ion ferroso. Además, el traspaso de electrones en esta reacción es 1 ($n = 1$) y el potencial estándar es de 0,77 [V]. Cabe destacar que esta expresión es válida para una reacción a 25 °C, por lo que se debe hacer un ajuste correspondiente en caso de aplicarla a otra temperatura. En este trabajo se ha decidido realizar los cálculos a 40°C, debido a que es la temperatura usual a la que entra la solución. A pesar de que se sabe que la reacción es exotérmica, aquí se hace el supuesto de que la temperatura del seno del fluido se mantiene constante por motivos de simplicidad.

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \left(\frac{ox}{red} \right) \quad (3-24)$$

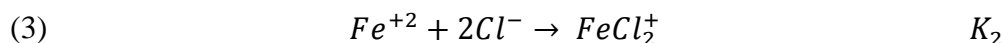
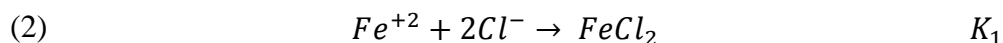
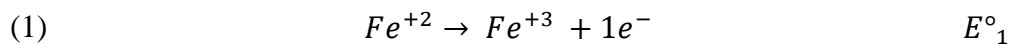
En un principio se pretendía utilizar las concentraciones promedio iniciales y finales de ion ferroso e ion férrico. Sin embargo, no se cumplía el balance de hierro total, probablemente debido a que se trata de valores promedio. Es por esto que se decidió calcular las concentraciones finales, utilizando el valor de la conversión para ese mes (88%). Se consideró despreciable la concentración inicial de ion férrico para facilitar los cálculos. De igual manera, se utilizaron las concentraciones promedio iniciales para calcular el potencial teórico inicial y compararlo con los valores medidos por la empresa.

Posteriormente, se procedió a calcular el potencial obtenido con las concentraciones finales, el cual debería coincidir con el potencial de corte utilizado en la empresa. Este potencial fue calculado a partir de la Ecuación de Nernst utilizando las concentraciones de ion férrico y ferroso calculadas.

Para evaluar posibles diferencias entre el valor del potencial teórico y el valor del potencial de corte medido en la empresa, se procedió a recalcularlo considerando la formación de complejos iónicos clorados, utilizando la información proporcionada por el software *Chem EQL*. Para esto se consideraron las reacciones (3-25) a la (3-33) y se calcularon los potenciales estándar para cada una de ellas. Luego, se calculó el potencial de celda utilizando las concentraciones proporcionadas por el software.



El procedimiento para obtener los potenciales estándar consiste en descomponer la reacción de interés en la suma de reacciones parciales. Por ejemplo, la reacción (3-31) puede ser escrita de a partir de las siguientes reacciones:



De esta forma, la reacción (3-31) corresponde a la suma de las reacciones: (1) – (2) + (3). Para encontrar el potencial estándar se utilizó la Ecuación (3-34) donde F es la constante de Faraday, n es la cantidad de electrones entregados/aceptados en la reacción, R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura absoluta de la reacción.

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -RT \ln K \quad (3-34)$$

Así, es posible calcular el potencial de la reacción en estudio según las ecuaciones (3-37) y (3-41).

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_1 - \Delta G^{\circ}_2 + \Delta G^{\circ}_3 \quad (3-35)$$

$$-nFE^{\circ} = -nFE^{\circ}_1 - (-RT \ln K_1) + (-RT \ln K_2) \quad (3-36)$$

El procedimiento anterior es análogo para las demás reacciones.

Finalmente, con los potenciales estándar es posible utilizar las concentraciones proporcionadas por la especiación realizada en el software *Chem EQL* y calcular el potencial final (en la solución

férrica) con la Ecuación de Nernst. En este cálculo se consideraron las concentraciones a pH 2, ya que la experiencia de los operadores de planta indica que el pH de la solución se incrementa hasta este valor aproximadamente luego de terminado el proceso de cementación. Es importante tener cuidado con el signo del potencial, ya que la expresión para la ecuación de Nernst mostrada en (3-24) está referida a potenciales de reducción.

Por otra parte, se realizó un experimento que tuvo por objetivo corroborar empíricamente el valor del potencial estándar teórico del par Fe^{+2}/Fe^{+3} y estudiar el efecto del cambio en la razón de concentraciones $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$. Para esto se prepararon 2 soluciones 1 M de ion ferroso e ion férrico, utilizando sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, PM=278,02 $\left[\frac{g}{mol}\right]$) y sulfato férrico hidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$, PM= 417,88 $\left[\frac{g}{mol}\right]$) que poseían pureas de 99,9 % y 97 %, respectivamente.

Posteriormente, a partir de estas dos soluciones iniciales, se tomaron distintos volúmenes de cada una de ellas para preparar soluciones con distinto valor de la razón de concentraciones entre el ion férrico y el ion ferroso ($\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$). Los volúmenes considerados se muestran en la Tabla 3-3. A cada una de estas soluciones se le midió el valor del potencial a temperatura ambiente.

Tabla 3-3. Soluciones utilizadas para estudiar el efecto del cambio en la razón Fe^{+3}/Fe^{+2} en el potencial.

Proporción volúmenes $Fe^{+2}: Fe^{+3}$	Volumen Fe^{+2} [ml]	Volumen Fe^{+3} [ml]	Volumen total [ml]	Razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$
0:1	0	2	2	$+\infty$
1:0	2	0	2	0
1:1	1	1	2	1
1:2	1	2	3	2
2:1	2	1	3	$\frac{1}{2}$
1:3	1	3	4	3
3:1	3	1	4	$\frac{1}{3}$

Para estudiar el efecto del ion cloruro en el potencial de la solución, se prepararon distintas soluciones con distintas concentraciones de este ion utilizando cloruro de sodio ($NaCl$) de peso molecular igual a 58,44 $\left[\frac{g}{mol}\right]$ y una pureza del 99,9% disponible en el laboratorio. En todos los casos se tomaron 2 [ml] de cada solución de 1 M de ion ferroso e ion férrico (4 [ml] de solución total) y se ajustaron distintas concentraciones de ion cloruro, tal como se observa en la Tabla 3-4. A cada una de estas soluciones se le midió el valor del potencial a temperatura ambiente. Cabe destacar que se ha hecho el supuesto de que el volumen de la solución no se ve afectado por la adición del soluto.

Tabla 3-4. Soluciones utilizadas para estudiar el efecto del cambio en la concentración de ion cloruro en el potencial.

Volumen de solución [ml]	[Cl ⁻]
4	0
4	0,2
4	0,5
4	1
4	2

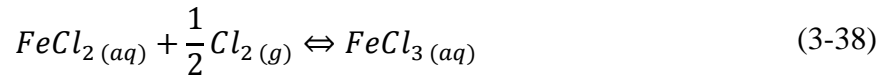
3.3.2 Modelo empírico del proceso de cloración

Para realizar un modelo matemático de la reacción de cloración fue necesario obtener una curva de datos de planta en función del tiempo a partir de la información disponible en la empresa. El procedimiento consistió en utilizar la expresión matemática de potencial en función del tiempo obtenida previamente. A partir del valor del potencial medido en planta ($E_{medido}(t)$) proveniente de la expresión matemática, se puede despejar el valor de la concentración de ion ferroso en el tiempo ($Fe^{+2}(t)$) de la expresión (3-37). Aquí es necesario considerar un valor del potencial de referencia de $E_{ref} = 0,2 [V]$ debido a que las mediciones de planta se realizan utilizando como referencia el electrodo de cloruro de plata.

$$E_{medido}(t) - E_{ref} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{Fe^{+2}(t_0) - Fe^{+2}(t)}{Fe^{+2}(t)} \right) \quad (3-37)$$

Para esto se debe considerar un rango de tiempo apropiado para realizar el estudio. Se decidió utilizar un tiempo de 50 [min] debido a que ese es el tiempo promedio en el que se alcanzan las conversiones promedio mensuales.

Luego, se propuso un modelo con la forma clásica de ley de velocidades, según las Ecuaciones (3-38), (3-39) y (3-40)



$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = -k[Fe^{+2}]^n [Cl_2]^m \quad (3-39)$$

$$\frac{d[Cl_2]}{dt} = -\frac{1}{2} k[Fe^{+2}]^n [Cl_2]^m \quad (3-40)$$

En las expresiones anteriores, la constante de velocidad (k) y los órdenes parciales de reacción con respecto al ion férrico (n) y al gas cloro (m) son incógnitas. Para encontrar estas incógnitas fue necesario utilizar la ayuda del software *Matlab* y realizar un ajuste de parámetros. Este ajuste fue realizado mediante el método de minimización de suma de diferencias cuadráticas, el cual consiste en calcular, punto a punto, la diferencia cuadrática entre el valor “real” (x_i) obtenido de los datos de planta dados por la expresión (3-37) y los datos ajustados (\hat{x}_i) que deben ser obtenidos de la solución del sistema de ecuaciones diferenciales y que dependen de los parámetros incógnitas. Finalmente, se procede a sumar la totalidad de valores obtenidos. El objetivo del método es encontrar el set de parámetros k , n y m que minimicen el valor de z en la

expresión (3-41). Es importante mencionar que se decidió realizar todos los cálculos correspondientes con respecto a la concentración de ion ferroso, ya que es la variable de la cual se poseía información mediante las mediciones de potencial en planta.

$$z := \sum_i (x_i - \hat{x}_i)^2 \quad (3-41)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se puede utilizar la rutina “ode45” de *Matlab*, entregando un vector de condiciones iniciales. Este vector posee el valor de la concentración inicial de ion ferroso (en la solución ferrosa) del mes de junio en unidades de concentración molar y también posee una concentración inicial de gas cloro, la cual fue estimada según los requerimientos estequiométricos, es decir, se utilizó la mitad de la concentración de ion ferroso.

Por su parte, la minimización fue realizada con la función “fminsearch” de *Matlab*. Cabe destacar que es necesario entregar un “vector de soluciones iniciales” para comenzar la minimización, es decir, se deben otorgar valores para los parámetros k , n y m . La elección de estos parámetros puede ser escogida de forma arbitraria o basándose en información disponible en la literatura. Debido a que se ha reportado valores para la constante cinética entre $10^{-2} - 10^{-3}$ se decidió utilizar arbitrariamente el valor $k = 0,008$. Asimismo, se escogió el valor $n = 1$, ya que también se ha reportado un orden parcial igual a uno con respecto a la concentración de ion ferroso. Para el caso del orden con respecto al cloro no se tenía mayor información referencial por lo que se decidió utilizar, arbitrariamente, una solución inicial de $m = 0,6$ para el orden parcial. Posteriormente se realizaron pruebas para estudiar el efecto del vector de soluciones iniciales en los resultados obtenidos, ya que la función “fminsearch” no asegura que el mínimo obtenido sea, efectivamente, el mínimo global del problema en estudio.

En *Matlab* fue necesario escribir 3 programas:

1. El primero de ellos es el archivo “**Principal.m**” que involucra todo el procedimiento realizado con comentarios para un mayor entendimiento del usuario. En este programa se definen las condiciones iniciales, el vector de tiempo a considerar en el estudio, el vector de soluciones iniciales y se llama a la función “ode45” para resolver las ecuaciones diferenciales. También se incluyen comandos para realizar gráficos comparativos entre los valores “reales”, los valores del modelo usando los parámetros de la solución inicial y los valores del modelo usando los parámetros ajustados.
2. El segundo corresponde al archivo “**cinetica.m**” donde se define la función que representa la derivada de las concentraciones con respecto al tiempo.
3. El tercer programa es el archivo “**sumdif2.m**” en el cual se calcula la suma de las diferencias cuadráticas entre dos vectores. Estos vectores corresponden a los valores de la concentración de ion ferroso en el tiempo obtenidas a partir de los datos “reales” (datos de planta) y a los valores obtenidos mediante la resolución del modelo. Dentro de esta función es necesario calcular la curva de datos “reales” para poder hacer las diferencias.

Se puede notar que los tres programas son dependientes entre sí, por lo que es importante tenerlos en una misma carpeta para su correcto funcionamiento en el software.

Integración de procesos

Para estudiar la dependencia entre la eficiencia del proceso de cementación y el proceso de lixiviación previo (Figura 2-12) se realizaron gráficos de dispersión entre la eficiencia de ambos procesos, utilizando los registros históricos de la empresa. El mismo procedimiento se aplicó para estudiar la dependencia entre la eficiencia del proceso de cloración y cementación.

Luego, se realizó una correlación multivariable entre la eficiencia de los procesos de cementación y cloración y sus variables de entrada. El objetivo de este procedimiento es obtener modelos estadísticos que permitan estimar la eficiencia (η) de los procesos a partir de las concentraciones de entrada y la masa de los componentes principales en la alimentación. Para esto, se plantearon 4 modelos posibles para cementación y 4 para cloración, los que están representados por las Ecuaciones (3-42) - (3-45) y (3-46) - (3-49), respectivamente. Cabe destacar que las variables $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ y $\frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}}$ fueron escogidas como variables debido a que, como se verá en el capítulo 4, influyen en la eficiencia de los procesos.

Tabla 3-5. Modelos propuestos para la eficiencia del proceso de Cementación.

$\eta_{cem} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + eM_{Fe^0}$	(3-42)
$\eta_{cem} \cdot M_{Cu_{in}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + eM_{Fe^0}$	(3-43)
$\eta_{cem} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+3}] + d \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} + e \frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}}$	(3-44)
$\eta_{cem} \cdot M_{Cu_{in}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+3}] + d \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} + e \frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}}$	(3-45)

Tabla 3-6. Modelos propuestos para la eficiencia del proceso de Cloración.

$\eta_{clo} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}]$	(3-46)
$\eta_{clo} \cdot M_{Fe_{in}^{+2}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}]$	(3-47)
$\eta_{clo} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + e \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$	(3-48)
$\eta_{clo} \cdot M_{Fe_{in}^{+2}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + e \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$	(3-49)

Mediante el uso del software *Matlab* es posible obtener el valor de los parámetros a , b , c , d y e para ambos procesos incorporando una matriz con los valores diarios de cada variable para todo el período de estudio. En el Anexo G se encuentra el código utilizado para realizar este procedimiento. Cabe destacar que fue necesario normalizar todos los valores de las variables entre -1 y 1 para evitar problemas numéricos asociados a la diferencia en los órdenes de magnitud de las variables. Esto fue realizado mediante una línea recta, asignando el valor -1 al mínimo de cada variable y el valor 1 al máximo de cada variable.

Posteriormente, se calculó el valor-p para determinar cuáles parámetros eran significativos para cada modelo. Luego, se procedió a estimar la eficiencia con los modelos finales y se comparó con la eficiencia real de cada proceso. De esta forma, se escogieron los mejores modelos para cementación y cloración.

Con estos modelos fue posible observar cuál sería el rango de operación en el que debe encontrarse una variable determinada para obtener un cierto porcentaje de eficiencia. El

procedimiento consiste en recalcular la eficiencia diaria utilizando los datos de planta. Luego, se procede a ordenar los resultados de menor a mayor con respecto a la eficiencia y observar qué valores toman las variables cuando se obtienen los mejores resultados. El uso de histogramas es una opción posible para visualizar esto de mejor manera, pero no es estrictamente necesario. Se debe tener en cuenta que los datos se encuentran normalizados entre -1 y 1 por lo que luego de obtener los rangos de interés se debe aplicar la función inversa para volver a los valores originales.

En particular, en este trabajo es de interés conocer cuál es el rango operacional de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$, ya que participa en el circuito completo de procesamiento de concentrados de molibdeno de Minera Los Pelambres y permite, por lo tanto, hacer una integración de los procesos. Para el caso del proceso de Lixiviación, el rango operacional se obtiene a partir de los datos de planta a la salida del proceso de cloración y se asume que este rango se mantiene en la entrada al proceso de lixiviación.

Finalmente, por medio de un histograma con los datos de planta, se procede a calcular cuál es la probabilidad de que la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ se encuentre en dicho rango operacional, haciendo el supuesto de que la probabilidad de todas las variables son independientes entre sí.

4 RESULTADOS

4.1 Análisis crítico de planta

4.1.1 El proceso de Cementación

La Figura 4-1 muestra un esquema del proceso de Cementación implementado en la planta de lixiviación férrica de Minera Los Pelambres.

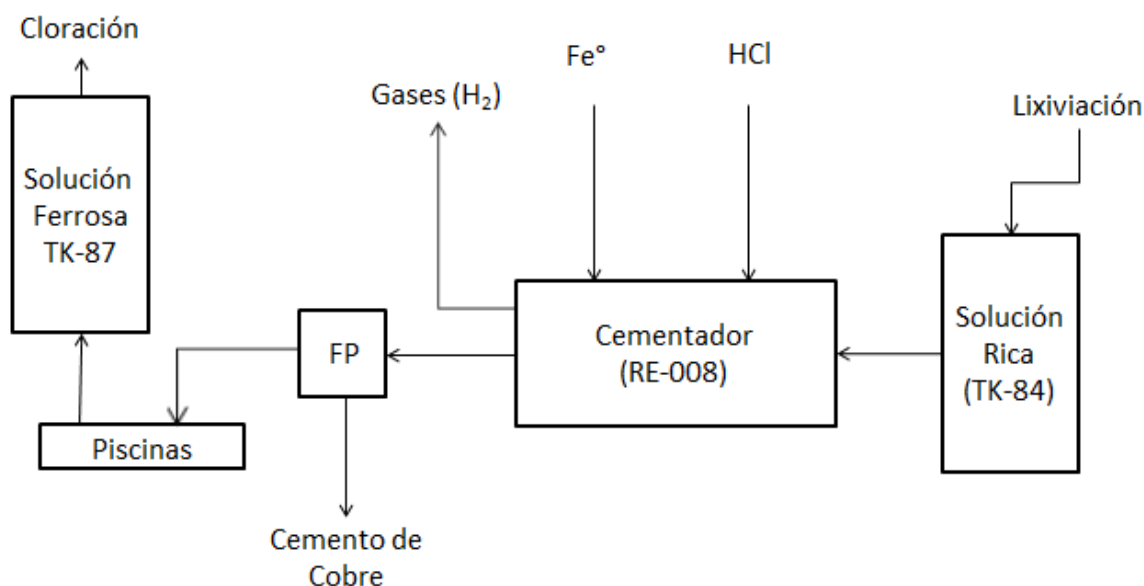


Figura 4-1. Esquema ilustrativo del proceso de Cementación.

La Tabla 4-1 muestra las estadísticas calculadas para las variables en estudio del proceso de Cementación: tiempo de reacción, volumen de solución rica, volumen de ácido clorhídrico, consumo diario de chatarra, concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico en la entrada (solución rica) y en la salida (solución ferrosa) y la eficiencia del proceso correspondiente al período de junio, julio y agosto 2014. La Figura 4-2 muestra el comportamiento de estas variables en el tiempo. El promedio de ciclos de cementación por día fue de 7 para el mes de junio, 6 para el mes de julio y 8 para el mes de agosto. Los registros históricos utilizados en esta sección se encuentran disponibles en el Anexo B. Cabe destacar que existe ausencia de algunos registros.

Tabla 4-1. Estadística descriptiva de las variables en estudio del proceso de cementación para el período de junio, julio y agosto 2014.

Variable	Media	Moda	Desv. Est.	Mínimo	Máximo	C_V^3 [%]
Tiempo de reacción [min]	62	60	12	39	104	19
Volumen Solución Rica [m^3]	5	5	0	4	5	7
Volumen HCl [m^3]	183	200	49	100	300	27
Consumo de chatarra [kg]	1130	0	818	0	3900	72

³ C_V es el coeficiente de variación, definido como la razón entre la desviación estándar y la media.

$[Cu^{+2}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	41	42	12	7	76	30
$[Fe^{+2}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	104	96	24	10	151	23
$[Fe^{+3}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	22	0	15	0	92	71
$[Cu^{+2}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	12	NE ⁴	12	0	44	100
$[Fe^{+2}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	159	190	27	94	209	17
$[Fe^{+3}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	6	0	6	0	37	102
Eficiencia [%]	73	NE	24	7	99	32

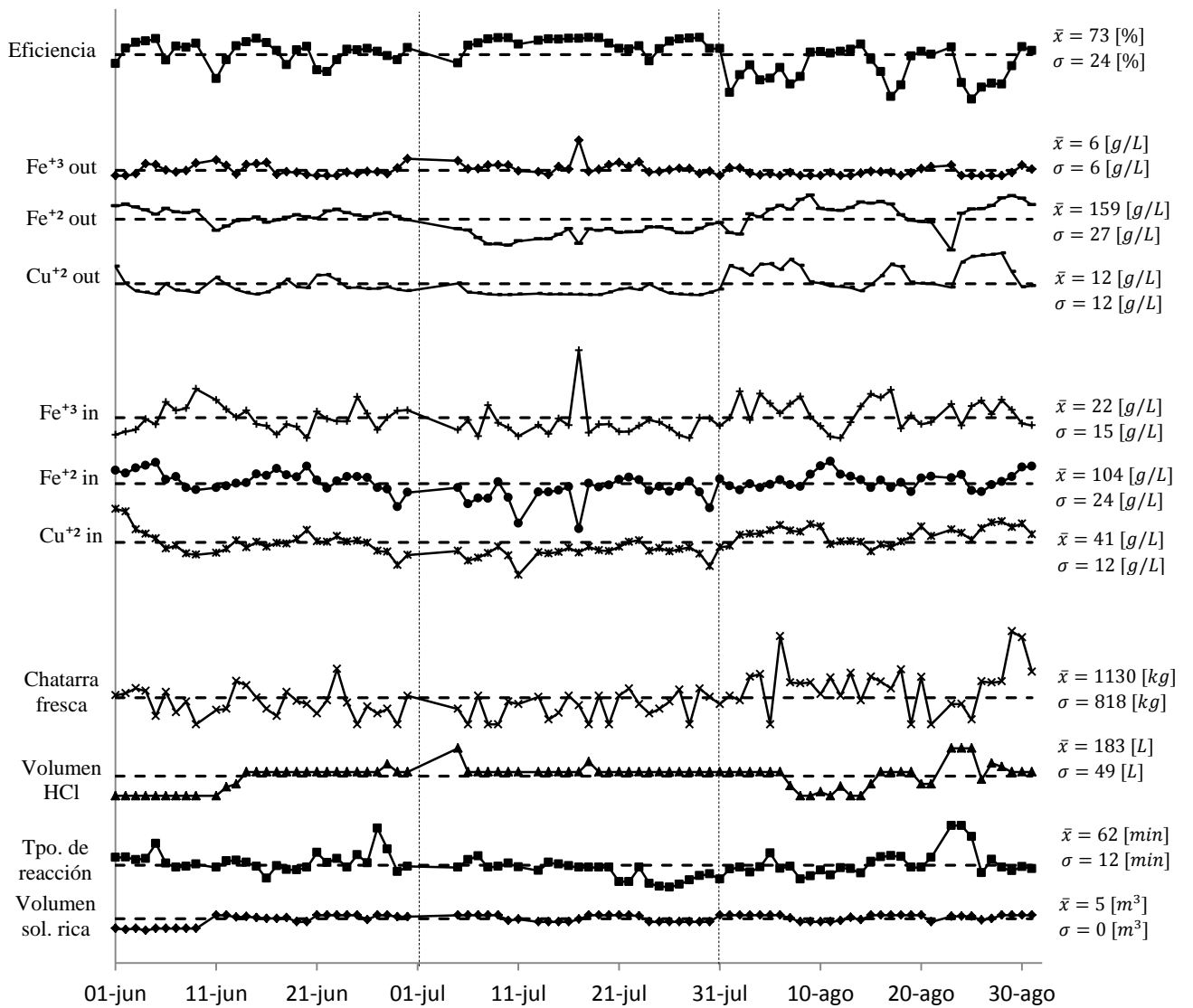


Figura 4-2. Comportamiento en el tiempo de las variables en estudio del proceso de cementación para el período de junio, julio y agosto 2014.

⁴ NE=No Existe.

En la Tabla 4-1 se observan valores pequeños del coeficiente de variación para el tiempo de reacción, el volumen de solución rica, el volumen de ácido clorhídrico, la concentración de entrada de ion cúprico y la concentración de entrada y salida de ion ferroso. El consumo de chatarra y la concentración de ion férrico en la entrada presentan un coeficiente de variación elevado. La alta variación de la chatarra se produce por varias razones que fueron observadas durante la operación en faena. Una de ellas es que no existe un método exacto de la masa de chatarra en el momento de cargar el reactor, ya que este material se agrega por medio de un electroimán y no se realiza un pesaje previo a la carga del reactor. Sólo se conoce la información provista por los proveedores que es usada por los operadores para estimar la masa total alimentada en cada carga. Además, como se muestra en la Figura 2-14, existen distintas configuraciones de la chatarra de hierro y cada una posee características distintas, lo que dificulta aún más la estimación de la masa total alimentada al equipo. Actualmente, los valores indicados en los gráficos, corresponden a las estimaciones basadas en la experiencia de los distintos operadores de planta. Otra razón que explica la variabilidad en la chatarra alimentada, es la existencia de una alta variabilidad en la concentración de ion cúprico en la solución rica. A mayor cantidad de cobre en solución mayor es la cantidad de chatarra alimentada para mantener la razón estequiométrica teórica de la Ecuación (2-3), que corresponde a la reacción principal del proceso. Una última razón que explica la variabilidad de la chatarra, corresponde a la variabilidad en la concentración de ion férrico en la solución rica. A mayor concentración de ion férrico en solución mayor será el consumo de chatarra de acuerdo a la Ecuación (2-19), que corresponde a una de las reacciones secundarias.

Utilizando los valores promedio es posible calcular un valor de $1,27 \left[\frac{kg Cu}{kg Fe^0} \right]$ para la razón entre la masa de cobre en la entrada y la masa de chatarra de hierro alimentada. Se puede observar que este valor es levemente mayor al valor teórico $\left(1,14 \left[\frac{kg Cu}{kg Fe^0} \right] \right)$ dado por la estequiometría de la reacción principal. Lo anterior es algo negativo, ya que indica que la chatarra de hierro, en general, actúa como reactivo limitante. Además, lo anterior no considera el consumo adicional generado por el ion férrico. Si se utilizan las concentraciones de salida, es posible calcular que, en promedio, la masa de cobre, es de $420 \left[\frac{kg Cu}{dia} \right]$ y la masa de ion férrico es de $210 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{dia} \right]$ a la salida del proceso, lo que significa que el 71 [%] del cobre y el 73 [%] del ion férrico reaccionaron con la chatarra de hierro. Lo anterior concuerda con el valor calculado en las estadísticas e indica que la conversión de la reducción de ion férrico a ion ferroso con chatarra de hierro es prácticamente la misma que la reducción de ion cúprico a cobre metálico. También permite calcular la masa de chatarra adicional que debió haber sido alimentada utilizando la estequiometría de las Ecuaciones (2-3) y (2-19). Así, se puede estimar un valor de $578 [kg Fe^0]$ de chatarra de hierro adicional. Si este valor se suma a la masa de chatarra promedio alimentada se obtiene un valor de $1708 [kg Fe^0]$. En consecuencia, la razón de operación recomendada entre la masa de cobre alimentada y la masa de hierro alimentada debe ser de $0,84 \left[\frac{kg Cu}{kg Fe^0} \right]$.

Por otra parte, se puede apreciar que, en general, la eficiencia del mes de julio es más alta que la del mes de junio, que a su vez es más alta que la del mes de agosto. La cantidad de ciclos por día promedio del mes de agosto es mayor que la del mes de junio, la que a su vez es más alta que la del mes de julio. En otras palabras, mientras mayor sea la cantidad de ciclos por día, menor será la eficiencia si se mantienen las demás variables en torno a los valores promedio. Por lo tanto, la información estadística sugiere que la cantidad de ciclos por día debe ser de 6.

- **1 de junio**

La Figura 4-2 muestra que en el día 1 de junio se registra la máxima concentración de ion cúprico en la entrada del proceso para todo el período de estudio. La eficiencia de este día es menor en relación al valor promedio. Las principales causas que generan una disminución en la eficiencia del proceso de cementación son: una alta concentración de ion férrico en la entrada del proceso, tiempo de reacción insuficiente o masa de chatarra de hierro insuficiente. Para este día, se observa que la concentración de ion férrico en la entrada es prácticamente cero. En cambio, el tiempo de reacción y la masa de chatarra de hierro alimentada se encuentran muy cerca de sus valores promedio. Si se consideran los valores promedio para el volumen de solución rica, la concentración de ion cúprico en la entrada y el número de ciclos se calcula una masa de cobre de $1435 \left[\frac{kg Cu}{día} \right]$ en la alimentación para todo el periodo de estudio. Haciendo el mismo cálculo utilizando los valores del 1 de junio, se obtiene un valor de $2128 [kg Cu]$, lo que representa un aumento de el 48 [%] con respecto al promedio. Por lo tanto, para un mismo tiempo de reacción, la masa de chatarra de hierro debería aumentar según la razón estequiométrica teórica de la reacción principal $(1,14 \left[\frac{kg Cu}{kg Fe} \right])$, en otras palabras, debería haber un aumento de $608 [kg Fe^0]$, que corresponde a un aumento del 54 [%] con respecto a promedio. Sin embargo, sólo se observa un incremento de un 11 [%] en esta variable. En consecuencia, la razón más probable para la disminución de la eficiencia de este día es una masa de chatarra de hierro insuficiente en el reactor.

- **11 de junio**

En el día 11 de junio se registró un incremento de 4 a 5 [m^3] en el volumen de solución rica alimentada al proceso de cementación acompañado de un incremento de 100 a 200 [L] en el volumen de ácido clorhídrico suministrado. El aumento de estas variables se debe a un aumento en la capacidad de tratamiento del reactor y coincide con una disminución de la eficiencia con respecto al valor promedio. En este día se observa que la masa de chatarra alimentada y la concentración de cobre en la solución rica se encuentran por debajo de sus valores promedio. Al calcular la masa de cobre para este día, se obtiene un valor de $1050 [kg Cu]$ la cual requiere de una masa de $921 [kg Fe^0]$ según la razón estequiométrica de la reacción principal y como solo se añadieron $600 [kg Fe^0]$ significa que, en tales condiciones, el hierro actúa como reactivo limitante. En consecuencia, sólo reaccionan $684 [kg Cu]$ lo que implica una eficiencia del 65 [%]. En tal caso, la concentración de ion cúprico a la salida debiera disminuir a $10 \left[\frac{g}{L} \right]$. Sin embargo, la eficiencia registrada es de un 38 [%] y la concentración de cobre en la salida es de $30 \left[\frac{g}{L} \right]$. La causa más probable de lo anterior es la alta concentración de ion férrico en la solución de entrada, ya que esta variable alcanza un valor de $40 \left[\frac{g}{L} \right]$ que corresponde aproximadamente al doble de su valor promedio y se sabe que este ion participa en una reacción secundaria compitiendo con el ion cúprico por la chatarra de hierro.

- **21 de junio**

En el día 21 de junio se registró una eficiencia baja en relación al promedio que coincide con una masa de chatarra menor al promedio diario. Las demás variables se mantuvieron cercanas a sus valores medios. La razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada en este día es de $3,27 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$ valor que es muy superior al recomendado. Por lo tanto, la razón más probable de la disminución de la eficiencia corresponde a la masa de chatarra de hierro insuficiente.

- **5 de julio**

En el día 5 de julio se registró un alza de 200 a 300 [L] en el volumen de ácido clorhídrico suministrado. La eficiencia de este día fue levemente inferior al promedio pero puede ser considerada baja si se compara con el resto de los días del mes de julio (a excepción del día 23 de julio). La razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada en este día es de $1,46 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$ valor que es superior al recomendado. En base a lo anterior se puede afirmar que la masa de chatarra alimentada en este día fue insuficiente. Sin embargo, el alza en el volumen de ácido clorhídrico disminuye el valor de la razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada debido a las Ecuaciones (2-21) y (2-22), que corresponden a reacciones secundarias que aumentan el consumo de hierro. Debido a que no se realiza una medición del pH de las soluciones de entrada y salida no es posible cuantificar el consumo total de chatarra por el efecto de estas reacciones secundarias, pero es posible realizar una estimación tomando como base la situación promedio. Un volumen adicional de 100 [L] de ácido clorhídrico (al 32 [%] en masa) significa un consumo de $46 [kg\ Fe^0]$ que es dos órdenes de magnitud menor que el valor promedio. En consecuencia, el consumo de chatarra adicional producto del hidrógeno puede ser considerado despreciable.

- **11 de julio**

En el día 11 de julio existe una disminución notable de todas las concentraciones medidas en la entrada. La eficiencia de ese día se encuentra por sobre el valor promedio. La masa de chatarra, el volumen de ácido clorhídrico, el volumen de solución rica y el tiempo de reacción se mantienen en sus valores promedio. Lo anterior permite afirmar que si las concentraciones de entrada disminuyen (o se realiza una dilución de la solución de alimentación) la eficiencia del proceso no se ve afectada negativamente.

- **17 de julio**

En el día 17 de julio se registró la máxima concentración de ion y la mínima concentración de ion ferroso férrico para todo el período de estudio. La masa de chatarra alimentada y la concentración de ion cúprico en la entrada fueron levemente menores a sus valores promedio. El volumen de solución rica, el volumen de ácido clorhídrico y el tiempo de reacción se mantuvieron en sus valores promedio. En cambio, la eficiencia de ese día fue muy alta. Esto es contrario a los resultados esperados, debido a que, si bien la razón entre el cobre y la masa de chatarra alimentada es de $1,13 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$ que es muy cercana al valor teórico, esta debería ser menor que la razón de operación recomendada porque la concentración de ion férrico es 4 veces el valor promedio. La información disponible no es suficiente para explicar por qué la eficiencia de ese

día no disminuyó, pero es importante mencionar que existen otros factores que no han sido considerados en el análisis de esta sección como la agitación del equipo, temperatura de la solución de entrada, geometría y calidad del material cementante, entre otros.

- **24 de julio**

En el día 24 de julio se registró un tiempo de reacción y una masa de chatarra alimentada menor al valor promedio. Las concentraciones de entrada y los volúmenes de ácido clorhídrico y de solución rica se mantuvieron cercanas a sus valores promedio. La eficiencia de este día fue menor al valor promedio. Esta disminución en la eficiencia se explica por dos razones. Una de ellas es que la razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada es de $2,1 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$, valor que es muy superior a la razón de operación recomendada. La segunda razón es que el tiempo de reacción fue 20 [min] menor que el promedio y al observar los días anteriores de julio se puede notar que cuando el tiempo de reacción se mantiene cercano al valor promedio la eficiencia no disminuye. Por lo tanto, la información estadística sugiere que el tiempo de reacción se debe mantener en torno al valor promedio, es decir, aproximadamente 60 [min].

- **1 de agosto**

En el día 1 de agosto todas las variables se mantuvieron cercanas al valor promedio. Sin embargo, la eficiencia de este día fue muy baja. Esto puede explicarse debido a que el promedio de ciclos por día en el mes de agosto fue mayor que en los meses de junio y julio. Con esta consideración se puede calcular que la razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada es de $1,23 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$, valor que es superior a la razón de operación recomendada. En consecuencia, la razón más probable de la disminución en la eficiencia es una masa de chatarra insuficiente.

- **7-15 de agosto**

Entre los días 7 y 15 de agosto se registró una disminución en el volumen de ácido clorhídrico suministrado. La eficiencia en estos días se mantuvo cercana a su valor promedio, incrementándose con respecto a los días anteriores de este mes. El resto de las variables presentaron valores cercanos al promedio salvo en los días 11 y 12 de agosto en los cuales la concentración de ion férrico fue baja y la concentración de ion ferroso fue alta. En consecuencia, se puede afirmar que la disminución de la acidez en la solución de alimentación incrementó la eficiencia del proceso. Sin embargo, falta información respecto del pH de la solución en el tiempo para poder generalizar lo anterior. Es importante recordar que la literatura señala que el pH óptimo para la cementación de cobre con hierro metálico corresponde al valor 2,2 [13].

- **17 de agosto**

En el día 17 de agosto se registró una alta concentración de ion férrico en la entrada. La eficiencia de este día fue muy baja en relación al valor promedio. El resto de las variables se mantuvieron en torno a sus valores promedio. La razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada es de $0,96 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$, valor que es muy cercano a la razón de operación recomendada. Sin embargo, esta razón es útil para una concentración de ion férrico cercana al promedio, pero

en este día la concentración de este ion fue 2,3 veces el valor promedio. Por lo tanto, la causa más probable en la disminución de la eficiencia es la alta concentración de ion férrico en la entrada.

- **25 de agosto**

En el día 25 de agosto se registró la mínima eficiencia de todo el periodo de estudio. En este día, el tiempo de reacción, el volumen de ácido clorhídrico, la concentración de ion cúprico y de ion férrico fueron mayores que el promedio. En cambio la masa de chatarra fue mucho menor que el valor promedio. El resto de las variables se mantuvieron cercanas a sus valores promedio. La razón entre la masa de cobre y la masa de chatarra alimentada es de $8,67 \left[\frac{kg\ Cu}{kg\ Fe^0} \right]$, valor que es muy superior a la razón de operación recomendada. Por lo tanto, la razón más probable en la disminución de la eficiencia corresponde a una masa de chatarra de hierro insuficiente, pero no se debe pasar por alto la importancia de mantener el tiempo de reacción en torno a 60 [min] y el pH en torno a 2,2.

Se ha planteado en varias oportunidades que el ion férrico es perjudicial en el proceso de cementación debido a que compite con el ion cúprico por el área superficial del hierro metálico. Para estudiar este efecto desde un punto de vista de la selectividad del material cementante, se puede analizar esta situación de diversas formas. Una de ellas es estudiando la diferencia de potenciales entre el par Cu^{+2}/Cu^0 y Fe^{+2}/Fe^0 y entre Fe^{+3}/Fe^{+2} y Fe^{+2}/Fe^0 . El potencial del par Cu^{+2}/Cu^0 es de +0,34 [V], mientras que el del par Fe^{+3}/Fe^{+2} es de +0,77. Si se calcula el potencial de celda utilizando el potencial del par Fe^{+2}/Fe^0 , que es de -0,44 [V] se obtiene un valor de +0,78 [V] para la reducción de ion cúprico a cobre metálico y de +1,21 [V] para la reducción de ion férrico a ion ferroso. Esto implica que la reacción secundaria posee una energía libre mayor en módulo que la de la reacción principal. De acuerdo a lo anterior, se puede deducir que la chatarra de hierro reacciona preferentemente con el ion férrico. Otra forma de estudiar la selectividad es mediante la densidad de corriente catódica (i_c) o anódica (i_a). Se sabe que la densidad de corriente está directamente relacionada con la velocidad de reacción. En la Figura 4-3 se muestra un diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de cementación. Es importante mencionar que esta figura ha sido elaborada a partir de distintas fuentes bibliográficas seleccionadas cuidadosamente según las condiciones experimentales y los materiales utilizados en cada caso y permite realizar un análisis de las reacciones más relevantes de este trabajo sólo desde un punto de vista cualitativo. [17, 48 - 51]. En la figura se ha dibujado una extrapolación de la curva catódica de reducción de ion férrico a ion ferroso y también se han destacado las densidades de corriente catódica y anódica en el caso de la reacción entre el hierro metálico y el ion férrico. Así, se puede notar que la densidad de corriente generada en la reacción entre el ion férrico y el hierro metálico es mayor que la densidad de corriente entre el ion cúprico y el hierro metálico, por lo que la reacción secundaria es más rápida que la reacción principal. Además, la reducción de ion férrico posee un control por transferencia de masa, mientras que la reducción del ion cúprico posee, aparentemente, un control mixto. Esto indica que la agitación afectará directamente la magnitud de la densidad de corriente y, en consecuencia, a la velocidad de reacción de reducción de ion férrico. Por lo tanto, a partir de este análisis, se puede inferir que cuando la concentración de ion férrico en la solución rica es alta, es preferible disminuir la velocidad de rotación del cementador para disminuir así la velocidad de reducción de ion férrico. De esta manera se disminuye el efecto

negativo ocasionado por la presencia de ion férrico. Sin embargo, aún es necesario profundizar sobre el efecto de la agitación en el proceso de cementación dadas las condiciones de planta para poder concluir al respecto en futuros estudios.

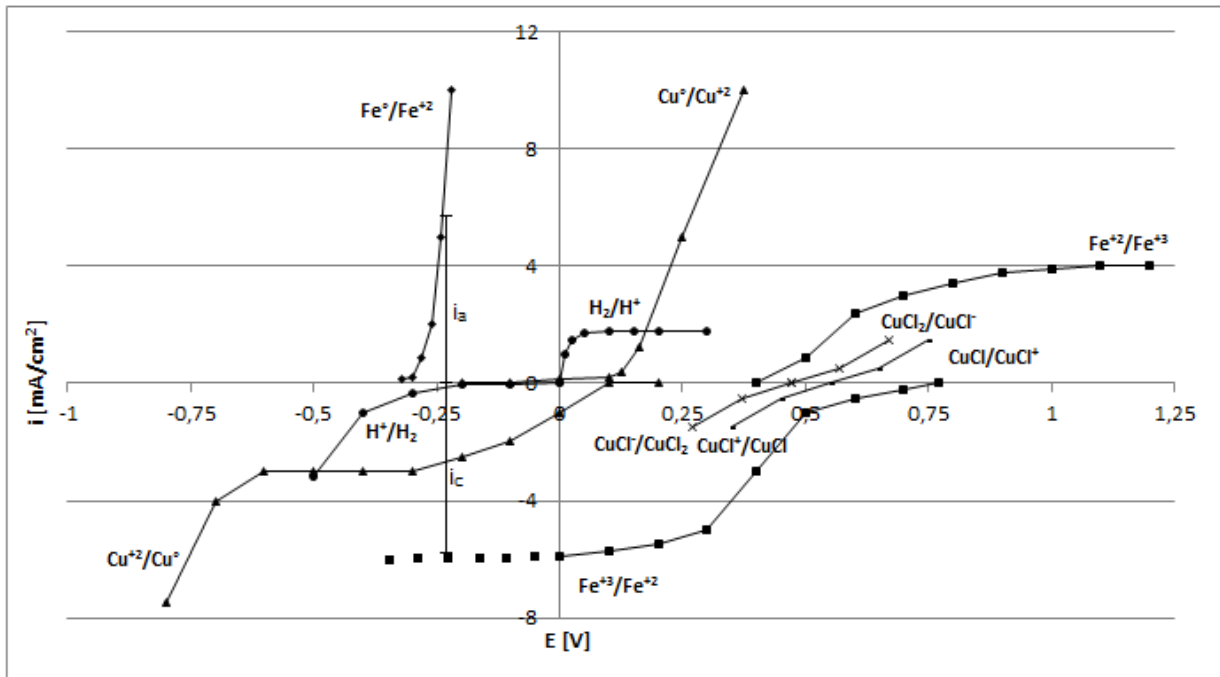


Figura 4-3. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de Cementación (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido una extrapolación de la curva de reducción de ion férrico a ion ferroso y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) [17, 48 - 51].

4.1.2 El proceso de Cloración

La Figura 4-4 muestra un esquema del proceso de Cloración implementado en la planta de lixiviación férrica de Minera Los Pelambres.

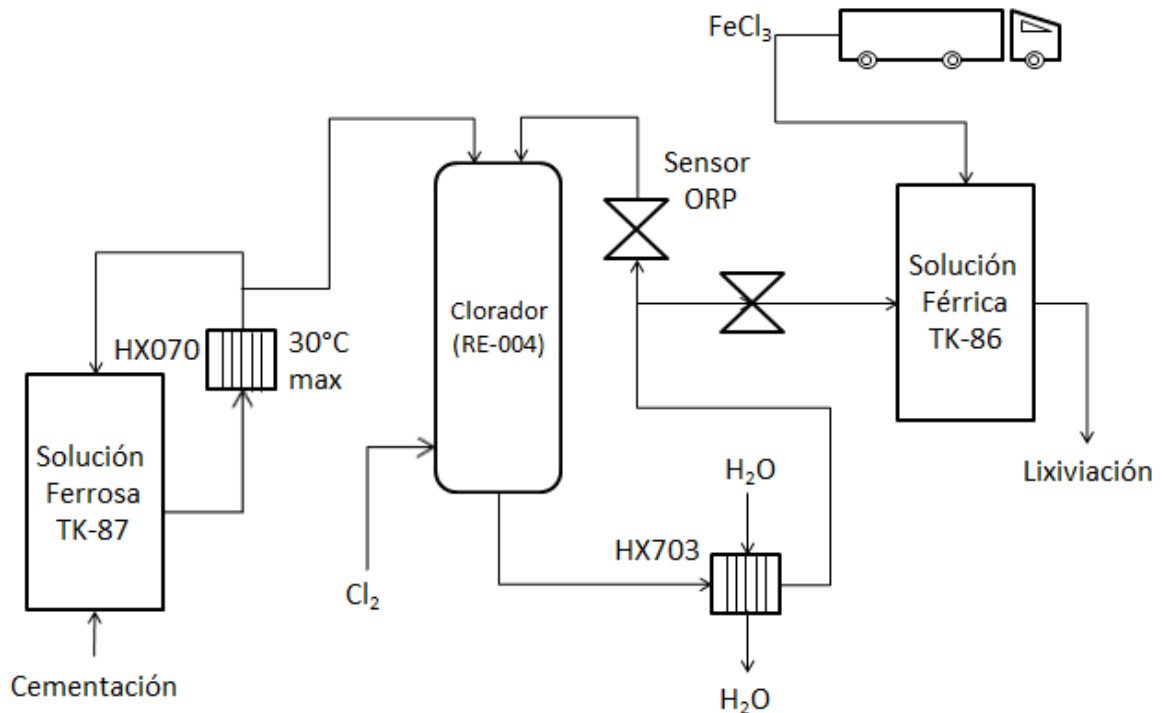


Figura 4-4. Esquema ilustrativo del proceso de Cloración.

La Tabla 4-2 muestra las estadísticas calculadas para las variables del proceso de Cloración: concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico en la entrada (solución rica) y en la salida (solución ferrosa) y la eficiencia del proceso correspondiente al período de junio, julio y agosto 2014. La Figura 4-5 muestra el comportamiento de estas variables en el tiempo. En ella se ha omitido el valor de la concentración de ion ferroso y de ion férrico en la salida (107 y 11 $\frac{g}{L}$, respectivamente) del día 9 de julio, así como también la eficiencia (0 [%]) del mismo día para no distorsionar el gráfico. Los registros históricos utilizados en esta sección se encuentran disponibles en el Anexo B. Es importante mencionar que el estanque de solución férrica recibe cloruro férrico fresco, alimentado desde camiones, en los casos en que la concentración de ion férrico es insuficiente para la etapa de lixiviación. Sin embargo, dicha actividad puede ser considerada despreciable para el período de estudio.

Tabla 4-2. Estadística descriptiva de las variables en estudio del proceso de Cloración para el período de junio, julio y agosto 2014.

Variable	Media	Moda	Desv. Est.	Mínimo	Máximo	C_V [%]
$[Cu^{+2}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	12	NE	12	0	44	100
$[Fe^{+2}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	159	190	27	94	209	17
$[Fe^{+3}]_{in} \left[\frac{g}{L} \right]$	6	0	6	0	37	102
$[Cu^{+2}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	11	NE	10	0	44	89

$[Fe^{+2}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	16	14	11	4	107	73
$[Fe^{+3}]_{out} \left[\frac{g}{L} \right]$	140	149	21	11	173	15
Eficiencia [%]	90	88	10	0	97	11

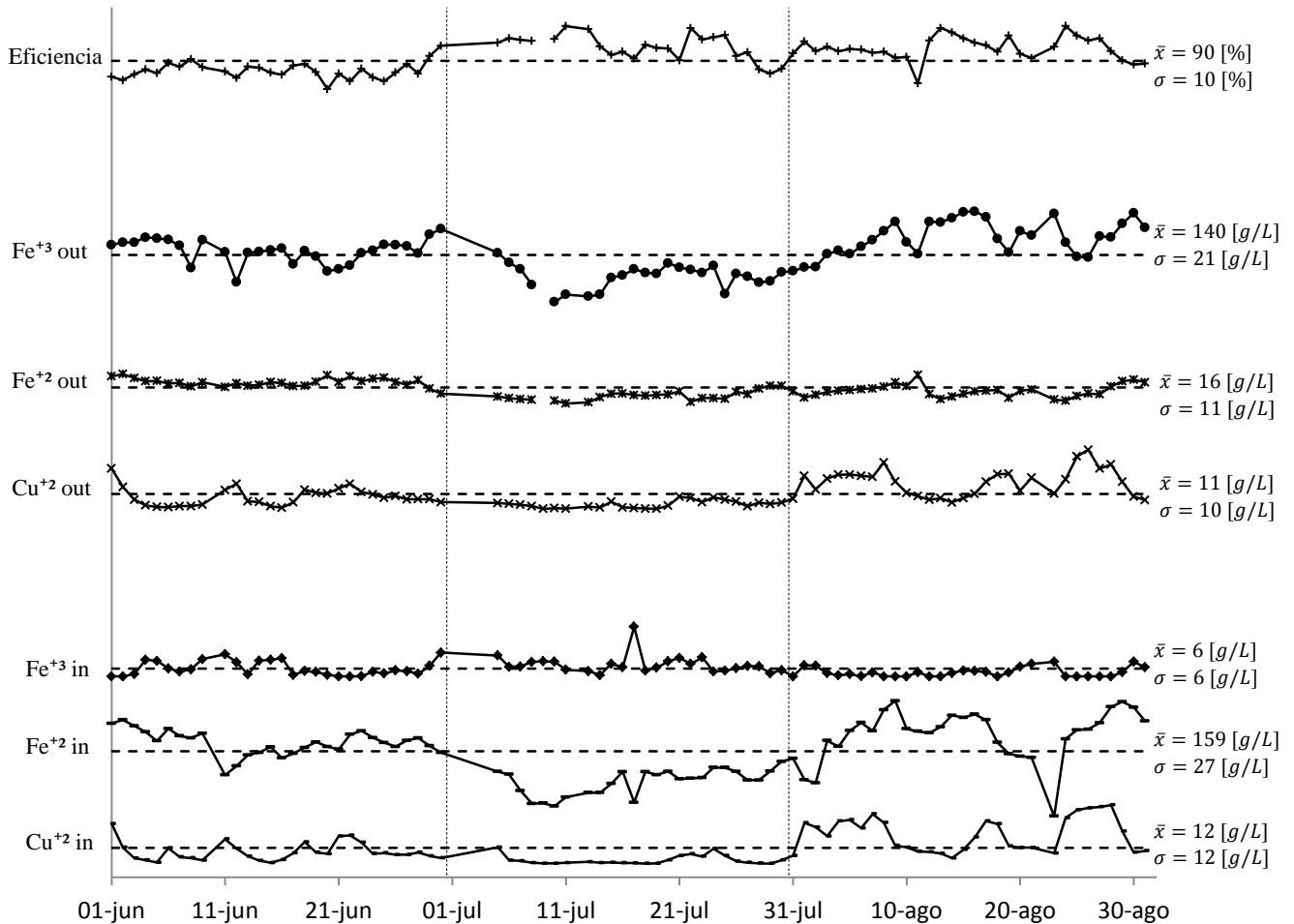


Figura 4-5. Comportamiento en el tiempo de las variables en estudio del proceso de cloración para el período de junio, julio y agosto 2014.

En la Tabla 4-2 se observan valores pequeños del coeficiente de variación para la concentración de entrada ion ferroso y la concentración de salida de ion férrico. El resto de las concentraciones presentan un coeficiente de variación elevado. Se observa que la eficiencia del proceso de Cloración es más alta que el proceso de Cementación y en general no varía demasiado respecto de su valor promedio. La eficiencia del proceso de Cloración para el mes de julio (salvo por el día 9 de julio) fue más alta que la del mes de junio y agosto. Sin embargo, también se puede observar que la concentración de ion ferroso en la entrada fue menor comparada con el resto de los meses, lo que sugiere que se debe trabajar a una concentración menor al promedio señalado por la estadística descriptiva. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,04 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada del proceso y $8,75 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida.

Por otra parte, las curvas de concentración de ion cúprico en la entrada y salida del proceso son prácticamente idénticas. Esto concuerda con la teoría, ya que este ion no participa en la Ecuación (2-27) que corresponde a la reacción principal del proceso de cloración. Además, si se comparan los meses de junio y agosto entre sí, se observa que cuando existe una mayor concentración de ion cúprico en la solución de entrada se obtiene una eficiencia de cloración mayor, lo que comprobaría el efecto catalítico causado por el ion cúprico [23]. Sin embargo existen algunos días de junio en los que la concentración de ion cúprico es mayor al valor promedio pero la eficiencia del proceso se mantuvo menor al promedio. Cabe destacar que según el valor de la constante de equilibrio de la Ecuación (2-41) esta reacción no se encuentra favorecida.

- **1 de junio**

En el día 1 de junio se registró una alta concentración de ion cúprico y de ion ferroso en la entrada. La concentración de ion férrico fue levemente menor al valor promedio. La eficiencia de este día fue levemente menor al valor promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de prácticamente cero en la entrada y de $6,06 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida. En consecuencia, no se observa el efecto catalítico del ion cúprico y la causa más probable en la disminución de la eficiencia es la alta concentración de ion ferroso en la entrada.

- **11 de junio**

En el día 11 de junio se registró una alta concentración de ion cúprico y ion férrico en la entrada, mientras que la concentración de ion ferroso fue baja. La eficiencia de este día fue levemente menor al valor promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de 0,12 en la entrada y de $8,74 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida. Esto es otra evidencia que contradice el efecto catalítico del ion cúprico, incluso en bajas concentraciones de ion ferroso en la entrada.

- **20 de junio**

En el día 20 de junio las concentraciones de ion cúprico y de ion férrico en la entrada se mantuvieron levemente menores a sus valores promedio. La concentración de ion ferroso presentó un valor cercano al valor promedio. La eficiencia de este día fue baja. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,007 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y de $5,1 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida, sin embargo una disminución en la concentración de ion férrico en la entrada no debería afectar negativamente a la reacción de cloración. Por lo tanto, no existe información suficiente para justificar la disminución de la eficiencia de este día.

- **30 de junio**

En el día 30 de junio se registró una alta concentración de ion ferroso y una baja concentración de ion cúprico en la entrada del proceso. La concentración de ion férrico se mantuvo cercana a su valor promedio. La eficiencia de este día fue mayor al valor promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,011 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la

entrada del proceso y de $14,1 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida. Si bien se observa que un alza en la razón $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ de entrada coincide con el incremento en la eficiencia, por las mismas razones del día 20 de junio, no existe información suficiente para establecer que esta sea la causa.

- **9 de julio**

En el día 9 de julio las concentraciones de entrada de los tres iones son equivalentes a las concentraciones de salida. Las concentraciones de ion cúprico y de ion ferroso fueron menores a sus valores promedio, mientras que la concentración de ion férrico fue mayor al promedio. En este día la eficiencia fue de cero. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,1 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y salida del proceso. Si bien no existe información suficiente para explicar esta situación, es probable que dicho día se haya realizado una mantención menor al equipo y, por lo tanto, no se haya realizado el proceso de cloración.

- **11 de julio**

En el día 11 de julio se registró una baja concentración de ion ferroso y de ion cúprico en la entrada. La concentración de ion férrico se mantuvo cercana a su valor promedio. La eficiencia de este día alcanza su valor máximo de todo el periodo de estudio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,043 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y de $27,9 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida del proceso. Se observa que, al igual que el día 30 de junio, la eficiencia es mayor al promedio, cuando la razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso en la salida es mayor al valor promedio. Además, este incremento no es de tipo lineal, ya que la eficiencia se incrementó desde 90 a 97 [%] cuando la razón de salida se incrementó 3,2 veces.

- **17 de julio**

En el día 17 de julio se registró la máxima concentración de ion férrico en la entrada del proceso. Las concentraciones de ion ferroso y de ion cúprico fueron menores al valor promedio en la entrada. La eficiencia de este día se mantuvo cercana a su valor promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso alcanza su valor máximo correspondiente a $0,34 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y de $12,5 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida del proceso. Esto corresponde a otra evidencia de que la concentración de ion férrico en la entrada del proceso, por sí sola, no afecta la eficiencia de cloración y hace más sentido referirse a la razón $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$.

- **11 de agosto**

En el día 11 de agosto se registró una alta concentración de ion ferroso en la entrada. Las concentraciones de ion cúprico y de ion férrico fueron levemente menores que sus valores promedio. La eficiencia de este día fue menor que el promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de $0,017 \left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y de

5,56 $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida del proceso. Tal como ya se ha dicho, la disminución de la eficiencia no es posible asociarla a las concentraciones de ion férrico y cúprico en la entrada. Por lo tanto, la estadística sugiere que la razón más probable en la disminución de la eficiencia sea la alta concentración de ion ferroso en la entrada del proceso. Sin embargo, no es posible generalizar lo anterior debido a que al día siguiente, las variables operacionales fueron prácticamente las mismas y la eficiencia está por sobre el valor promedio.

- **23 de agosto**

En el día 23 de agosto se registró la mínima concentración de ion ferroso en la entrada de todo el período de estudio. La concentración de ion férrico fue levemente mayor que el valor promedio, mientras que la de ion cúprico fue levemente menor a su valor promedio. La eficiencia de ese día también fue levemente mayor. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso fue de 0,12 $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la entrada y de 24,7 $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida del proceso. En consecuencia, si la concentración de ion ferroso en la entrada es muy baja, la eficiencia no se incrementa considerablemente, concordando con lo observado en los días 11 de junio y 17 de julio, en donde la concentración de ion ferroso a la entrada también fue baja pero la eficiencia no se incrementó con respecto al valor promedio.

- **24-28 de agosto**

Entre los días 24 y 28 de agosto la concentración de ion cúprico en la entrada es alta, alcanzando su valor máximo el día 28 de este mes. La concentración de ion ferroso en la entrada también es superior al promedio en estos días, mientras que la concentración de ion férrico fue de cero en la entrada. La eficiencia de estos días fue superior al valor promedio. La razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion es de cero en la entrada y toma valores entre 9,2 y 24,8 $\left[\frac{kg Fe^{+3}}{kg Fe^{+2}} \right]$ en la salida del proceso. Estos días corresponden a eventos en los que la alta eficiencia puede ser asociada a la alta concentración de ion cúprico en la entrada.

Se ha visto que no existe una relación clara entre la eficiencia y la concentración de ion ferroso e ion férrico por separado. Sin embargo, sí es posible observar que la razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso en la salida del proceso sí está relacionada con la eficiencia. La Figura 4-6 muestra que esta relación es de tipo logarítmica. Esto concuerda con lo esperado, debido a que el mecanismo de control que se utiliza en planta para detener la reacción es la medición del potencial de celda el cual depende del logaritmo de la razón entre la especie oxidante y reductora. En consecuencia, la razón de concentraciones $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ es una variable relevante para el proceso.

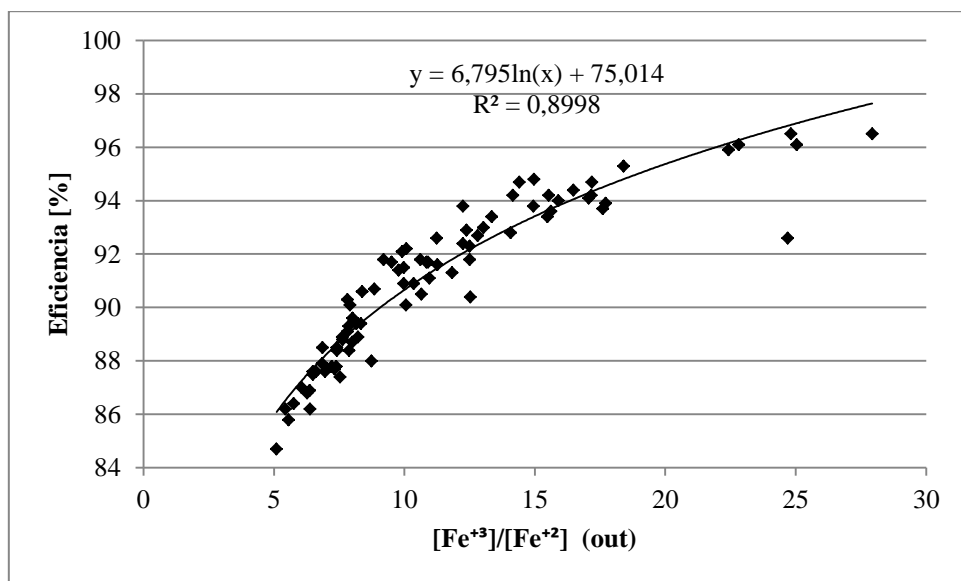


Figura 4-6. Relación entre la eficiencia de Cloración y la razón entre la concentración de ion férrico y la concentración de ion ferroso a la salida del proceso.

La Figura 4-7, muestra la relación entre la concentración de cobre en la entrada del proceso de cloración y la eficiencia del mismo. En ella se han destacado los promedios ponderados para la eficiencia del proceso de cloración para distintos rangos de concentración de ion cúprico en la solución ferrosa. Se observa que el efecto catalítico del ion cúprico sólo se observa en concentraciones superiores a los 30 $\frac{g}{L}$ y constituye un leve incremento desde un 91% hasta un 93% aproximadamente.

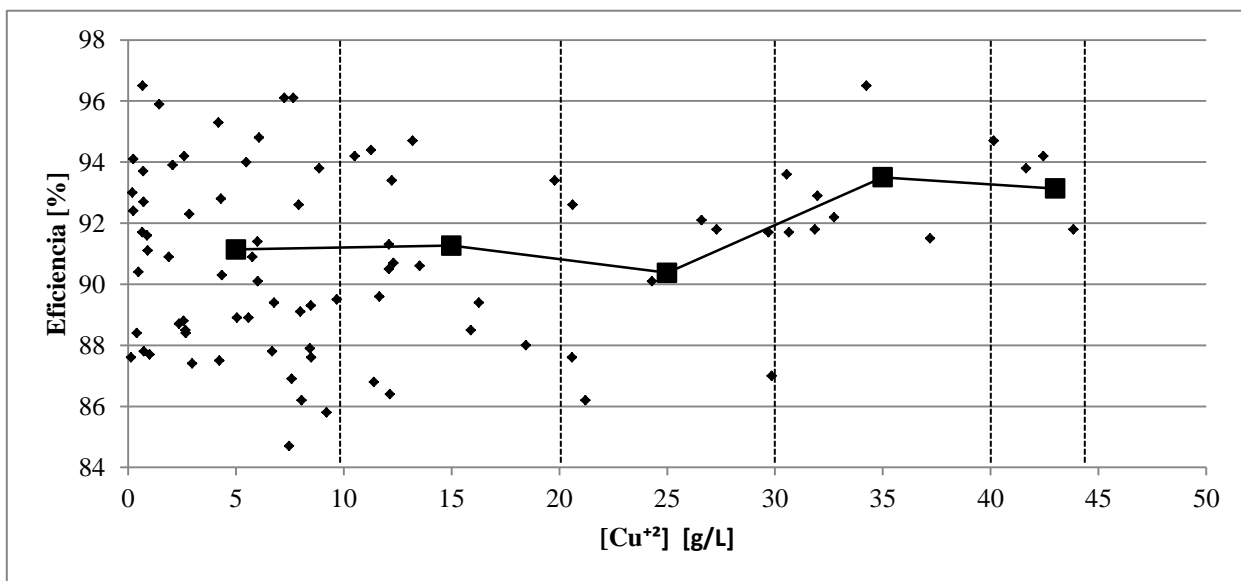


Figura 4-7. Efecto de la concentración de ion cúprico en la eficiencia del proceso de Cloración.

Por otra parte, la presencia de complejos clorurados afecta al valor del potencial de celda de la solución. En la Figura 4-8 se muestra un diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de cloración. En la figura se ha dibujado una extrapolación de la curva catódica de reducción de cloro a ion cloruro y también se han destacado las densidades de corriente catódica y anódica en el caso de la reacción de cloración

principal. Además, la Figura 4-9, muestra el rango de potencial en el que se encuentran las Ecuaciones (3-26) - (3-33) que representan las reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) que involucran la participación o formación de complejos clorurados. Se observa que estas reacciones se encuentran en el rango [623 – 751][mV]. Desde un punto de vista termodinámico, el cloro es capaz de participar como agente oxidante en cualquiera de estas reacciones. Por lo tanto, el valor del potencial de celda de la reacción de cloración es sensible a la presencia de especies cloruradas.

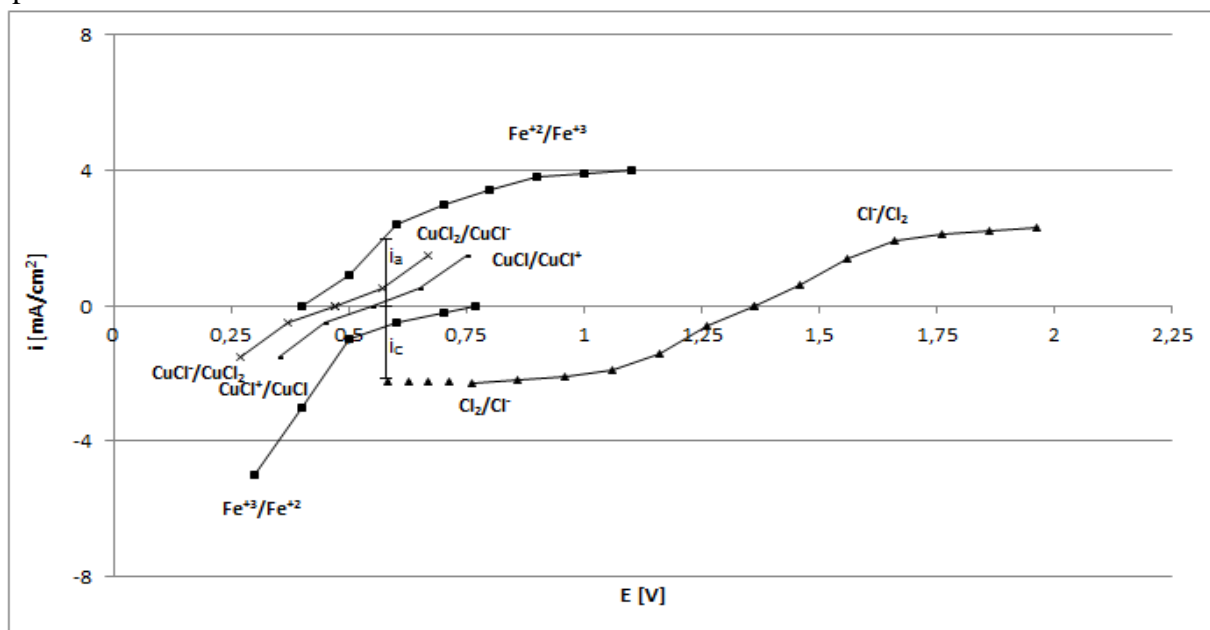


Figura 4-8. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes del proceso de Cloración (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido una extrapolación de la curva de reducción de cloro a ion cloruro y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c). [51]

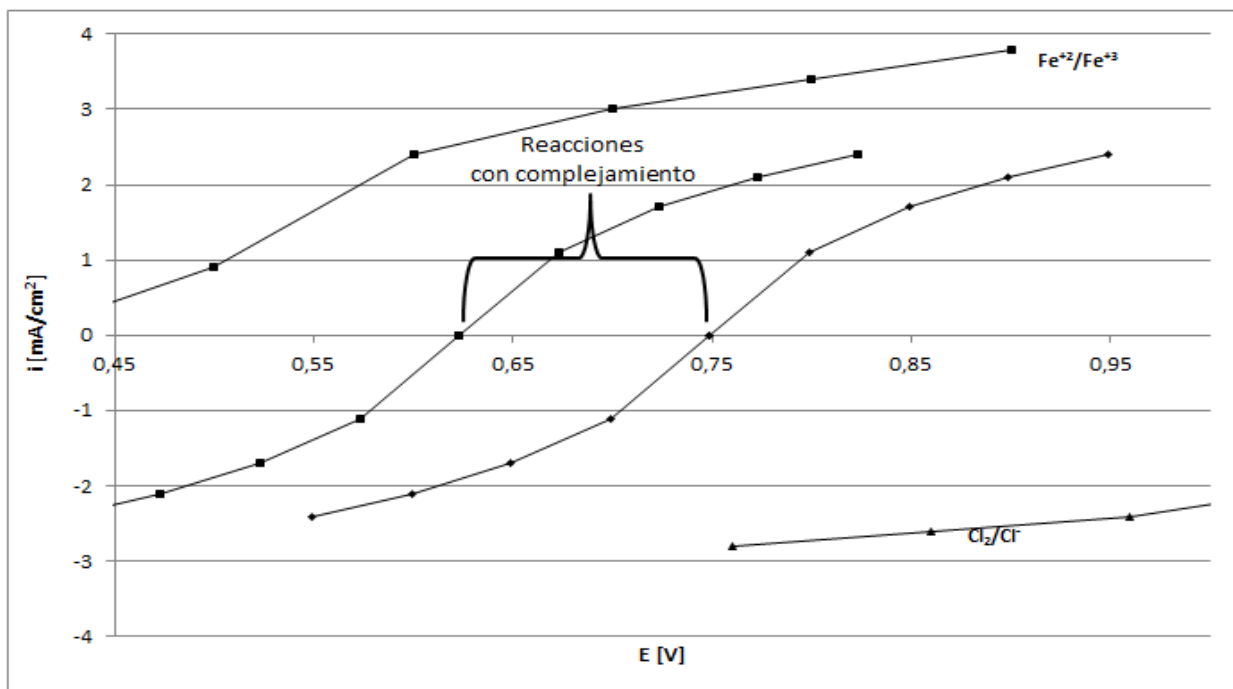


Figura 4-9. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) con complejamiento.

4.1.3 Análisis con software *Chem EQL*

La Tabla 4-3 muestra las concentraciones molares de diferentes iones en cada una de las soluciones ingresadas en el software *Chem EQL*. Cabe destacar que para la solución rica se consideró un volumen total correspondiente a la suma entre el volumen promedio de solución rica y el volumen promedio de ácido clorhídrico suministrado en el proceso de Cementación. Se aplicaron los modelos correctivos de Debye-Hückel y de Davies para realizar la especiación en el rango de pH entre 0 y 4, sin embargo, sólo se considerará el modelo de Davies, debido a que posee un mayor rango de validez. La totalidad de resultados obtenidos por el software se encuentran disponibles en el Anexo C. También es importante mencionar que se utilizó el producto de solubilidad para evaluar la precipitación de hidróxidos de cobre (II), hierro (II) y hierro (III) pero se observó que dicho efecto es despreciable para el rango de pH considerado.

Tabla 4-3. Parámetros utilizados en el software *Chem EQL*.

Variable	Cu^{+2} [M]	Fe^{+2} [M]	Fe^{+3} [M]	Cl^{-} [M]
Solución Rica	0,62	1,79	0,37	6,35
Solución Ferrosa	0,19	2,85	0,11	6,39
Solución Ferrica	0,17	0,29	2,51	8,44

I. Solución Rica

La Figura 4-10 muestra la especiación realizada para la Solución Rica aplicando el modelo correctivo de **Davies**. Cabe destacar, que sólo se obtuvieron resultados hasta pH 3,5, dado que el software no convergió a una solución para un pH superior.

El punto (i) corresponde a la concentración de los compuestos de cobre (II): $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^-$ y $Cu_2(OH)_2^{+2}$.

El punto (ii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (II): $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2(aq)$, $Fe(OH)_3^-$ y $Fe(OH)_4^{-2}$.

El punto (iii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (III): Fe^{+3} , $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3(aq)$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$ y $Fe_3(OH)_4^{+5}$.

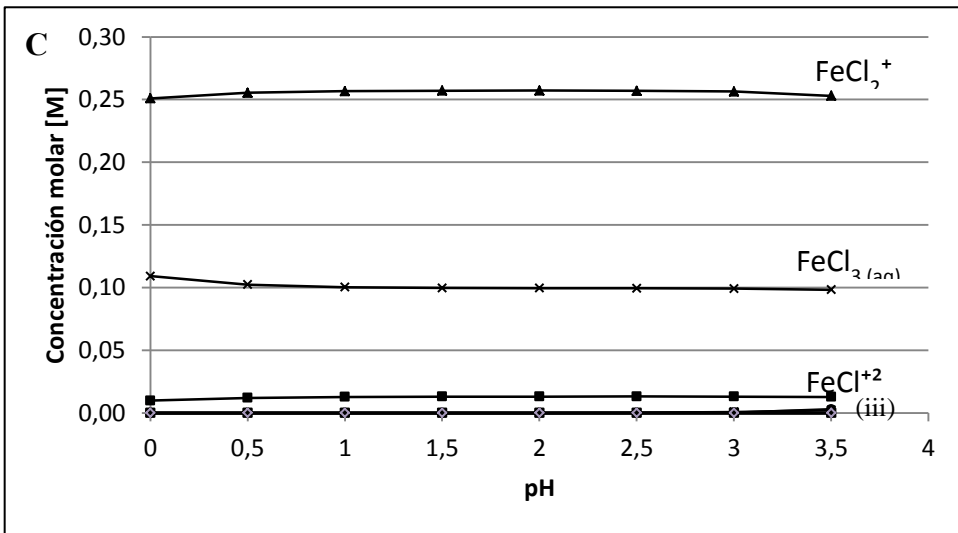
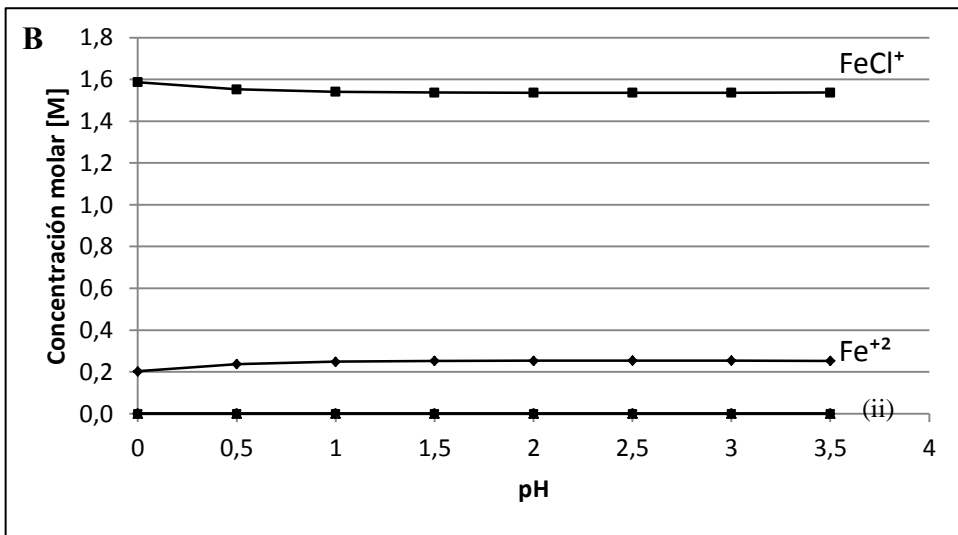
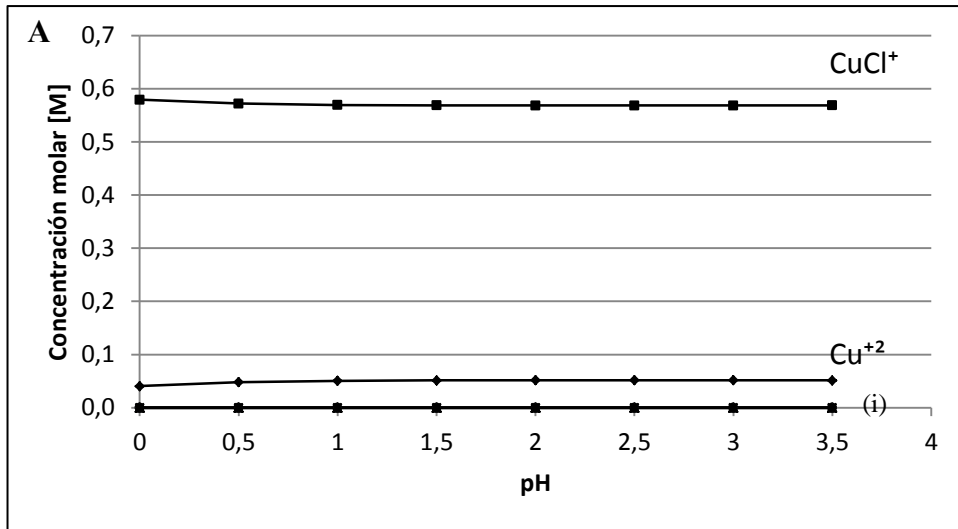


Figura 4-10. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio.

En la solución rica existe predominancia de las especies monocloruradas para el caso de ion cúprico e ion ferroso y de la especie diclorurada para el caso del ion férrico. La fuerza iónica calculada fue de alrededor de 9,7 [M]. También se observa que existen leves variaciones en torno a pH 0, en donde se observa una disminución de las especies monocloruradas de ion cúprico e ion ferroso y un incremento de la concentración de la especie diclorurada de ion férrico, y en torno a pH 3,5 donde ocurre lo contrario.

En el rango de pH de estudio, el 92 [%] del cobre total se presenta como $CuCl^+$, mientras que el 8 [%] restante lo hace como Cu^{+2} . El 86 [%] del ion ferroso se encuentra como $FeCl^+$, mientras que el 14 [%] restante lo hace como Fe^{+2} . El 69 [%] del ion férrico se encuentra como $FeCl_2^+$, el 27 [%] se encuentra como $FeCl_3(aq)$ y sólo el 4 [%] lo hace como $FeCl^{+2}$. En consecuencia, el cobre que participa en la reacción de cementación, lo hace mayoritariamente como complejo monoclorurado de cobre (II).

Por otra parte, un 47 [%] del cloro total se encuentra asociado a complejos. De esta cantidad, un 52 [%] se encuentra formando $FeCl^+$, 20 [%] forma $CuCl^+$, 18 [%] forma $FeCl_2^+$, 10 [%] forma $FeCl_3(aq)$ y solo el 0,4 [%] forma $FeCl^{+2}$. Por lo tanto, la distribución de cloro indica que la especie más estable es el complejo monoclorurado de hierro (II).

II. Solución Ferrosa

La Figura 4-11 muestra la especiación realizada para la Solución Ferrosa aplicando el modelo correctivo de **Davies**.

El punto (i) corresponde a la concentración de los compuestos de cobre (II): $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^-$ y $Cu_2(OH)_2^{+2}$.

El punto (ii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (II): $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2(aq)$, $Fe(OH)_3^-$ y $Fe(OH)_4^{-2}$.

El punto (iii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (III): Fe^{+3} , $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3(aq)$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$ y $Fe_3(OH)_4^{+5}$. A partir de pH 3,5 la concentración de $Fe(OH)_2^+$ comienza a incrementarse.

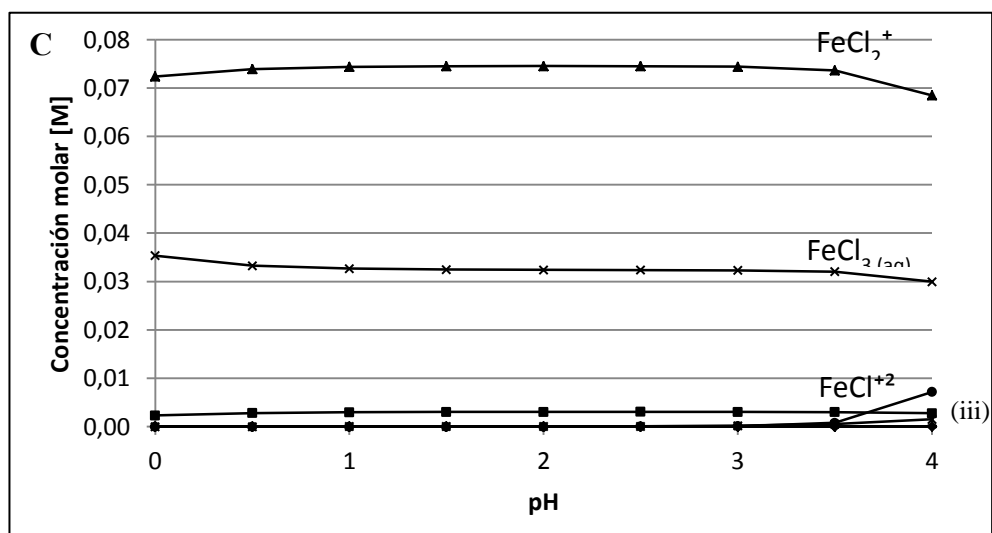
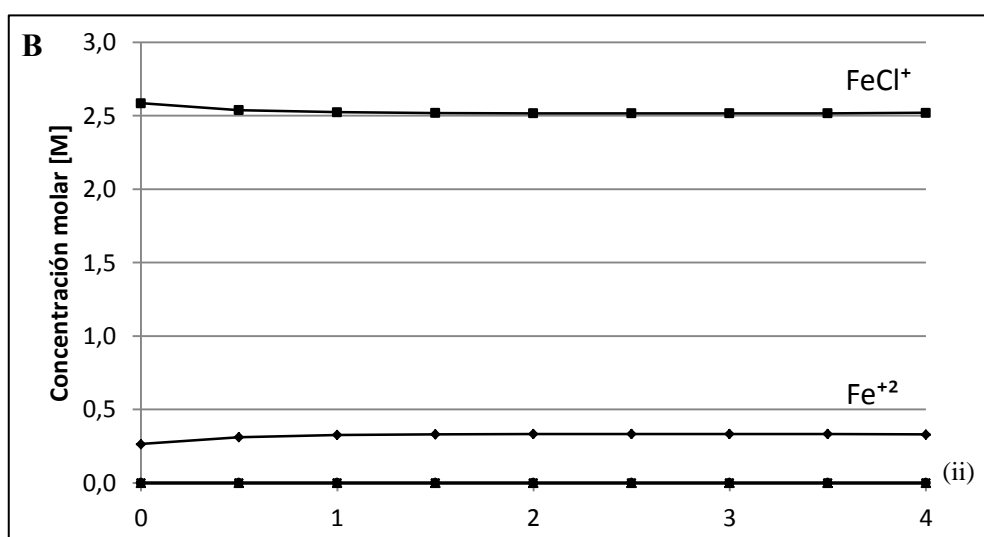
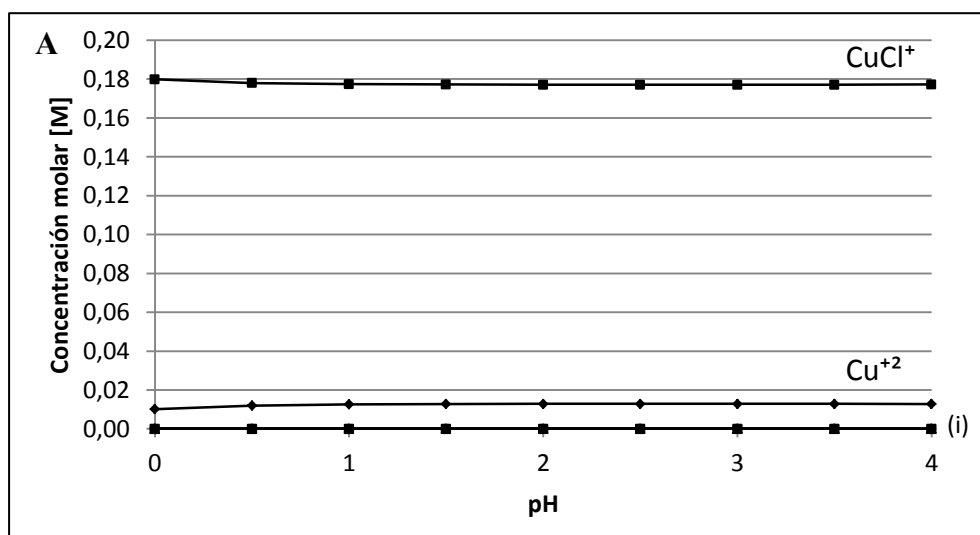
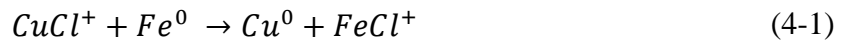


Figura 4-11. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio.

En la solución ferrosa existe predominancia de las especies monocloruradas para el caso de ion cúprico e ion ferroso y de la especie diclorurada para el caso del ion férrico. La fuerza iónica calculada fue de alrededor de 3,8 [M]. También se observa que existen leves variaciones en torno a pH 0, en donde se observa una disminución de las especies monocloruradas de ion cúprico e ion ferroso y un incremento de la concentración de la especie diclorurada de ion férrico, y en torno a pH 4 donde se ve una disminución de la especie $FeCl_2^+$.

En el rango de pH de estudio, el 93 [%] del cobre total se presenta como $CuCl^+$, mientras que el 7 [%] restante lo hace como Cu^{+2} . El 88 [%] del ion ferroso se encuentra como $FeCl^+$, mientras que el 12 [%] restante lo hace como Fe^{+2} . El 68 [%] del ion férrico se encuentra como $FeCl_2^+$, el 29 [%] se encuentra como $FeCl_3(aq)$ y sólo el 3 [%] lo hace como $FeCl^{+2}$. En consecuencia, el ion ferroso que se obtiene como producto en la reacción de cementación y que participa posteriormente en la reacción de cloración, lo hace mayoritariamente como complejo monoclorurado de hierro (II). Por lo tanto, la reacción de cementación queda representada por la Ecuación (4-1).



Por otra parte, un 46 [%] del cloro total se encuentra asociado a complejos. De esta cantidad, un 86 [%] se encuentra formando $FeCl^+$, 6 [%] forma $CuCl^+$, 5 [%] forma $FeCl_2^+$, 3 [%] forma $FeCl_3(aq)$ y solo el 0,1 [%] forma $FeCl^{+2}$. Por lo tanto, la distribución de cloro indica que la especie más estable es el complejo monoclorurado de hierro (II).

III. Solución Férrica

La Figura 4-12 muestra la especiación realizada para la Solución Férrica aplicando el modelo correctivo de **Davies**. Cabe destacar, que sólo se obtuvieron resultados hasta pH 2,5, dado que el software no convergió a una solución para un pH superior.

El punto (i) corresponde a la concentración de los compuestos de cobre (II): $Cu(OH)^+$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^-$ y $Cu_2(OH)_2^{+2}$.

El punto (ii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (II): $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2(aq)$, $Fe(OH)_3^-$ y $Fe(OH)_4^{-2}$.

El punto (iii) corresponde a la concentración de los compuestos de hierro (III): Fe^{+3} , $Fe(OH)^{+2}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3(aq)$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe_2(OH)_2^{+4}$ y $Fe_3(OH)_4^{+5}$.

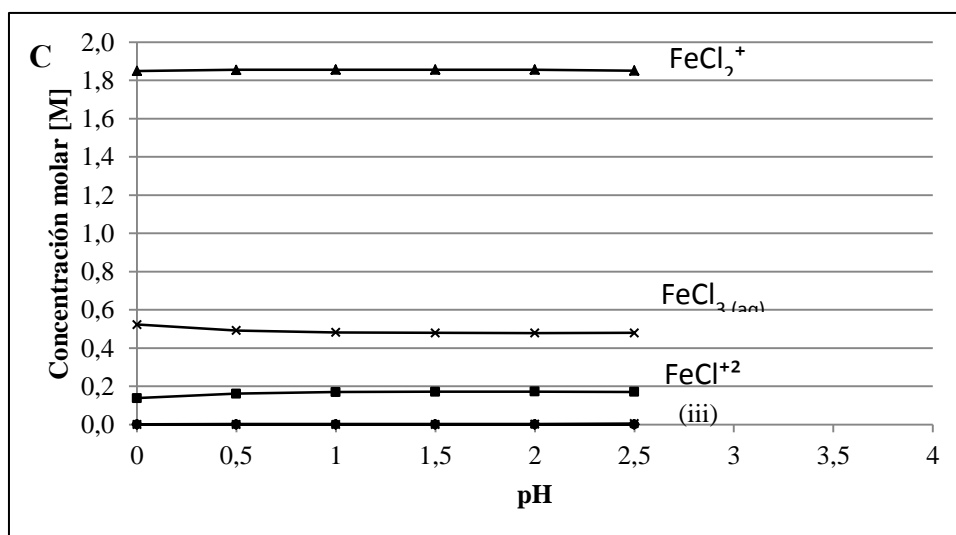
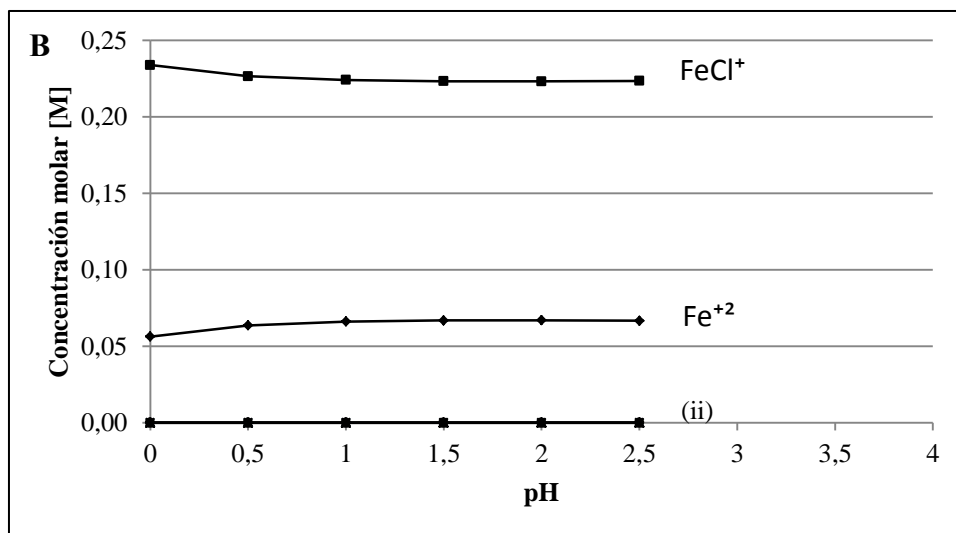
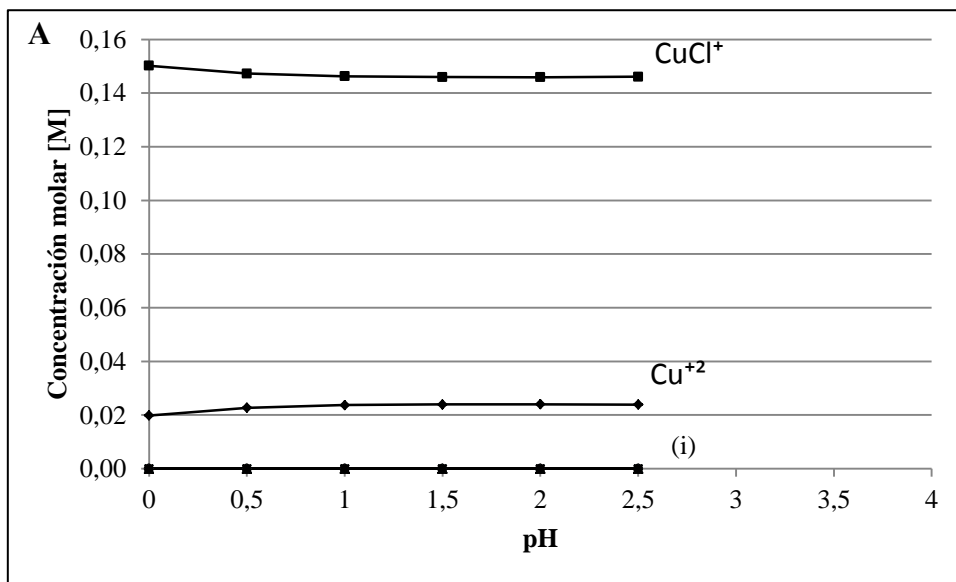
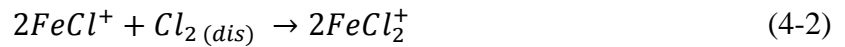


Figura 4-12. Concentraciones corregidas (Davies) de: A) compuestos de cobre (II), B) compuestos de hierro (II) y C) compuestos de hierro (III); en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio.

En la solución férrica existe predominancia de las especies monocloruradas para el caso de ion cúprico e ion ferroso y de la especie diclorurada para el caso del ion férrico. La fuerza iónica calculada fue de alrededor de 3,1 [M]. También se observa que existen leves variaciones en torno a pH 0, en donde se observa una disminución de las especies monocloruradas de ion cúprico e ion ferroso y un incremento de la concentración de la especie diclorurada de ion férrico.

En el rango de pH de estudio, el 86 [%] del cobre total se presenta como $CuCl^+$, mientras que el 14 [%] restante lo hace como Cu^{+2} . El 77 [%] del ion ferroso se encuentra como $FeCl^+$, mientras que el 23 [%] restante lo hace como Fe^{+2} . El 74 [%] del ion férrico se encuentra como $FeCl_2^+$, el 19 [%] se encuentra como $FeCl_3(aq)$ y sólo el 7 [%] lo hace como $FeCl^{+2}$. En consecuencia, el ion férrico que se obtiene como producto en la reacción de cloración y que participa posteriormente en la etapa de Lixiviación, lo hace mayoritariamente como complejo diclorurado de hierro (III). Por lo tanto, la reacción de cloración queda representada por la Ecuación (4-1).



Por otra parte, un 68 [%] del cloro total se encuentra asociado a complejos. De esta cantidad, un 4 [%] se encuentra formando $FeCl^+$, 3 [%] forma $CuCl^+$, 65 [%] forma $FeCl_2^+$, 25 [%] forma $FeCl_3(aq)$ y un 3 [%] forma $FeCl^{+2}$. Por lo tanto, la distribución de cloro indica que la especie más estable es el complejo diclorurado de hierro (III).

La presencia de especies cloruradas genera una diferencia en el valor del potencial de celda con respecto al valor teórico calculado para la Ecuación (2-27). En la sección 4.3.1 de este trabajo se presentan los valores del potencial para todas las posibles reacciones de oxidación de ion ferroso a ion férrico, incluyendo al par $FeCl^+/FeCl_2^+$, que representa la reacción de oxidación más probable y su relación con el potencial de corte medido en planta (540 [mV]). No obstante, no se debe perder de vista modelo de Davies posee un rango de validez acotado ($I < 0,5 M$), por lo que se propone, como trabajo futuro, la aplicación de un modelo más robusto que permita corroborar las ideas expuestas en este trabajo.

4.2 Trabajo experimental: Cementación de cobre

La Tabla 4-4 muestra los resultados de área específica y densidad para cada tipo de material utilizado en pruebas de cementación.

Tabla 4-4. Resultados de área específica y densidad para cada tipo de material en estudio: (A) Láminas de hierro, (B) Tiras delgadas de hierro, (C) Alambres rígidos de hierro y (D) Chips de bolas de acero.

Material	Área específica [$\frac{cm^2}{g}$]	Densidad [$\frac{g}{cm^3}$]
A	3,97	6,343
B	2,59	6,760
C	0,89	7,173
D	1,00	8,099

Se observa que la densidad de los materiales A, B y C es menor que la densidad del hierro $7,874 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$, por ende, se deduce que el material A se encuentra más oxidado que el material B y este, a su vez, se encuentra más oxidado que el material C. Por su parte, el material D corresponde a una aleación de hierro de bolas de Molienda que presenta una densidad mayor que la densidad del hierro [52].

La muestra de solución rica (solución inicial) tiene una concentración de cobre inicial (γ_i^l) de $39,8 \left[\frac{g}{L} \right]$. El potencial de la solución rica es de $479,5 [mV]$, mientras que el pH posee un valor negativo⁵. Dichas mediciones fueron realizadas a una temperatura de $25^\circ C$.

La Tabla 4-5 muestra los resultados del análisis de microscopía electrónica realizado a cada uno de los materiales. A nivel superficial, existe una presencia importante de impurezas en cada uno de los materiales utilizados en este estudio. La presencia de arsénico y plomo es predominante en los materiales C y D, lo cual podría ser la causa de la mayor densidad de estos materiales con respecto a los otros.

Tabla 4-5. Resultados de análisis de microscopía electrónica para cada tipo de material utilizado en este estudio.

Elementos	Masa (%)			
	A	B	C	D
Cobre	12,44	10,32	37,90	28,59
Azufre	0,10	0,03	0,60	0,41
Arsénico	1,72	5,74	41,28	69,30
Plomo	10,05	15,72	10,22	0,84
Plata	4,46	5,28	2,96	0,12
Oro	3,67	6,78	2,55	0,14
Hierro	67,55	56,13	4,42	0,45
Oxígeno	0,00	0,00	0,06	0,15

⁵ Debido a que el electrodo utilizado en este trabajo para la medición del pH posee un rango de validez entre 0 y 14, los valores negativos no serán reportados de forma explícita, sino que serán señalados como $pH < 0$.

4.2.1 Experimentos de cinética de cementación

La Figura 4-13 muestra los gráficos correspondientes a los gramos de cobre depositados por unidad de área nominal en los experimentos de cinética para cada material utilizado en este estudio. Esta figura fue confeccionada a partir de los datos originales, mientras que los gráficos de las figuras 4-12, 4-14 y 4-16, fueron realizados con los datos reconciliados según los tres métodos propuestos en la metodología. Además, las figuras 4-11, 413, 415 y 4-17 muestran una comparación entre las eficiencias promedio calculadas para cada material utilizado y cada método de reconciliación. En el Anexo G.2 se pueden encontrar la totalidad de los valores numéricos.

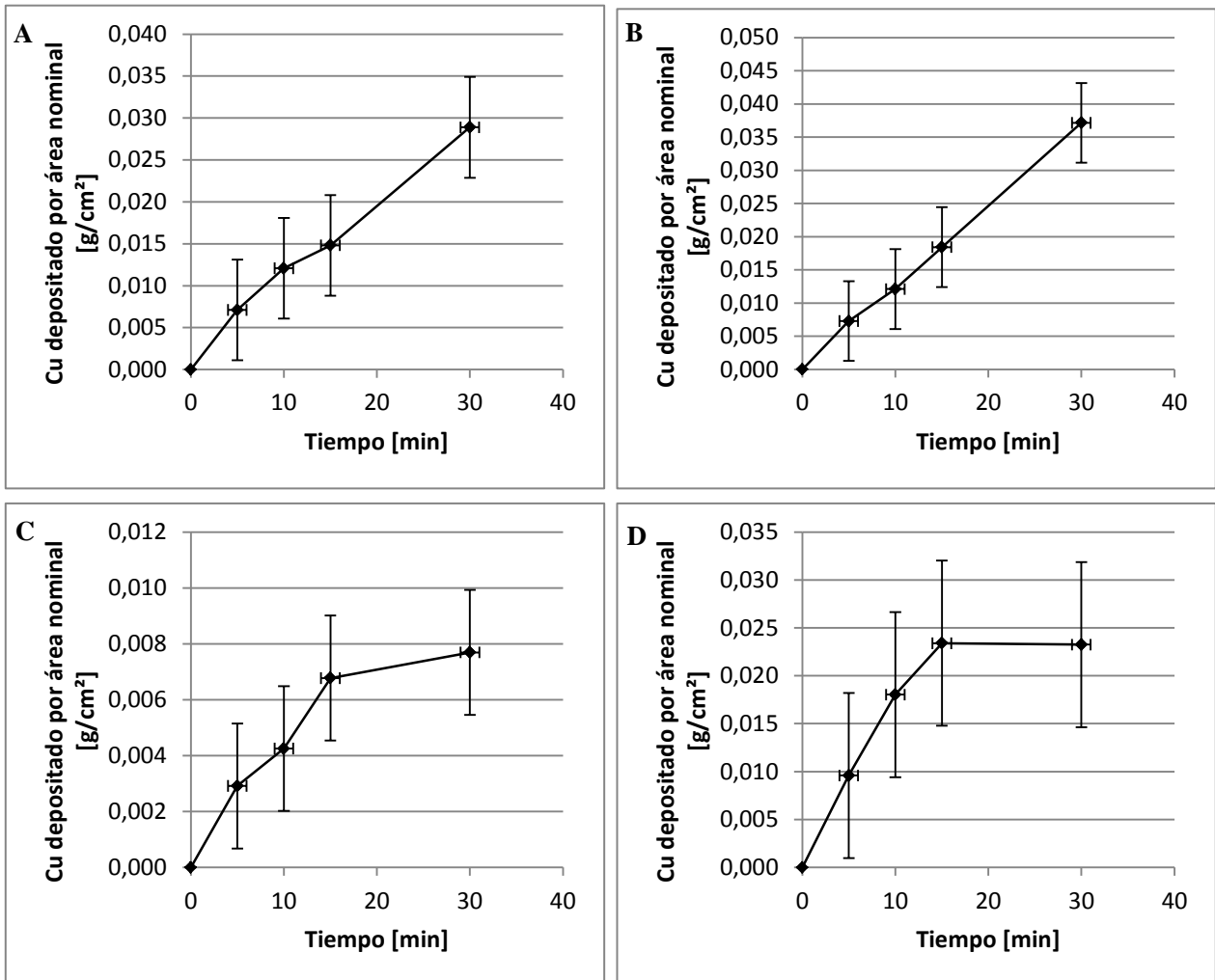


Figura 4-13. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.

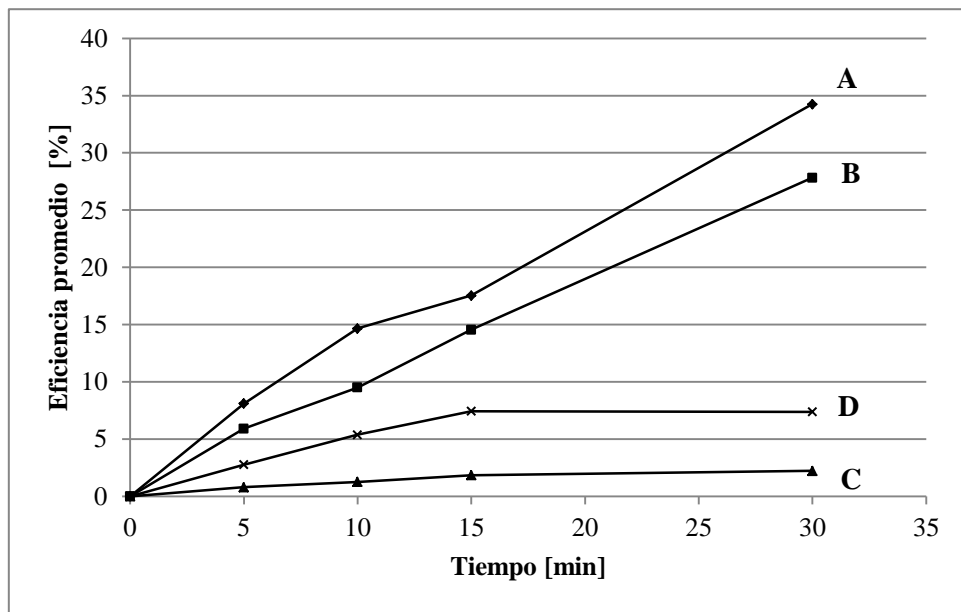


Figura 4-14. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética.

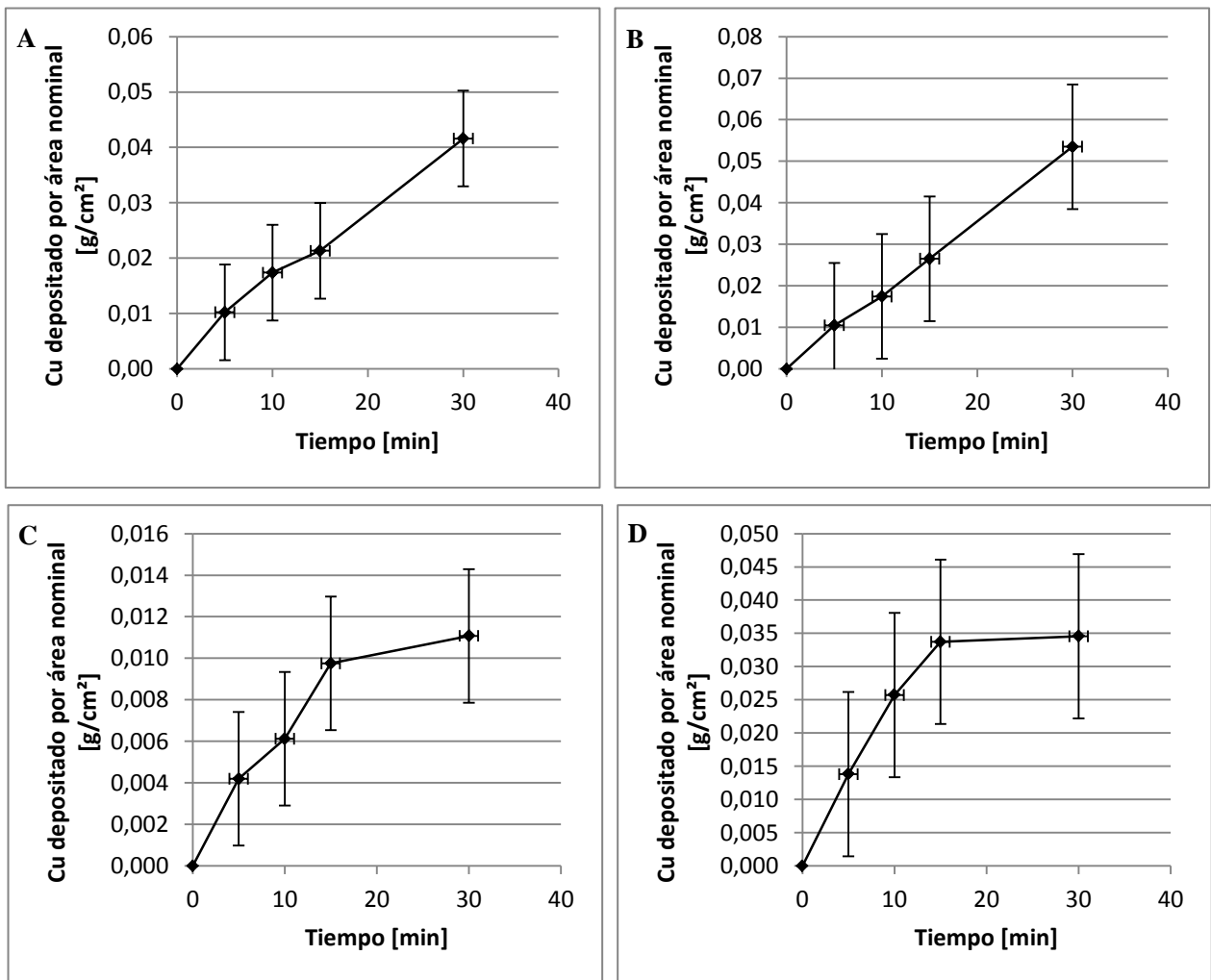


Figura 4-15. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 1). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.

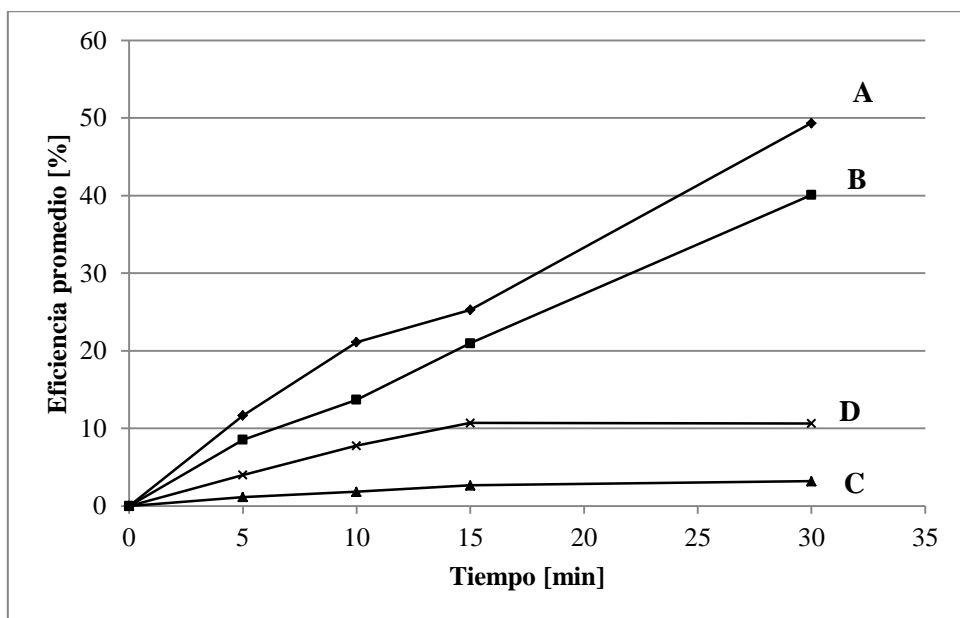


Figura 4-16. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética (método 1).

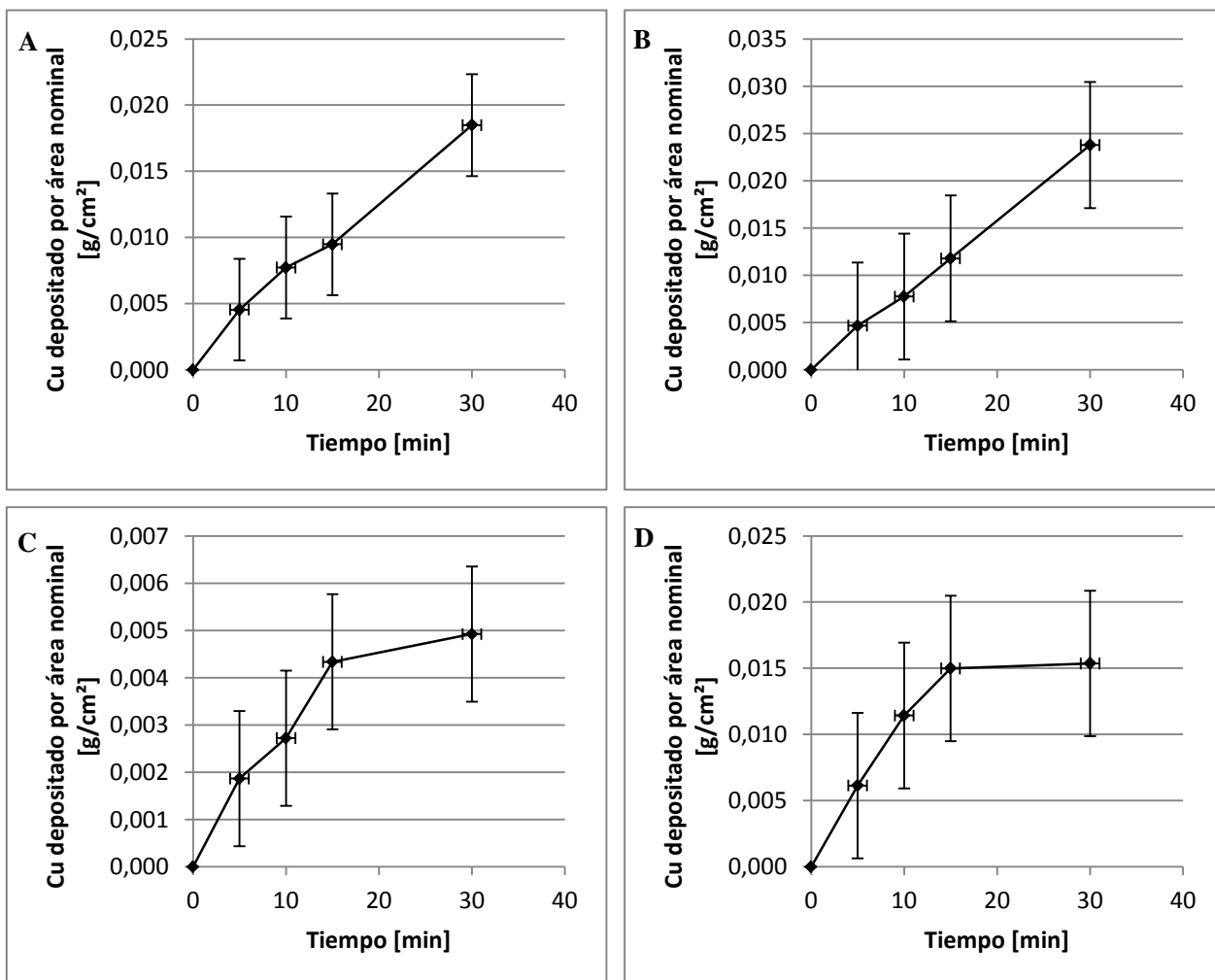


Figura 4-17. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 2). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.

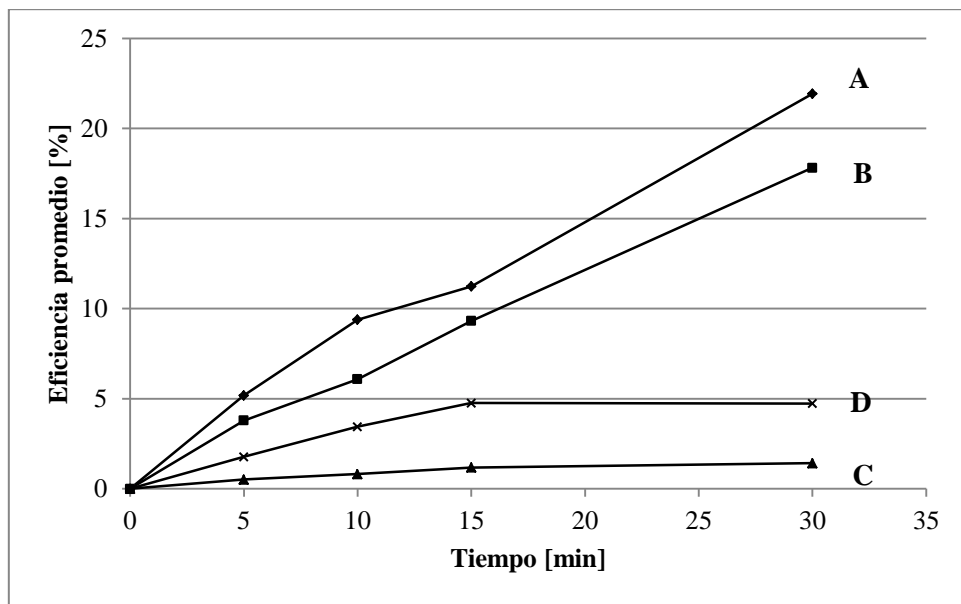


Figura 4-18. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de cinética (método 2).

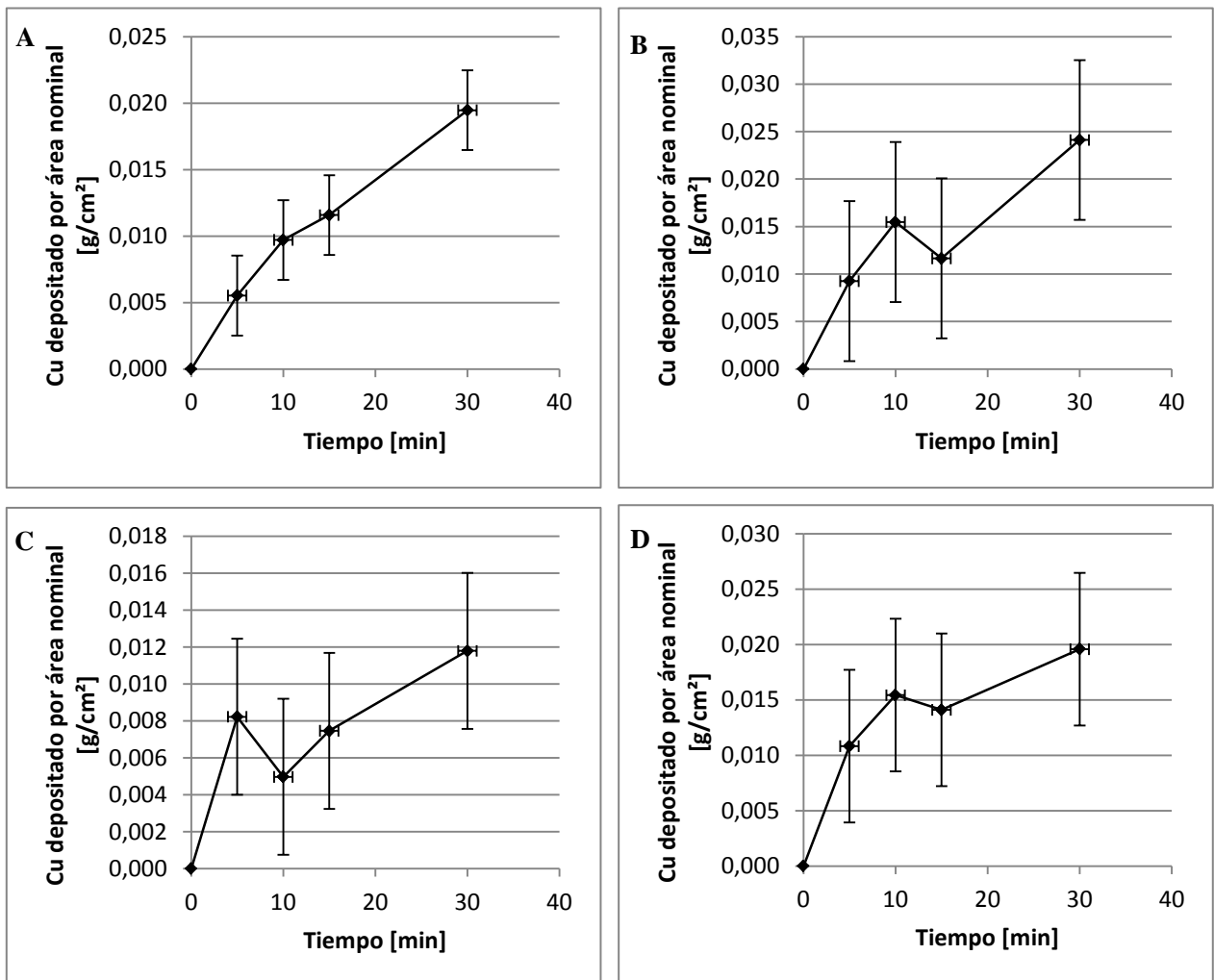


Figura 4-19. Resultados experimentos de cinética de cementación para distintos materiales cementantes (A, B, C y D) con datos reconciliados (método 3). Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente, utilizando aproximadamente 3 [g] de cada material.

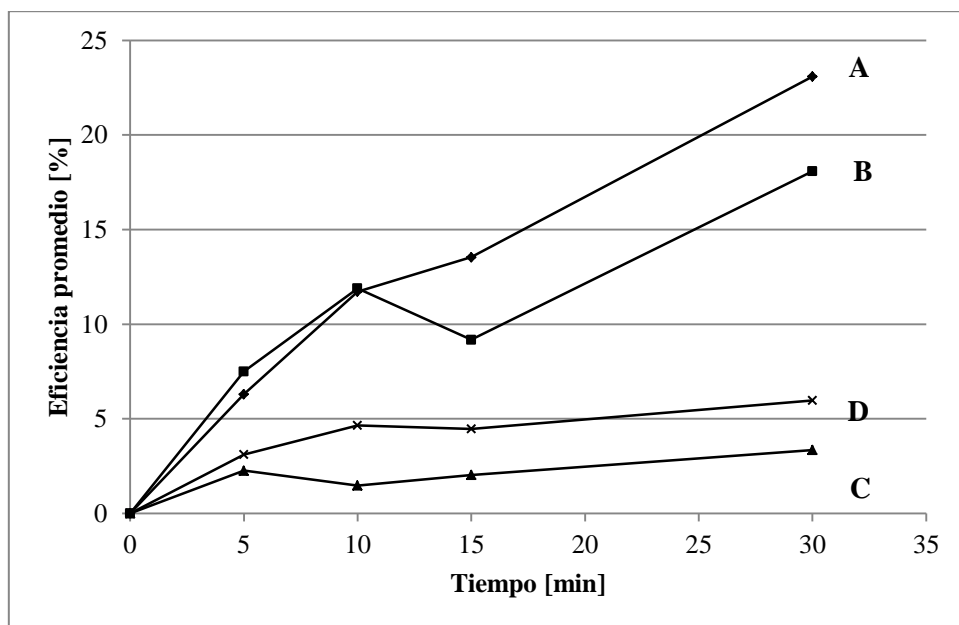


Figura 4-20. Comparación de eficiencias promedio para cada material utilizando los datos de los experimentos de prueba (método 3).

Existe deposición de cobre en todos los materiales en estudio. Los métodos de reconciliación de datos muestran resultados distintos entre sí. El primer método utilizado, que corresponde a la minimización de la diferencia entre la masa de cobre inicial y final, señala que los gramos de cobre depositados por unidad de área son mayores a los datos originales en todos los puntos, mientras que en el segundo método, que corresponde a la minimización de la diferencia entre la razón de masas y la razón de leyes, los gramos de cobre depositados por unidad de área son menores a los datos originales en todos los puntos. Por su parte, el tercer método de reconciliación, que corresponde a la minimización de la suma de errores cuadráticos ponderados, no muestra un patrón de cambio específico y difieren bastante de los datos originales. En particular, en la Figura 4-19 se observa que para los materiales B, C y D hay puntos que se escapan de la tendencia observada en los datos originales y en los otros métodos de reconciliación.

El primer método de reconciliación es una resta de dos términos en el que las variables a reconciliar se encuentran en el sustraendo. Este método minimiza las pérdidas de masa de cobre. Es por esto que, luego de la reconciliación, las variables alcanzan sus valores máximos permitidos por las restricciones. Cabe destacar que este método se aplica a una función objetivo que representa las pérdidas de masa de metal de interés y las afecta solo desde un punto de vista matemático, en otras palabras, no posee un trasfondo fenomenológico. Del mismo modo, la función objetivo del tercer método de reconciliación utiliza ponderadores para el error de cada variable que son independientes entre sí, por lo que tampoco posee un trasfondo fenomenológico. Además, las restricciones de este método imponen que se cumpla, de forma exacta, el balance de masa del proceso, lo cual no suele ocurrir en la realidad. En consecuencia, se infiere que el tercer método de reconciliación no es apropiado para tratar los datos originales de este estudio. En cambio, el segundo método utilizado sí involucra la fenomenología del proceso, ya que la función objetivo en este caso corresponde a la diferencia entre dos fracciones que representan la eficiencia del proceso de cementación, calculada en términos de la masa de cobre depositada y en función de las leyes de cobre en la entrada y salida del proceso, por lo que el método se basa en un balance de masa global. Por ende, es razonable pensar que dichos términos deberían ser equivalentes o, al menos, poseer una diferencia mínima entre ellos. Adicionalmente, la teoría de

reconciliación de datos señala que la fenomenología de los procesos debe estar involucrada en el método utilizado, para evitar que las variables sean reconciliadas por azar [47]. De acuerdo a este análisis, el método de reconciliación que otorga una mayor credibilidad corresponde al segundo, es decir, a la minimización de la diferencia entre la eficiencia calculada con razón de masas $(\frac{m_f^s}{m_i})$ y la eficiencia calculada con las leyes de entrada y salida $(\frac{(v_i^l - v_f^l)}{(v_f^s - v_f^l)})$.

Los resultados de cinética de cementación obtenidos con los materiales A y B indican que estos materiales permiten una cementación de una mayor masa de cobre por unidad de superficie con respecto a los otros materiales, lo que concuerda con el alto contenido de hierro que poseen. Además, la cinética de estos materiales presenta un comportamiento cuasi-lineal. En otras palabras, mantienen su actividad luego de los 30 [min] de reacción. En consecuencia, la cementación de cobre en estos materiales no depende en gran medida de la concentración del metal en solución y, por lo tanto, el proceso podría ser implementado con concentraciones menores de cobre [52].

El material que otorga los mejores resultados, en términos de gramos de cobre depositados por unidad de área en el tiempo final, corresponde al material B, seguido por los materiales A, D y C. Sin embargo, los mejores resultados desde un punto de vista de eficiencia de Cementación, se obtienen con el material A, seguido por los materiales B, D y C. Esta diferencia se debe a que el primer análisis señala qué tan bien se aprovecha la superficie del material en el proceso de Cementación, mientras que el segundo análisis está referido a la masa de cobre total depositada en relación a la masa inicial. De esta forma, se puede concluir que el material A es más eficiente en el sentido en que permite la deposición de una mayor cantidad de masa de cobre con respecto a una cierta masa inicial, mientras que B es más eficiente en cuanto a la utilización de su superficie durante el proceso. Es importante notar que el orden de utilidad de los materiales, según su eficiencia, coincide con el orden de las áreas específicas, es decir, un material con una mayor área específica, será más eficiente que un material con un área menor. Así, se puede concluir que existe relación directa entre el área específica de un material y la eficiencia del proceso.

Por otro lado, se debe notar que, aparentemente, los materiales C y D muestran una saturación en el período de estudio, ya que entre 15 y 30 [min] no se observan grandes diferencias en la masa de cobre depositada por unidad de área, ni tampoco en la eficiencia del proceso. Esto es de suma relevancia, ya que indicaría que aun existiendo cobre en solución ya no hay más área expuesta para que el cobre pueda cementar. Por lo tanto, la utilidad de estos materiales para cementar cobre dependerá fuertemente de la limpieza mecánica de la superficie para generar superficie de hierro expuesta.

El valor del potencial de la solución rica disminuye desde 480 [mV] hasta un valor aproximado de 440 [mV] a los 30 [min] de reacción. En la Figura 4-21, se muestra un diagrama de Pourbaix simplificado con las especies en solución relevantes en la reacción de Cementación, en el que se observa que el potencial medido está mayormente gobernado por el par Fe^{+2}/Fe^{+3} .

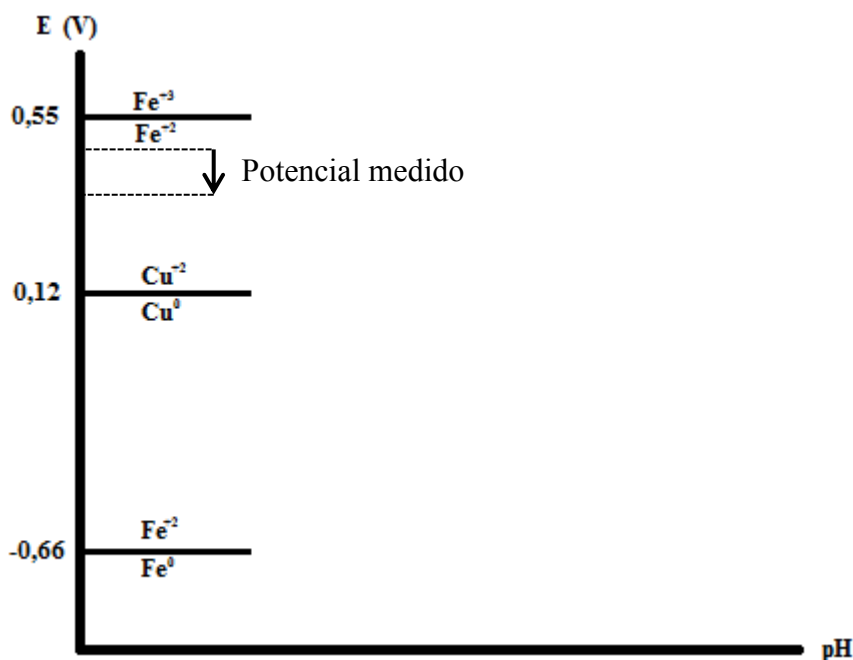


Figura 4-21. Diagrama de Pourbaix simplificado para el proceso de Cementación de cobre.

Para poder realizar una comparación de la velocidad inicial de cementación se calculó la pendiente de cada curva entre el punto 0 y 15 [min] para cada tipo de material y cada tipo de método de reconciliación utilizado. En la Tabla 4-6 se muestran los resultados obtenidos al realizar este procedimiento.

Tabla 4-6. Velocidades iniciales de Cementación de cada material para cada método de reconciliación utilizado.

Material \ Método	Datos Originales	Método 1	Método 2	Método 3
	$\left[\frac{g}{cm^2 \cdot min}\right]$	$\left[\frac{g}{cm^2 \cdot min}\right]$	$\left[\frac{g}{cm^2 \cdot min}\right]$	$\left[\frac{g}{cm^2 \cdot min}\right]$
A	9,88E-04	1,42E-03	6,32E-04	7,72E-04
B	1,23E-03	1,77E-03	7,86E-04	7,77E-04
C	4,52E-04	6,50E-04	2,89E-04	4,97E-04
D	1,56E-03	2,25E-03	9,99E-04	9,40E-04

Se puede observar que el material que permite una mayor velocidad inicial del proceso corresponde al material D, seguido por B, A y C. Esto puede estar altamente influenciado por el hecho de que la superficie del material D se encontraba mucho más limpia que la superficie de los materiales A, B y C, debido a que estos últimos poseían zonas más oxidadas, mientras que el material D fue fraccionado mediante el uso de una sierra de diamante, que genera zonas altamente lisas y limpias. Lo anterior, permite suponer que el encuentro entre los átomos de cobre y los átomos de hierro del material se ve mucho más favorecido en este caso y, por ende, la velocidad inicial del proceso también es superior. Es importante notar que, nuevamente, el material C es el que presenta los resultados menos favorables.

Para determinar si el depósito de cobre es de tipo monocapa o multicapa se procedió a calcular la cantidad de átomos de cobre depositados por nanómetro cuadrado en el tiempo final de la cinética (30 [min]) para cada tipo de material y cada tipo de método de reconciliación utilizado. En la Tabla 4-7 se muestran los resultados obtenidos al realizar este procedimiento.

Tabla 4-7. Átomos de cobre depositados por nanómetro cuadrado de cada material para cada método de reconciliación utilizado.

Método \ Material	Datos Originales $\left[\frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}\right]$	Método 1 $\left[\frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}\right]$	Método 2 $\left[\frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}\right]$	Método 3 $\left[\frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}\right]$
A	2,74E+06	3,94E+06	1,75E+06	1,84E+06
B	3,52E+06	5,07E+06	2,25E+06	2,28E+06
C	7,29E+05	1,05E+06	4,66E+05	1,12E+06
D	2,20E+06	3,27E+06	1,46E+06	1,85E+06

Se estimó que en 1 $[\text{nm}^2]$ hay espacio para 16 átomos de cobre⁶, por lo tanto, en todos los casos se obtuvo un depósito de cobre de tipo multicapa. Lo anterior concuerda con lo observado en la literatura en donde el sólido se transforma en un material poroso producto del cobre depositado en la superficie de manera no homogénea [12]. La cantidad de capas atómicas de cobre es del orden de 10^5 para los materiales A, B y D, y del orden de 10^4 para el material C.

Preliminarmente, el beneficio generado debido a cambios en el material cementante, suponiendo como condición base que se realizan un total de 7 ciclos de Cementación y utilizando un volumen de alimentación de 5 $[\text{m}^3]$ y una concentración de 40 $\left[\frac{\text{g}}{\text{L}}\right]$ en la solución rica, permite procesar un total de 1.400 $[\text{kg Cu}]$. Asumiendo que no existe presencia considerable de ion férrico en la solución rica se puede estimar que la cantidad de material cementante corresponde a 1.228 $[\text{kg Fe}]$. Si todo el material cementante fuera únicamente del tipo C en el caso base y se decide como práctica operacional sólo utilizar materiales A o B, habría un incremento en la eficiencia del proceso de alrededor de un 20%. Por lo tanto, si se cambia el material cementante, pero se mantienen las demás condiciones operacionales, es posible obtener un incremento de 280 $[\text{kg Cu}]$. Además, se puede afirmar que esto estaría acompañado de una generación equivalente de 246 $[\text{kg Fe}^{+2}]$ adicionales con respecto al caso inicial. Si se supone una eficiencia del 90% en Cloración, se producen 221 $[\text{kg Fe}^{+3}]$ adicionales. Así, utilizando los precios de referencia proporcionados por la empresa se puede calcular un incremento preliminar en las utilidades en función de la venta de cemento de cobre⁷ y el ahorro en la compra de cloruro férrico, tal como se muestra en el cálculo a continuación.

$$Utilidades = 280 \left[\frac{\text{kg Cu}}{\text{día}}\right] \cdot 0,8 \cdot 6,33 \left[\frac{\text{US\$}}{\text{kg}}\right] + 221 \left[\frac{\text{kg FeCl}_3}{\text{día}}\right] \cdot 0,61 \left[\frac{\text{US\$}}{\text{kg}}\right]$$

$$Utilidades = 1.553 \left[\frac{\text{US\$}}{\text{día}}\right]$$

⁶ En esta estimación se ha considerado un valor de 0,128 $[\text{nm}]$ para el radio atómico del cobre, por lo que, alineados perfectamente uno tras otro, hacen un total 4 átomos aproximadamente.

⁷ En el precio de venta del cobre de cobre en el cemento se ha considerado el precio proyectado por COCHILCO para el año 2015 el cual corresponde a US\$ 2,85 la libra, equivalente a US\$ 6,33 el kilogramo. Se ha multiplicado por un factor 0,8 debido a un castigo asociado a la presencia de impurezas y los costos de maquila (tratamiento).

4.2.2 Modelo de cinética de reacción

El modelo cinético propuesto para la reacción de Cementación queda descrito por la Ecuación (4-3).

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot 0,08 \cdot C \left(\frac{S}{V}\right)^\beta \quad (4-3)$$

Donde los valores de k , S y β dependen del tipo de material utilizado y se resumen en la Tabla 4-8.

Tabla 4-8. Valor de los parámetros k , S y β , para el modelo cinético de Cementación para cada tipo de material utilizado.

Material	k	S	β
A	0,7435	1,0727	0,9497
B	0,7900	0,8471	0,8440
C	0,5161	1,7784	1,4197
D	0,5978	1,9168	1,3517

Los valores del parámetro k coinciden con lo esperado, ya que para un mismo tiempo el material que permite una mayor cementación de cobre por unidad de superficie corresponde al material B, seguido por los materiales A, D y C.

Además, se puede afirmar que el proceso está controlado por la reacción química, ya que el coeficiente de difusión del ion cúprico en solución acuosa es del orden de $10^{-9} \left[\frac{m^2}{s}\right]$ [55]y, considerando que la razón $\left(\frac{S}{V}\right)$ es del orden de 10^{-2} , que $\beta \approx 1$ y k es del orden de 10^{-1} , se obtiene que el espesor de la capa límite donde el proceso difusivo actúa (δ) debiera ser del orden de 100 [Å] lo cual es un valor muy pequeño.

4.3 Modelamiento y análisis del potencial de celda del proceso de Cloración

4.3.1 Análisis del potencial redox

I. Evolución del potencial medido en planta

En la Figura 4-22 se muestran los valores del potencial medido por la empresa para un ciclo de cloración cualquiera. En ella se puede apreciar que el potencial óxido-reducción (ORP) crece de forma lineal llegando a un valor de aproximadamente 540 [mV] correspondiente al potencial de corte fijado por la empresa y el que se alcanza en aproximadamente 50 [min].

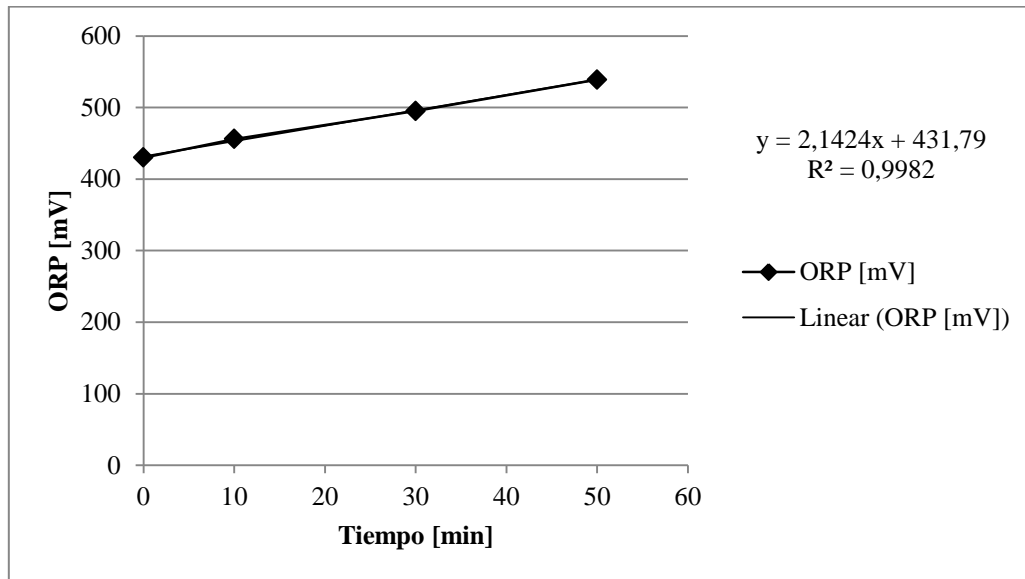


Figura 4-22. Evolución del potencial durante un ciclo de Cloración.

Utilizando, como referencia, las concentraciones promedio de ion ferroso e ion férrico del mes de junio se procedió a calcular el valor del potencial teórico inicial a partir de la ecuación de Nernst para compararlo con lo observado en la Figura 4-22. Los valores utilizados para el cálculo se encuentran en la Tabla 4-9 y se consideró una temperatura de 40 °C.

Tabla 4-9. Concentraciones promedio de ion ferroso e ion férrico para el mes de junio.

$[Fe^{+3}]$ en Sol. Ferrosa $\left[\frac{g}{L}\right]$	$[Fe^{+2}]$ en Sol. Ferrosa $\left[\frac{g}{L}\right]$	$[Fe^{+3}]$ en Sol. Férrica $\left[\frac{g}{L}\right]$	$[Fe^{+2}]$ en Sol. Férrica $\left[\frac{g}{L}\right]$
5,9	167,2	143,2	19,8

Al observar la Tabla 4-9, es posible notar que el balance de masa para el hierro total no se cumple a la entrada y salida del proceso de cloración (existe una diferencia de 10 $\left[\frac{g}{L}\right]$, que corresponde a un 6 [%] del total, aproximadamente). Lo anterior se debe probablemente a que se está trabajando con concentraciones promedio. Debido a lo anterior, se procedió a recalculer las concentraciones de salida utilizando la eficiencia promedio del mes (88%). Las concentraciones recalculadas, se muestran en la Tabla 4-10. En esta oportunidad se consideró que la

concentración inicial de ion férrico es nula, para facilitar los cálculos. Con estos nuevos valores el potencial a 40°C es de 0,821 [V] y, restando los 0,2 [V] del electrodo de referencia, se obtiene un valor final de 0,621 [V]. Este valor es más alto que el valor del potencial de corte (0,54 [V]).

Tabla 4-10. Concentraciones promedio recalculadas de ion ferroso e ion férrico a la salida del proceso de cloración.

$[Fe^{+2}]$ en Sol. Ferrosa $\left[\frac{g}{L}\right]$	<i>Eficiencia</i> [%]	$[Fe^{+3}]$ en Sol. Férrica $\left[\frac{g}{L}\right]$	$[Fe^{+2}]$ en Sol. Férrica $\left[\frac{g}{L}\right]$
167,2	88	147,1	20,1

II. Influencia de complejos clorurados en el potencial redox

Para analizar la diferencia entre el valor del potencial teórico y el valor del potencial de corte medido en la empresa, se recalculó el potencial de salida considerando la formación de complejos iónicos clorurados, utilizando la información proporcionada por el software *Chem EQL* (concentraciones a pH 2). Cabe destacar que la información de las constantes de equilibrio y potenciales estándar se encuentra disponible en la literatura [53]. También es importante mencionar que el signo de los potenciales calculados en esta etapa está referido a las reacciones de oxidación. La Tabla 4-11 muestra el valor del potencial estándar (E°) y el valor del potencial calculado con las concentraciones de la solución férrica (E) para diferentes reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) a 40 [°C]. Los cálculos se encuentran disponibles en el Anexo E.

Tabla 4-11. Valores del potencial estándar (E°) y calculado con las concentraciones de la solución férrica (E) para diferentes reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III) a 40 [°C].

Estado inicial	Estado final	E° (SHE) [V]	E [V]
Fe^{+2}	Fe^{+3}	-0,770	-0,673
Fe^{+2}	$FeCl^{+2}$	-0,733	-0,761
Fe^{+2}	$FeCl_2^+$	-0,644	-0,742
$FeCl^+$	Fe^{+3}	-0,749	-0,617
$FeCl^+$	$FeCl^{+2}$	-0,712	-0,704
$FeCl^+$	$FeCl_2^+$	-0,623	-0,685
$FeCl_2$	Fe^{+3}	-0,751	-0,654
$FeCl_2$	$FeCl^{+2}$	-0,714	-0,742
$FeCl_2$	$FeCl_2^+$	-0,625	-0,723

Los resultados anteriores indican que, desde un punto de vista teórico, la presencia de complejos clorurados de hierro (II) y hierro (III) afecta el valor del potencial estándar típico del par Fe^{+2}/Fe^{+3} (0,77 [V]). Se puede observar que en todos los casos de estudio el valor del potencial estándar de cualquier par de oxidación es menor que el valor del potencial de oxidación de ion ferroso a ion férrico. En particular, para el par $FeCl^+/FeCl_2^+$ se obtuvo un valor de -0,685 [V] para el potencial de oxidación, utilizando las concentraciones proporcionadas por el software *Chem EQL*. Cabe destacar, que este par está formado por las especies predominantes según lo observado en la especiación realizada con el programa y el ajuste de concentraciones según el modelo de Davies. Al valor anterior se le debe restar 0,2 [V] debido al electrodo de referencia, por lo que el valor del potencial medido sería de -0,485 [V]. Por su parte, no es posible calcular el potencial de la semireacción de reducción debido a que se desconoce con exactitud la concentración de Cl_2 . Sin embargo, si se utiliza, como aproximación, el potencial estándar del

par $Cl_2 / 2Cl^-$ (+1,36 [V]) considerando la corrección por el electrodo de referencia, se obtiene un valor de potencial de celda de 675 [mV], el que es superior al valor del potencial de corte utilizado en la empresa (0,54 [V]), pero como la concentración de cloro en solución disminuye con respecto al cloruro, la razón $\frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$ es negativa y, por lo tanto, disminuye el valor del potencial de celda calculado acercándose al valor real medido en planta. Lo anterior también concuerda con la teoría, debido a la rápida hidrólisis del cloro [29].

III. Medición experimental del potencial de oxidación del par Fe^{+2}/Fe^{+3}

A continuación se presentan los resultados de los experimentos para medir empíricamente el valor del potencial estándar teórico del par Fe^{+2}/Fe^{+3} y estudiar el efecto del cambio en la razón de concentraciones $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$. La Figura 4-23 muestra los valores de potencial medido a temperatura ambiente. El valor del potencial obtenido a una razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = +\infty$ fue de 683 [mV], sin embargo, en el gráfico de la Figura 4-23 no es posible mostrar este resultado. La totalidad de resultados numéricos y las condiciones experimentales utilizadas se encuentran detalladas en el Anexo F.

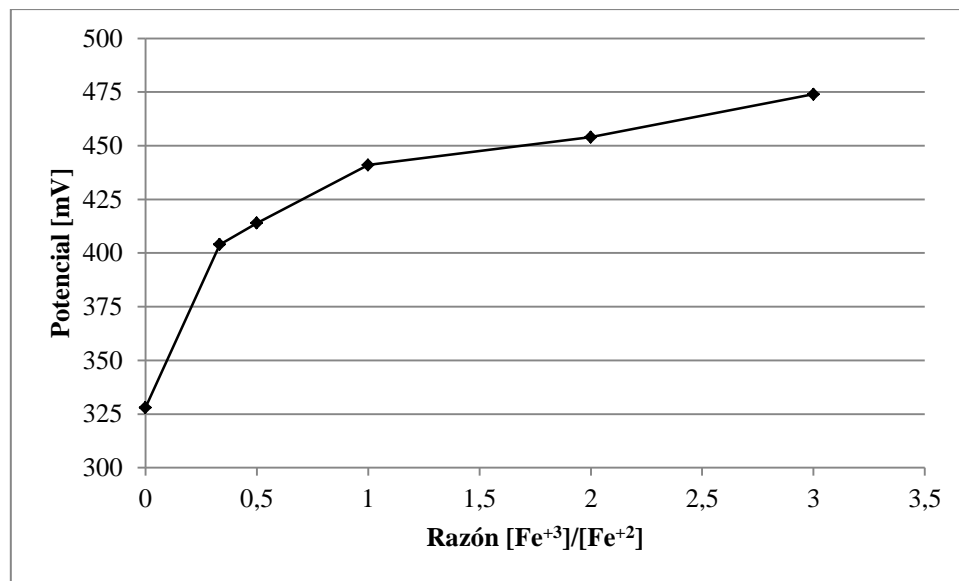


Figura 4-23. Efecto de la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en el valor del potencial del par Fe^{+2}/Fe^{+3} . Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de cloruro de plata como referencia.

En el gráfico de la Figura 4-23 se puede observar que cuando la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ es igual a 1 el valor del potencial medido es de alrededor de 440 [mV] y, considerando que el electrodo utilizado era de cloruro de plata, el valor del potencial debería ser de aproximadamente 640 [mV], lo cual difiere del valor teórico (0,77 [V]). Sin embargo, este valor coincide con el valor reportado por otros autores (439 [mV]) [37]. También es importante notar que, para razones mayores a 1, el potencial se incrementa de forma, aparentemente, lineal llegando a un máximo de 683 [mV], cuando la razón alcanza el valor $+\infty$, es decir, cuando todo el ion ferroso se ha oxidado a ion férrico. En cambio, para razones menores a 1, se observa que el potencial disminuye de forma no lineal hasta alcanzar un valor mínimo de aproximadamente 325 [mV], que corresponde al valor

del potencial en ausencia de ion férrico. En términos globales, la forma de la curva se asemeja a la función logaritmo, coincidiendo así con la teoría, ya que el valor del potencial calculado según la ecuación de Nernst depende del logaritmo de esta razón. Estos resultados también permiten afirmar que la selección del potencial de corte en planta debería ser siempre dentro del rango [440 – 683] [mV] y lo más cercano posible a la cota superior, para asegurar una alta eficiencia del proceso. Sin embargo, esto también significaría un mayor tiempo requerido en el proceso. Valores superiores a la cota superior carecen de sentido desde un punto de vista termodinámico, mientras que valores menores a la cota inferior generarían una solución férrica con una mayor concentración de ion ferroso que de ion férrico, lo cual no es deseado para la etapa de Lixiviación. Bajo esta perspectiva, el valor actual utilizado en planta (540 [mV]) es razonable, ya que se encuentra aproximadamente a la mitad de este rango y, según lo observado en el análisis crítico de planta, permite obtener una eficiencia de cloración de 90 [%] en promedio.

La Figura 4-24 muestra los valores de potencial medido a temperatura ambiente frente a un incremento en la concentración de ion cloruro en solución a partir de una solución cuya razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ es igual a 1. La totalidad de resultados numéricos y las condiciones experimentales utilizadas se encuentran detalladas en el Anexo F.

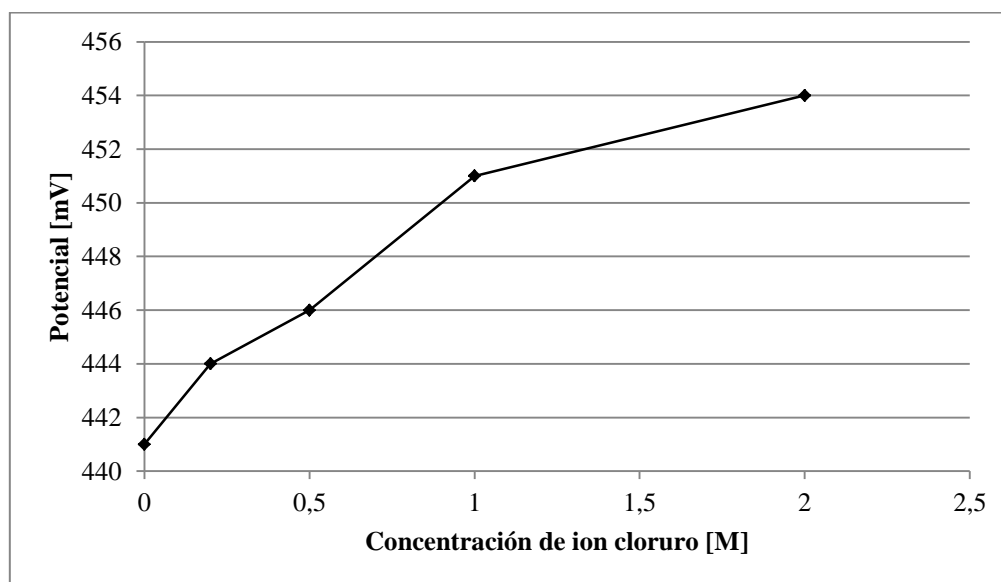


Figura 4-24. Efecto de la concentración de ion cloruro en el valor del potencial del par Fe^{+2}/Fe^{+3} a temperatura ambiente a partir de una solución cuya razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ es igual a 1.

En la Figura 4-24 se puede observar que la concentración de ion cloruro en la solución eleva levemente el valor del potencial. Una diferencia del orden de 10 [mV] se puede observar cuando la concentración de ion cloruro alcanza un valor de 2 [M]. En consecuencia, la presencia de cloruro libre en solución no afecta significativamente el valor del potencial. El leve incremento en el valor del potencial puede asociarse a la presencia de oxígeno disuelto en solución que produce la oxidación de ion ferroso a ion férrico, elevando el valor del potencial de la solución.

4.3.2 Modelo empírico del proceso de Cloración

La Figura 4-25 muestra la curva de desaparición de ion ferroso en el tiempo obtenida a partir de los datos "reales" (datos de planta) para un ciclo de cloración cualquiera. La Figura 4-26, corresponde al modelo obtenido utilizando el ajuste de parámetros realizado con el software *Matlab*. El código utilizado se encuentra disponible en el Anexo G.

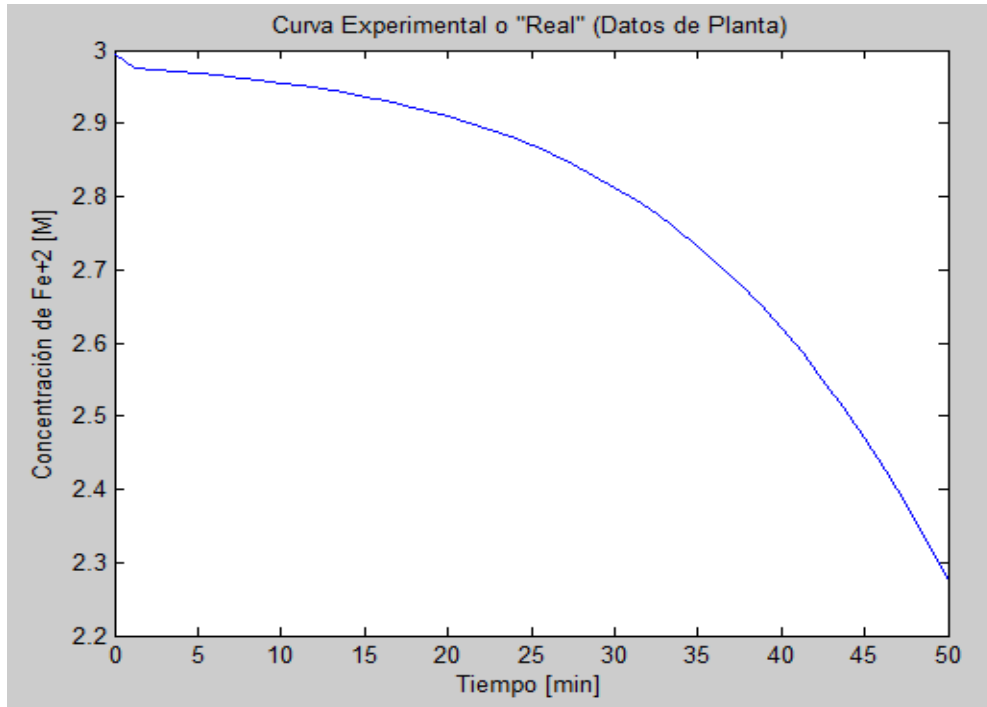


Figura 4-25. Curva de consumo de ion ferroso en el tiempo según datos de planta.

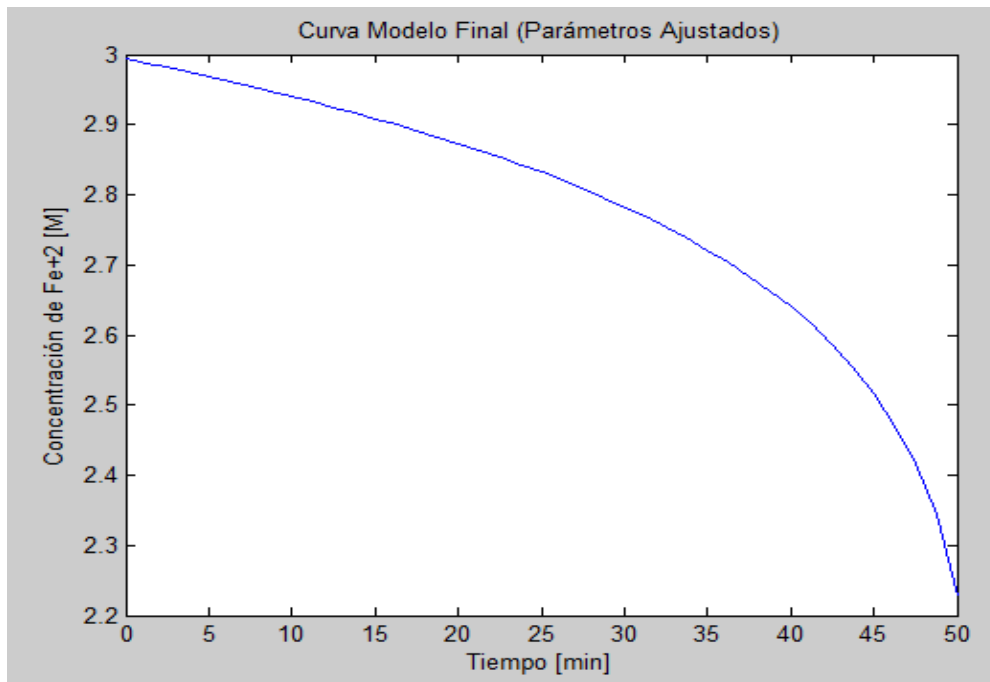


Figura 4-26. Curva del modelo empírico de Cloración obtenido mediante el ajuste de parámetros.

Los valores de los parámetros obtenidos se resumen en la Tabla 4-12.

Tabla 4-12. Resultados obtenidos para los parámetros de estudio luego de realizar el ajuste.

k	n	m
0,136	1,55	-12,47

Con los parámetros obtenidos, que son prácticamente independientes de los valores iniciales (solución inicial), el modelo empírico propuesto para el consumo de ion ferroso se muestra en la Ecuación (4-4). La concentración de cloro gaseoso ha sido reemplazada por la concentración de las especies oxidantes (Ox) que corresponden a la suma entre la concentración de cloro y oxígeno disueltos en solución ($Cl_2 + O_2$). Así, el orden parcial con respecto al agente oxidante incluye un factor correctivo que es función de la concentración de oxígeno ($f(O_2)$). Sin embargo, falta información para poder determinar dicha función. Aun así, el cloro es la especie oxidante predominante, mientras que la contribución del oxígeno es muy baja.

$$\frac{d[Fe^{+2}]}{dt} = -0,136 \cdot [Fe^{+2}]^{1,55} [Ox]^{-12,47+f(O_2)} \quad (4-4)$$

Al observar la forma de las curvas en las Figuras 4-25 y 4-26 se puede afirmar que la curva del modelo explica bien la curva real. De acuerdo a los valores de los parámetros obtenidos, se puede observar que el valor de la constante cinética obtenida mediante el ajuste difiere en 2 órdenes de magnitud al valor propuesto inicialmente (0,008). Este valor inicial fue seleccionado a partir de información bibliográfica en reacciones de oxidación con soluciones percloradas, las que, según los autores, no presentan formación de complejos clorurados [38]. Lo anterior podría ser el motivo por el cual se observa esta diferencia en la magnitud de los resultados. En cuanto al orden parcial del ion ferroso (n) se obtuvo un valor de 1,55, el cual no se aleja demasiado de los resultados de otros autores en estudios de oxidación de ion ferroso con oxígeno, en donde la reacción es de primer orden con respecto al ion ferroso [25, 34]. Sin embargo, para el caso del orden parcial con respecto al cloro (m) se obtuvo un valor negativo y de un orden de magnitud mayor que el orden parcial con respecto al ion ferroso. Esto indicaría que la velocidad de la reacción disminuye cuando la concentración de cloro aumenta. Este resultado no concuerda con lo observado en la realidad, ya que implicaría que cuando la concentración de gas cloro tiende a cero, la velocidad de reacción tiende a infinito, lo cual no tiene sentido, ya que el cloro es el reactivo oxidante de proceso. Además, estudios de oxidación con cloro en forma continua han demostrado que el flujo de gas cloro afecta positivamente a la velocidad de reacción. [54, 55] Sin embargo, esto se puede explicar si se considera la presencia de oxígeno y se agrega el factor correctivo al exponente. Cabe destacar que en este desarrollo se ha considerado que el potencial de celda medido se puede aproximar solo con el potencial de la semireacción de oxidación de ion ferroso a ion férrico y no se toma en cuenta la semireacción de reducción del cloro. De acuerdo a esto, no se puede afirmar que sea posible despejar la concentración de ion ferroso en el tiempo a partir de la ecuación de Nernst para seguir el avance de la reacción, pero sí constituye una aproximación y permite evidenciar la importancia de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la cinética del proceso.

5 INTEGRACIÓN DE PROCESOS

La Figura 5-1 muestra la dispersión de la eficiencia del proceso de Cementación versus la eficiencia del proceso de Lixiviación (los valores de extracción diarios se encuentran disponibles en el Anexo H). Los resultados indican que altas eficiencias de Lixiviación habitualmente generan buenas eficiencias en el proceso de Cementación. También es posible observar eventos en los cuales se obtiene una alta eficiencia de lixiviación pero una baja eficiencia en Cementación (en rojo) y una baja eficiencia de Lixiviación pero una alta eficiencia en Cementación (en azul). Lo anterior se explica con la presencia de ion férrico en la solución de alimentación a lixiviación. Si el contenido de ion férrico es muy alto, se obtiene una alta eficiencia del proceso de Lixiviación, pero una baja eficiencia del proceso de Cementación. En caso contrario, se observa el proceso inverso.

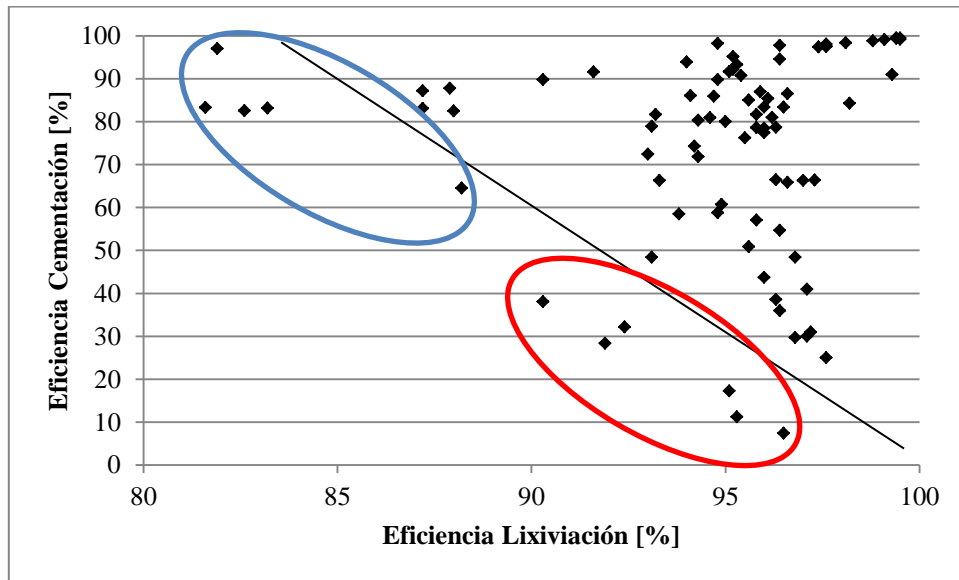


Figura 5-1. Gráfico de dispersión entre la eficiencia del proceso de Cementación y la eficiencia del proceso de Lixiviación para el período de estudio.

La Figura 5-2 muestra la dispersión de la eficiencia del proceso de Cloración versus el proceso de Cementación (los valores de extracción diarios se encuentran disponibles en el Anexo H). Existe una mayor cantidad de puntos que se concentran en altas eficiencias de Cementación y altas eficiencias de Cloración. Además, se observa que la eficiencia de Cloración se encuentra en una banda que es más angosta a media que la eficiencia del proceso de Cementación es más baja. En consecuencia, la eficiencia del proceso de Cloración es independiente de la eficiencia del proceso de Cementación.

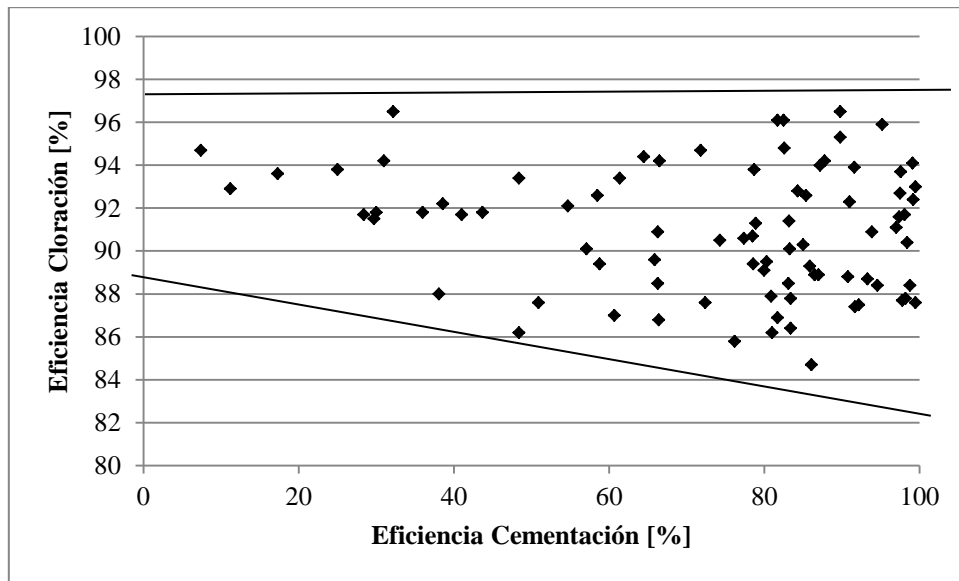


Figura 5-2. Gráfico de dispersión entre la eficiencia del proceso de Cloración y la eficiencia del proceso de Cementación para el período de estudio.

Las Tablas 5-1 y 5-2 muestran los parámetros obtenidos mediante la correlación multivariable entre la eficiencia (η) de los procesos de Cementación y cloración con sus variables de entrada.

Tabla 5-1. Resultados de la correlación multivariable entre la eficiencia del proceso de Cementación y sus variables de entrada.

Ecuación	a	b	c	d	e
$\eta_{cem} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + eM_{Fe^0}$	0,10	-0,70	0,27	-0,46	0,05
$\eta_{cem} \cdot M_{Cu_{in}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + eM_{Fe^0}$	-0,45	0,27	0,42	-0,21	-0,05
$\eta_{cem} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+3}] + d \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} + e \frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}}$	0,66	-0,42	-0,95	0,94	-0,21
$\eta_{cem} \cdot M_{Cu_{in}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+3}] + d \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} + e \frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}}$	-0,02	0,55	-0,58	0,52	-0,04

Tabla 5-2. Resultados de la correlación multivariable entre la eficiencia del proceso de cloración y sus variables de entrada.

Ecuación	a	b	c	d	e
$\eta_{clo} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}]$	0,87	0,04	0,03	-0,02	-
$\eta_{clo} \cdot M_{Fe_{in}^{+2}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}]$	0,45	0,03	0,56	-0,01	-
$\eta_{clo} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + e \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$	0,79	0,06	-0,01	0,35	-0,45
$\eta_{clo} \cdot M_{Fe_{in}^{+2}} = a + b[Cu^{+2}] + c[Fe^{+2}] + d[Fe^{+3}] + e \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$	0,41	0,04	0,54	0,18	-0,23

Luego de analizar el valor-p de cada variable y la calidad de ajuste de los modelos, los mejores modelos para estimar la eficiencia de los procesos de Cementación y Cloración son las Ecuaciones (5-1) y (5-2).

$$\eta_{cem} = 0,66 - 0,95[Fe^{+3}] + 0,94 \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} - 0,21 \frac{M_{Cu_{in}}}{M_{Fe^0}} \quad (5-1)$$

$$\eta_{clo} = 0,79 + 0,06[Cu^{+2}] + 0,35[Fe^{+3}] - 0,45 \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (5-2)$$

Debido a que los procesos de Lixiviación, Cementación y Cloración son fuertemente dependientes de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ es importante poder establecer un rango óptimo de operación que asegure un cierto nivel de eficiencia en los procesos.

Las Tablas 5-3 y 5-4, muestran el rango operacional de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ que permite, utilizando el modelo seleccionado, obtener un rango de eficiencia y la probabilidad de que ambos rangos estén correlacionados.

Tabla 5-3. Rango operacional para la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en la entrada del proceso de Cementación para una eficiencia determinada.

Rango operacional de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada de Cementación	Rango de eficiencia obtenida en Cementación	Probabilidad
[0,00 – 0,14]	[80% – 100%]	41%
[0,00 – 0,34]	[60% – 100%]	77%

Tabla 5-4. Rango operacional para la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en la entrada del proceso de Cloración para una eficiencia determinada.

Rango operacional de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada de Cloración	Rango de eficiencia obtenida en Cloración	Probabilidad
[0,00 – 0,02]	[92,5% – 100%]	44%
[0,00 – 0,08]	[90% – 100%]	86%

Utilizando los valores medios de planta se obtiene que la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada del proceso de Cementación es de 0,21, que está en el rango [0,00 – 0,34] y la eficiencia promedio es de 73%, que se encuentra también en el rango [60% – 100%]. Por su parte, la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada del proceso de cloración es de 0,037, que se encuentra en el rango [0,00 – 0,08] y la eficiencia promedio es de 90% que se encuentra en el límite del rango [90% – 100%]. Esto es un antecedente que verifica la unicidad de la relación entre el rango operacional de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ y la eficiencia de los procesos.

Existe un 77% de probabilidad de que el proceso de Cementación posea una eficiencia superior de 60% o superior y que para ello, la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada del proceso debe mantenerse entre 0 y 0,34. Sin embargo, si se desea obtener una eficiencia superior al 80% se requiere que la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ en la entrada del proceso esté entre 0 y 0,14, lo que tiene un 41% de probabilidad de ocurrencia. Como se esperaba, los procesos se vuelven más restrictivos o a medida que se desea obtener una eficiencia mayor. El análisis para el proceso de Cloración genera idéntico resultado.

Si bien el estudio del proceso de Lixiviación está fuera de los alcances de este trabajo, es posible establecer cuál sería el rango operacional de entrada a Lixiviación para la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ a partir de la correlación de tipo logarítmica observada en la Figura 4-6. Al calcular la función inversa, se

obtiene que la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ de salida de cloración (o entrada a lixiviación) es representada por la Ecuación (5-3).

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]_{out}} = \exp\left(\frac{\eta_{clo} - 75,014}{6,795}\right) \quad (5-3)$$

Así, la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ de salida puede tomar valores entre [0 – 40]. Las implicancias de este rango serán retomadas en el capítulo de Recomendaciones.

Por lo tanto, los rangos de operación recomendados para la entrada de cada uno de los procesos relevantes del circuito de procesamiento de concentrados de molibdeno de Minera Los Pelambres son los que se resumen en la Tabla 5-5. Además, estos rangos son razonables, debido a que, actualmente, poseen alrededor de un 40% de probabilidad de ocurrencia.

Tabla 5-5. Rangos de operación óptimos para la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$ en la entrada de cada uno de los procesos relevantes del circuito de procesamiento de concentrados de molibdeno de Minera Los Pelambres.

Lixiviación(*)	Cementación	Cloración
[13,1 – 39,5]	[0,00 – 0,14]	[0,00 – 0,02]

(*)El rango para Lixiviación se obtiene de aplicar la Ecuación (5-3) al rango operacional recomendado para el proceso de Cloración.

6 CONCLUSIONES

Las conclusiones del trabajo son las siguientes:

- En la Planta de Lixiviación Férrica de Minera Los Pelambres, los rangos operacionales recomendados para la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ que conducen a la implementación de mejoras operacionales, pues logran eficiencias en los procesos de Cementación y Cloración de [80% – 100%] y [92,5% – 100%], respectivamente, son:

Lixiviación	Cementación	Cloración
[13,1 – 39,5]	[0,00 – 0,14]	[0,00 – 0,02]

- Las principales causas en la disminución de la eficiencia de Cementación son la presencia de ion férrico en la solución rica y masa insuficiente de material cementante. Para mitigar este efecto, la razón recomendada entre la masa de cobre y de material cementante es de $0,84 \frac{[kg\ Cu]}{[kg\ Fe^0]}$ y la concentración de ion férrico en la solución rica, no debe exceder los $22 \frac{[g]}{[L]}$, manteniendo condiciones habituales de acidez y make-up de ácido clorhídrico.
- Existe una dependencia estadística entre la eficiencia de los procesos de Cementación y Cloración y la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$.
- El efecto catalítico del ion cúprico en la eficiencia del proceso de Cloración ocurre a partir de una concentración de $30 \frac{[g]}{[L]}$ que constituye un leve incremento desde 91% hasta 93%.
- La presencia de ion cloruro en la solución rica, solución ferrosa y solución férrica forma complejos clorurados con cobre y con hierro. Existe predominancia de complejo monoclorurado con ion cúprico y con ion ferroso, y también existe predominancia de complejo diclorurado con ion férrico.
- El material D (chips de bolas de acero provenientes de Molienda) puede ser utilizado como material cementante, obteniendo una eficiencia del 5% en 15 [min] de reacción.
- En términos termodinámicos y cinéticos los materiales que otorgan los mejores resultados en la cementación de cobre son los materiales A y B (láminas y tiras delgadas de hierro), los que corresponden a los materiales que presentan una mayor área superficial y que mantienen su actividad luego de 30 [min] de reacción. Adicionalmente, se obtuvo un modelo que explica el rol de las variables en la cinética de reacción a nivel de laboratorio.
- Los materiales C (alambres rígidos de hierro) y D presentan saturación de área expuesta luego de 15 [min] de reacción, por lo que su utilidad para cementar cobre dependerá fuertemente de la limpieza mecánica de la superficie para generar superficie de hierro expuesta.

7 RECOMENDACIONES

A continuación se plantean una serie de recomendaciones tanto para la empresa Minera Los Pelambres como para futuros estudios similares:

- Es posible modificar la eficiencia de los procesos de Cementación y Cloración en forma separada variando la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$. Sin embargo, cualquier cambio realizado en la operación de uno de los procesos afectará las variables operacionales del otro proceso. En particular, es de especial interés disminuir el valor de la razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$ entre los procesos de Lixiviación y Cementación, pero dado que la Lixiviación es una etapa crítica para la comercialización del concentrado de molibdeno se debe priorizar su correcta operación por lo que se prefiere trabajar con una razón muy alta dentro del rango [0 – 40]. Frente a esto se plantea como recomendación la implementación de una etapa intermedia entre los procesos de Lixiviación y Cementación que tenga por objetivo reducir la concentración de ion férrico en el punto A (Figura 7-1).

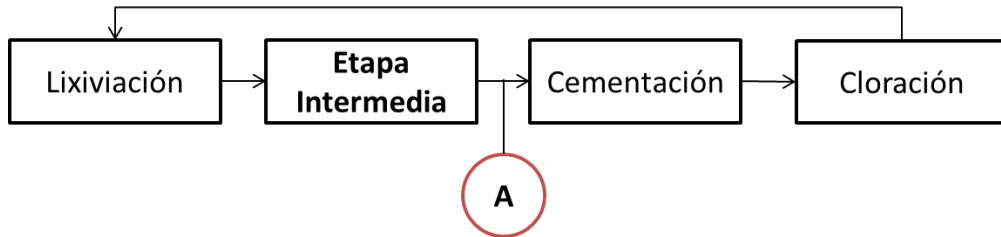


Figura 7-1. Propuesta de modificación del circuito de procesamiento con la implementación de una etapa intermedia entre los procesos de Lixiviación y Cementación.

A continuación se proponen dos alternativas para la etapa intermedia mencionada en el párrafo anterior:

1. Recirculación de gas hidrógeno

Teóricamente es posible realizar la reducción de ion férrico a ion ferroso de acuerdo a la Ecuación (7-1). En ella se puede observar que el agente oxidante corresponde a hidrógeno. Este gas es generado durante el proceso de Cementación producto de la reacción secundaria entre los protones y el hierro del material cementante, por lo que puede ser recirculado a la etapa intermedia.

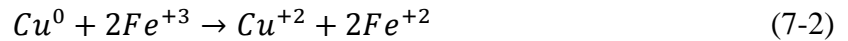


Esta alternativa también posee una ventaja desde un punto de vista ambiental y de seguridad, ya que evitaría que el gas hidrógeno sea liberado a la atmósfera.

2. Recirculación de cemento de cobre

Otra alternativa, consiste en realizar la reducción de ion férrico a ion ferroso de acuerdo a la Ecuación (7-2). En ella se puede observar que el agente oxidante corresponde al cobre

metálico. En otras palabras, es posible recircular el cemento de cobre a la etapa intermedia



Esta segunda alternativa presenta el inconveniente de que se estaría recirculando uno de los productos comercializables de la Planta de Lixiviación Férrica por lo que la masa de cemento de cobre que sale del circuito podría disminuir si la eficiencia del proceso de Cementación no se incrementa lo suficiente. Sin embargo, tiene la ventaja de que no necesita de modificaciones tecnológicas del proceso actual.

Para realizar un estudio de pre-factibilidad adecuado de las alternativas propuestas se debe conocer en detalle el proceso de Lixiviación y realizar un balance de masa en el circuito completo, por lo que se propone como trabajo futuro. Aun así, al menos desde un punto de vista teórico, al observar la Figura 7-2 se puede observar que ambas alternativas son posibles.

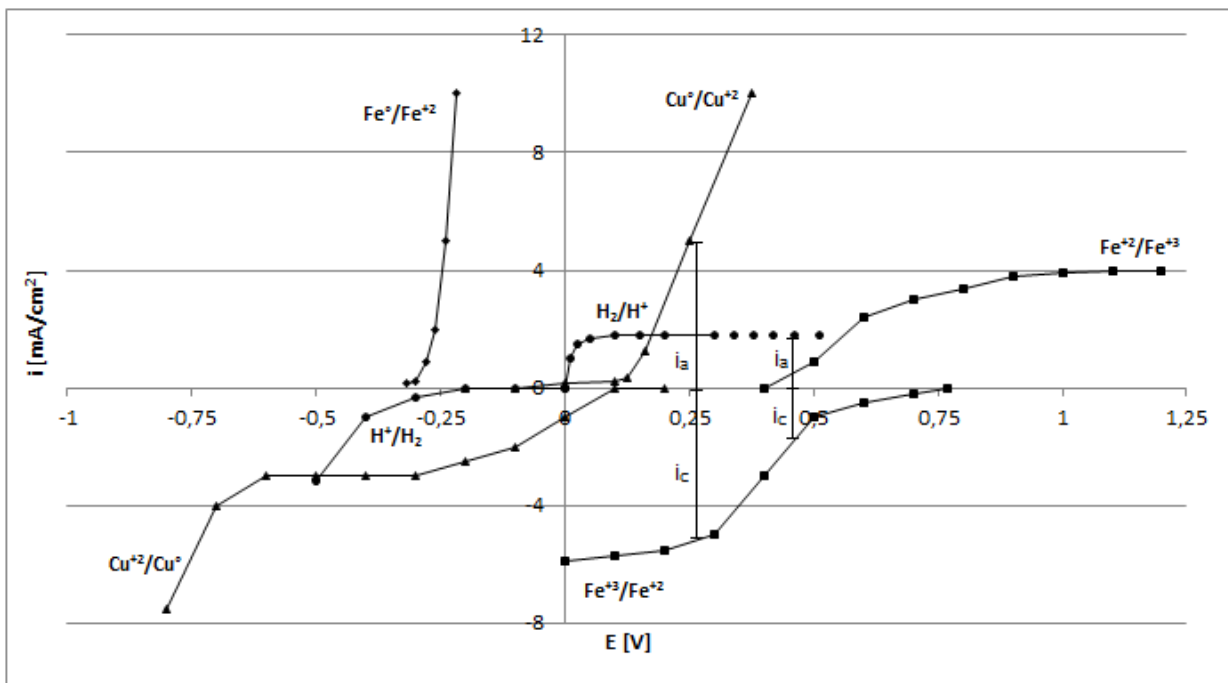


Figura 7-2. Diagrama de densidad de corriente en función del potencial para las reacciones más relevantes de este estudio (los valores son referenciales). En la figura se ha añadido una extrapolación de la curva de oxidación del hidrógeno y se han marcado las densidades de corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) en las reacciones de interés.

- La medición de pH realizada en los experimentos de cementación de este estudio permitieron dar cuenta de una acidez muy alta en las soluciones de interés la cual, en ocasiones, se encuentra a un pH inferior a cero. Así, se recomienda realizar una medición de consumo de ácido, mediante titulaciones ácido-base, en vez de utilizar la escala de pH convencional y también se recomienda monitorear la acidez de la solución rica en planta, ya que puede conllevar a un elevado consumo de material cementante.

- En experimentos de cementación se recomienda realizar siempre un filtrado de las soluciones de alimentación para eliminar la presencia de sólidos suspendidos y remover su efecto sobre la cementación.
- En este trabajo se realizó el supuesto de que el consumo de ion ferroso en el proceso de cloración puede ser estimado en base al potencial de celda, el que a su vez fue calculado utilizando únicamente el potencial de la semireacción de oxidación de ion ferroso a ion férrico y no se consideró el cloro debido a la falta de medición de este. Por esto, es recomendable que la empresa instale un flujómetro para medir la masa de cloro que efectivamente se alimenta al reactor de cloración y profundizar en el estudio de absorción de gas cloro en el líquido. También se recomienda incluir un sensor de ion ferroso para poder tener una mejor referencia del avance de la reacción en el tiempo y poder perfeccionar el modelo empírico planteado en este trabajo.
- La corrección de las concentraciones por fuerza iónica fue realizada con modelos que poseen un rango de validez acotado. Se recomienda complementar la información utilizando modelos más robustos que sean válidos para soluciones con fuerza iónica muy alta como, por ejemplo, el modelo de Pitzer.
- Se recomienda profundizar en el estudio del efecto del ion férrico en el consumo adicional de material cementante durante el proceso de Cementación. Se pueden realizar experimentos sencillos preparando soluciones con una concentración fija de cobre y distintas concentraciones de ion férrico. Así, para una misma masa de material cementante y un mismo tiempo de reacción, se debería esperar que la masa de material cementante disminuya más rápido mientras más ion férrico exista en la solución inicial. Este estudio permitiría cuantificar con mayor exactitud la pérdida adicional de chatarra frente a la presencia de ion férrico en la solución rica incorporando la cinética de una de las reacciones secundarias principales. El mismo estudio podría realizarse con el ion hidronio, ya que también es causa del consumo adicional de hierro y en este trabajo no se ha profundizado en ese aspecto.
- Se recomienda realizar un estudio de la limpieza de la superficie del material cementante producto del efecto abrasivo generado por la agitación del reactor en el proceso de Cementación. Se pueden realizar experimentos de cinética de cementación para distintos niveles de agitación en un equipo rotatorio. Esto permitiría incluir el parámetro de agitación en el modelo cinético de cementación y estudiar en qué momento se alcanza la saturación superficial de los materiales cementantes.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Ballester, *Metalurgia Extractiva Volumen I Fundamentos*, Sintesis, 2000.
- [2] A. Lazo, «Estudio de la cementación de molibdeno sobre cinc en soluciones acuosas de hidróxido de amonio. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias de la ingeniería mención química.,» Santiago de Chile, 2011.
- [3] F. Habashi, *Textbook of Hydrometallurgy*, Segunda ed., Quebec: Métallurgie extractive Québec, 1999, p. 739.
- [4] V. Annamalai y L. Murr, «Influence of deposit morphology on the kinetics of copper cementation on pure iron,» *Hydrometallurgy*, vol. 4, pp. 57-82, 1979.
- [5] E. Jackson, *Hydrometallurgical extraction and reclamation.*, England: Ellis Horwood Limited, 2010.
- [6] G. Chi, M. C. Fuerstenau y J. O. Marsden, «Study of Merrill-Crowe processing. Part I: Solubility of zinc in alkaline cyanide solution,» *Int. J. Miner. Process*, vol. 49, pp. 171-183, 1997.
- [7] G. Sulka y M. Jaskula, «Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 64, pp. 13-33, 2002.
- [8] O. Bockman y T. Ostvold, «Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulphate electrolytes.,» *Hydrometallurgy*, vol. 54, pp. 65-78, 2000.
- [9] C. K. Gupta y T. K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in Extraction Processes Volumen I*, CRC Press, 1990.
- [10] A. Dib y L. Makhloufi, «Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper Part I: Onto rotating zinc electrode disc,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 130, pp. 39-44, 2007.
- [11] L. E. Murr y V. Annamalai, «An Electron Microscopic Study of Nucleation and Growth in Electrochemical Displacement Reactions: A Comparison of the Cu/Fe and Cu/Al Cementation Systems,» *Metallurgical Transactions B*, vol. 9, pp. 515-525, 1978.
- [12] W. W. Fisher y R. D. Groves, «Copper Cementation in a Revolving-Drum Reactor, A Kinetic Study,» *Report of Investigations 8098*, 1976.
- [13] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad y S. Bourouina-Bacha, «Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 133, pp. 1-6, 2007.
- [14] N. Demirkiran, A. Ekmekyapar, A. Künkül y A. Baysar, «A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions,» *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, pp. 80-85, 2007.
- [15] A. Ekmekyapar, M. Tanaydin y N. Demirkiran, «Investigation of copper cementation kinetics by rotatin aluminum disc from the leach solutions containing copper ions,» *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 48, n° 2, pp. 355-367, 2012.
- [16] G. E., «A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammonical thiosulphate solution, Master of Applied Science.,» 1997.
- [17] J. D. Miller, *Solution Cementation and Purification. Rate Process Extr. Metall.*, New York: Eds. Sohn H. Y. and Wadsworth M. E. , 1979, pp. 95-117.
- [18] Y. Ku, C.-H. Chen y K.-C. Lee, «Kinetic study of copper cementation from wastewaters by

- aluminum powder,» *J. of the Chinese Institute of Environmental Engineering*, vol. 4, n° 4, pp. 275-281, 1994.
- [19] K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects*, 1967.
- [20] Shin-Ei Kinzoku Co. Ltd., «Metals handled,» Sumiyoshi-cho, [En línea]. Available: <http://www.shineikinzoku.co.jp/en/metal/>. [Último acceso: 29 Junio 2014].
- [21] B. D. ILCE, «La Química en México. Un poco de la historia científica mexicana.» [En línea]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/072/htm/sec_5.htm. [Último acceso: 29 Junio 2014].
- [22] Recemsa, «Recuperación de metales férricos - hierro,» [En línea]. Available: <http://www.elchatarrero.com/productos/metales-ferricos-hierro>. [Último acceso: 29 Junio 2014].
- [23] R. D. Groves, *Preparation of copper powder from leach solutions after precipitation with iron*, Washington, D.C.: [Washington, DC] Bureau of Mines, U.S. Dep. of the Interior, 1964.
- [24] B. Korshunov, «Applications and potential uses of chlorination methods in metallurgy of non-common metals.,» *Metallurgical Review of MMIJ*, vol. 8, n° 2, pp. 1-33, 1992.
- [25] Secall, Sergio Arancibia. Superintendencia Planta Molibdeno. Minera Los Pelambres., *Descobrización de concentrados de molibdenita mediante el proceso Brenda. Aspectos de fundamentos y de diseño del proceso.*, 2001.
- [26] R. A. Robie, B. S. Hemingway y J. R. Fisher, *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 K and 1 Bar Pressure and at Higher Temperatures*, Washington: U.S. Geological Survey Bulletin 1452, 1979.
- [27] N. E. Azher, B. Gourich, C. Vial, M. B. Soulami y M. Ziyad, «Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor,» *Chemical Engineering and Processing*, vol. 47, pp. 1877-1886, 2008.
- [28] C. Jaramillo, «Desinfección del agua para uso humano. Proyecto Previo a la obtención del título de ingeniero civil,» Quito, 2010.
- [29] D. W. Green y R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineer's Handbook 8th Edition*, McGraw-Hill Professional, 2007.
- [30] Black & Veatch Corporation, *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [31] T. M. D. Wang, «Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms,» *Inorg. Chem.*, vol. 33, pp. 1050-1055, 1994.
- [32] M. Deborde y U. Von Gunten, «Reactions of Chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment - Kinetics and mechanisms: A critical review,» *Water Research*, vol. 42, n° 1-2, pp. 13-51, 2008.
- [33] L. Folkes y L. W. P. Candeias, «Kinetics and mechanisms of hypochlorous acid reactions,» *Archives of Biochemistry and Biophysics*, vol. 323, n° 1, pp. 120-126, 1995.
- [34] E. Gilliland, R. Baddaur y P. Brian, «Gas Absorption Accompanied by a Liquid-phase Chemical Reaction,» *A.I.Chemical Engineering*, vol. 4, n° 2, pp. 223-230, 1958.
- [35] Y. Kanzaki y T. Murakami, «Rate law of Fe(II) oxidation under low O₂ conditions,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 123, pp. 338-350, 2013.
- [36] W. Sung y J. Morgan., «Kinetics and products of ferrous iron oxygenation in aqueous systems,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, pp. 561-568, 1980.

- [37] R. E. Treybal, Operaciones de Transferencia de Masa 2° Ed., Mc-Graw Hill, 1980.
- [38] O. Levenspiel, Ingeniería de las Reacciones Químicas, Barcelona: Reverté, 1986.
- [39] S. L. Truman, «Standard Solution for Redox Potencial Measurements,» *Analitycal Chemistry*, vol. 44, nº 6, pp. 1038-1039, 1972.
- [40] N. C. Hung y N. Z., «Kinetics of the Ferros/Ferric Electrode Reaction in the Absence of Chloride Catalysis,» *J. Electrochem. Soc: Electrochemical Science and Technology*, vol. 134, nº 9, pp. 2215-2220, 1987.
- [41] J. Weber, Z. Samec y V. Marecek, « The Effect of Anion Adsorption on the Kinetics of the Fe+3/Fe+2 Reaction on Pt and Au Electrodes in HClO4,» *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 89, nº 271, 1978.
- [42] Metalmack, Dossier de Calidad Reactor 350 RE-004, Planta de Molibdeno- Minera Los Pelambres, 2013.
- [43] C. Fan, X. Zhai, Y. Fu, Y. Chang, B. Li y T.-a. Zhang, «Kinetics of selective chlorination of pre-reduced limonitic nickel laterite using hydrogen chloride,» *Minerals Engineering*, vol. 24, pp. 1016-1021, 2011.
- [44] N. Kanari, E. Allain, R. Joussemet, J. Mochón, I. Ruiz-Bustanza y I. Gaballah, «An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents,» *Thermochimica Acta*, vol. 495, pp. 42-50, 2009.
- [45] Antofagasta Minerals, «Los Pelambres,» DF Comunicaciones, [En línea]. Available: <https://www.pelambres.cl/>. [Último acceso: 2014].
- [46] C. Espinoza, Manual de Entrenamiento Planta Lixiviación Férrica. Los Pelambres., 1999.
- [47] D. Skoog, D. West y F. J. Holler, Analytical Chemistry, 1996.
- [48] C. W. Davies, Ion Association, 1962.
- [49] Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre, An Introduction to Metal Balancing and Reconciliation, Queensland, Australia: JKMRC, 2008.
- [50] M. D. Benari, G. Hefter y A. J. Parker, «Anodic Dissolution of Silver, Copper, Palladium and Gold in Dimethylsulfoxide-halide Solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 10, pp. 367-389, 1983.
- [51] C. Low y F. Walsh, «Linear sweep voltammetry of the electrodeposition of copper from a methanesulfonic acid bath containing a perfluorinated cationic surfactant,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 202, pp. 3050-3057, 2008.
- [52] H. J. Flitt y D. P. Schweinsberg, «A guide to polarisation curve interpretation: deconstruction of experimental curves typical of the Fe/H2O/H+/O2 corrosion system,» *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 2125-2156, 2005.
- [53] R. A. Duque, Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre de Baja Ley en Columnas Unitarias Utilizando la Tecnología Cuprochlor., Santiago, 2014.
- [54] Integral Solutions for Mineral Processing, Identificación de oportunidades de mejora en el proceso de cementación de cobre de Minera Los Pelambres (MLP), Santiago, 2015.
- [55] A. Ribeiro, M. Estesó, V. M. Lobo, A. Valente, S. Simoes y A. B. H. Sobral, «Diffusion Coefficients of Copper Chloride in Aqueous Solutions at 298.15 K and 310 K,» *J. Chem. Eng.*, vol. 50, pp. 1986-1990, 2005.
- [56] K. B. Yatsimirskii y V. Vasilèv, Instability Constants of Complex Compounds, New York, 1960.
- [57] N. Kanari, D. Mishra, L. Filippov, F. Diot, J. Mochón y E. Allain, «Kinetics of hematite

chlorination with Cl₂ and Cl₂+O₂: Part I. Chlorination with Cl₂,» *Thermochimica Acta*, vol. 497, pp. 52-59, 2010.

[58] N. Kanari, E. A. I. Gaballah y N. Nemad, «Chlorination of chalcopyrite concentrates,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 30, n° 4, pp. 567-576, 1999.

ANEXOS

Anexo A. Obtención del software *Chem EQL*

El software *Chem EQL* utilizado en este trabajo corresponde a un programa de acceso gratuito que permite calcular y graficar las concentraciones en equilibrio termodinámico de diferencias especies en sistemas químicos complejos. La versión de software utilizada fue la V3.1. y el programa puede ser iniciado en los sistemas operativos: MacOSX, Windows, Linux y Solaris, tanto en sistemas con 32 bits, como en versiones 64 bits.

Para descargar este programa se debe acceder al siguiente sitio web:
http://www.eawag.ch/research_e/surf/Researchgroups/sensors_and_analytic/chemeql.html

Una vez en la página, se debe ir a la sección “*Instalation and Start of the Program*” y hacer clic en el botón de lanzamiento para iniciar la descarga del programa tal como se muestra en la Figura A-1.

ChemEQL is free for all. However, I ask you to reference this software in case of publication of data calculated with ChemEQL. Please leave me your e-mail and address so I can keep you informed about updates. You may now install and run ChemEQL on your computer by clicking onto the launch button below:



Figura A-1. Botón de lanzamiento para iniciar la descarga del software *Chem EQL*.

El programa requiere de tener instalada la versión de Java 5 o cualquiera superior. En caso de no tener una versión de Java actualizada, al hacer clic en el botón de lanzamiento se redirigirá al usuario automáticamente a otro sitio web donde se puede adquirir.

Para mayor facilidad en el uso del software, en el sitio web citado previamente también es posible encontrar el manual del programa. En él se encuentra toda la información que el usuario necesita para utilizar el software. Además, posee ejemplos y problemas químicos típicos demostrativos que permiten al usuario un mejor entendimiento de las capacidades del programa.

Anexo B. Registros históricos

1. Alimentación y tiempo de reacción de Cementación

En esta sección se presentan los registros históricos de tiempo de reacción, volumen de solución rica y de ácido clorhídrico alimentados al reactor de cementación y el consumo diario de chatarra fresca para los meses de junio, julio y agosto 2014. Tal como se mencionó en el cuerpo del informe, existe ausencia de algunos registros.

Tabla B-1. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Tpo. De reacción [min]	70	71	68	69	85	64	60	61	63	60	67	67	65	61	49
Vol. Sol. Rica [m ³]	4,0	3,9	4,0	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	5,0	5,0	4,9	4,9	4,8	4,8
Vol. HCl [L]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	138	150	200	200	200
Chatarra fresca [kg]	1220	1300	1506	1400	350	1350	500	950		600	650	1820	1630	1120	650

Tabla B-2. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Tpo. De reacción [min]	62	58	58	60	75	65	69	60	73	65	101	79	56	61
Vol. Sol. Rica [m ³]	4,8	4,8	4,5	4,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,7	5,0	5,0	4,9	4,9
Vol. HCl [L]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	233	200	200
Chatarra fresca [kg]	350	1350	980	850	450	1000	2320	900	0	750	450	650	0	1200

Tabla B-3. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (julio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18
Tpo. De reacción [min]	60	68	72	60	61	64	60	57	65	63	62	60	60
Vol. Sol. Rica [m ³]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,6	4,7	4,5	4,5	4,5	4,5	4,7	5,0
Vol. HCl [L]	300	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	243
Chatarra fresca [kg]	650	0	1200	0	0	950	850	1150	200	480	1200	800	0

Tabla B-4. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (julio)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Tpo. De reacción [min]	60	60	45	45	60	43	40	39	42	47	51	53	48
Vol. Sol. Rica [m ³]	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	5,0
Vol. HCl [L]	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Chatarra fresca [kg]	1200	0	1200	1500	850	450	650	950	1450	0	1500	1150	850

Tabla B-5. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Tpo. De reacción [min]	58	60	55	60	75	59	61	48	51	57	52	60	58	54	66
Vol. Sol. Rica [m ³]	5	5	5	5	5	5,0	4,8	4,5	4,5	4,5	4,5	4,6	4,8	4,7	5,0
Vol. HCl [L]	200	200	200	200	200	200	143	100	100	117	100	140	100	100	150
Chatarra fresca [kg]	1200	1000	2000	2100	0	3700	1750	1720	1750	1263	1954	1200	2152	1000	2000

Tabla B-6. Registros históricos alimentación y tiempo de reacción para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Tpo. De reacción [min]	71	72	71	60	60	71	104	104	92	54	68	60	56	61	59
Vol. Sol. Rica [m³]	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	4,5	4,9	4,9	4,9	4,6	4,8	5,0	5,0	5,0	5,0
Vol. HCl [L]	200	200	200	200	150	150	300	300	300	169	238	222	200	200	200
Chatarra fresca [kg]	1790	1500	2300	0	1980	0	852	852	200	1800	1750	1800	3900	3650	2200

2. Composición solución rica

En esta sección se presentan los registros históricos de concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico en la solución rica, los que corresponden a los análisis químicos de la empresa para los meses de junio, julio y agosto. Cabe destacar que se han omitido los días en los que no se realizaron ciclos de Cementación.

Tabla B-7. Composición solución rica para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Cu ⁺² [g/L]	75,9	73,1	54,3	49,6	44,8	34,2	37,3	29,0	27,8	29,8	33,9	42,8	35,4	41,1	36,0
Fe ⁺² [g/L]	132,5	126,0	137,3	142,3	148,5	113,0	119,0	96,0	91,5	96,0	99,8	104,7	106,3	124,3	121,0
Fe ⁺³ [g/L]	3,5	6,8	8,7	19,9	14,2	37,8	29,0	31,2	51,5	39,9	30,0	21,9	28,7	14,5	12,8

Tabla B-8. Composición solución rica para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cu ⁺² [g/L]	40,0	39,5	44,2	53,7	41,9	41,1	47,2	41,5	42,5	40,2	31,7	30,7	17,1	27,5
Fe ⁺² [g/L]	136,0	122,5	118,3	141,0	111,7	94,5	109,5	119,0	119,0	117,2	96,0	92,5	55,5	86,0
Fe ⁺³ [g/L]	3,6	14,4	11,9	0,0	27,5	20,1	17,7	17,6	43,2	25,4	8,5	21,6	28,6	29,3

Tabla B-9. Composición solución rica para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (julio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18	19
Cu ⁺² [g/L]	31,67	21,4	24,6	29,4	36,3	27,0	6,6	30,2	29,1	30,5	35,0	30,0	36,0	32,3
Fe ⁺² [g/L]	96	62,0	74,0	73,5	108,0	75,0	21,0	87,0	87,0	90,7	97,5	9,5	105,0	97,0
Fe ⁺³ [g/L]	8,46	18,8	1,7	34,3	15,7	11,1	1,9	13,6	4,2	20,2	13,5	91,8	5,5	14,2

Tabla B-10. Composición solución rica para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (julio)	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu ⁺² [g/L]	31,6	36,0	41,3	42,7	31,8	35,0	31,3	33,6	35,6	28,9	15,7	35,6
Fe ⁺² [g/L]	101,0	113,0	117,5	112,0	89,5	98,0	88,0	98,5	109,2	86,7	53,3	114,0
Fe ⁺³ [g/L]	14,6	6,7	6,8	12,8	18,9	16,7	10,7	2,9	0,0	21,2	20,5	12,8

Tabla B-11. Composición solución rica para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Cu ⁺² [g/L]	36,9	48,5	49,7	49,8	53,3	58,7	53,0	52,0	59,7	57,3	38,7	41,5	42,0	41,2	31,3
Fe ⁺² [g/L]	99,7	91,0	104,0	96,0	102,5	112,0	102,0	98,5	124,0	141,3	151,0	124,0	119,3	112,0	96,0
Fe ⁺³ [g/L]	21,3	48,9	18,7	46,5	36,1	26,0	35,9	43,5	22,5	12,6	1,6	0,0	16,5	33,0	46,0

Tabla B-12. Composición solución rica para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu ⁺² [g/L]	38,4	36,0	41,5	46,8	57,3	47,2	54,2	50,5	43,4	55,5	61,5	62,6	56,7	60,2	49,1
Fe ⁺² [g/L]	111,5	96,0	106,5	87,5	116,0	119,5	116,5	122,8	89,7	87,3	102,0	108,5	119,0	138,7	141,0
Fe ⁺³ [g/L]	42,4	50,4	10,1	23,4	14,6	16,6	35,5	13,2	33,3	39,2	25,0	40,1	29,4	15,3	13,4

3. Composición solución ferrosa y Eficiencia de Cementación

En esta sección se presentan los registros históricos de concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico en la solución ferrosa, los que corresponden a los análisis químicos de la empresa para los meses de junio, julio y agosto. Es importante notar que estos datos corresponden, al mismo tiempo, a la composición de la solución de alimentación al proceso de cloración. También se incluye el valor diario de la eficiencia de proceso de Cementación en términos de la extracción de cobre.

Tabla B-13. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Cu ⁺² [g/L]	29,9	12,1	4,2	2,7	1,0	11,7	5,1	4,4	2,6	18,5	11,4	5,6	2,4	0,7	3,0
Fe ⁺² [g/L]	186,5	190,0	184,0	178,0	169,0	181,3	174,0	172,0	176,5	135,0	144,0	155,0	157,5	163,0	152,0
Fe ⁺³ [g/L]	0,0	0,0	1,8	12,5	11,6	6,0	3,6	5,3	13,0	16,6	10,6	1,5	11,7	12,4	13,7
Eficiencia [%]	60,7	83,4	92,2	94,6	97,8	65,9	86,5	85,0	90,8	38,1	66,4	87,0	93,3	98,2	91,7

Tabla B-14. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cu ⁺² [g/L]	8,0	16,3	8,4	7,5	20,6	21,2	15,9	7,6	8,0	6,7	6,8	8,5	5,8	4,3
Fe ⁺² [g/L]	156,5	162,3	168,0	163,3	160,7	175,5	179,0	172,3	167,3	163,3	169,5	172,0	164,0	157,5
Fe ⁺³ [g/L]	1,2	4,1	3,3	1,1	0,0	0,0	0,1	3,4	2,2	4,5	3,9	2,0	8,0	17,8
Eficiencia [%]	80,0	58,8	80,9	86,1	50,9	48,4	66,3	81,7	81,0	83,4	78,6	72,4	66,3	84,3

Tabla B-15. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (julio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18
Cu ⁺² [g/L]	12,2	2,6	2,1	0,7	0,2	0,2	0,7	1,4	0,7	0,9	0,7	0,5	0,2
Fe ⁺² [g/L]	138,5	135,8	119,5	106,5	107,0	104,0	113,0	117,5	117,5	126,5	138,3	107,7	138,3
Fe ⁺³ [g/L]	15,6	7,1	7,4	10,9	11,2	11,0	5,0	3,9	0,9	9,5	6,8	37,1	4,4
Eficiencia [%]	61,4	87,8	91,6	97,6	99,4	99,1	89,8	95,2	97,5	97,0	98,1	98,4	99,5

Tabla B-16. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (julio)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu ⁺² [g/L]	0,2	2,8	6,0	7,3	5,5	11,3	6,1	1,9	0,9	0,4	0,1	2,7	6,0
Fe ⁺² [g/L]	135,3	138,6	131,0	131,9	132,3	142,5	142,5	138,5	130,0	130,0	139,0	148,5	151,5
Fe ⁺³ [g/L]	6,6	11,2	13,9	9,4	14,2	3,7	4,3	6,1	7,7	7,5	2,3	4,6	0,0
Eficiencia [%]	99,2	91,0	83,3	82,5	87,2	64,5	82,6	93,9	97,4	98,8	99,5	83,1	83,2

Tabla B-17. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Cu ⁺² [g/L]	30,6	27,3	20,6	31,9	32,8	26,6	37,2	30,6	13,5	12,3	9,2	8,9	7,7	4,2	10,5
Fe ⁺² [g/L]	130,3	127,3	169,3	163,5	179,3	187,3	179,0	200,0	209,0	181,0	178,5	177,0	183,0	194,5	192,3
Fe ⁺³ [g/L]	8,4	8,0	2,4	0,8	1,8	0,1	3,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	0,0	2,6	4,4
Eficiencia [%]	17,3	43,7	58,5	36,0	38,6	54,7	29,7	41,0	77,4	78,5	76,2	78,7	81,7	89,8	66,5

Tabla B-18. Composición solución ferrosa y eficiencia de Cementación para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu⁺² [g/L]	19,8	32,0	29,7	13,2	12,1	12,1	7,9	34,2	40,1	41,6	42,5	43,9	24,3	8,5	9,7
Fe⁺² [g/L]	195,5	190,0	167,5	156,3	153,7	152,5	94,0	171,0	180,0	180,5	187,0	203,0	208,0	202,5	188,8
Fe⁺³ [g/L]	4,0	3,4	0,0	2,9	7,3	9,4	11,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	11,0	6,9
Eficiencia [%]	48,4	11,2	28,4	71,8	78,9	74,3	85,4	32,2	7,4	25,0	31,0	30,0	57,1	85,9	80,3

4. Composición solución férrica y Eficiencia de Cloración.

En esta sección se presentan los registros históricos de concentración de ion cúprico, ion ferroso e ion férrico en la solución férrica, los que corresponden a los análisis químicos de la empresa para los meses de junio, julio y agosto. También se incluye el valor diario de la eficiencia del proceso de cloración en términos de la conversión de ion ferroso a ion férrico.

Tabla D-19. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Cu ⁺² [g/L]	30,3	16,6	7,1	2,8	1,6	1,5	2,2	2,2	3,4	14,2	18,9	5,9	5,3	2,1	1,1
Fe ⁺² [g/L]	24,3	25,9	23,0	20,6	20,8	18,9	19,3	16,7	19,8	16,3	19,1	17,2	17,8	19,9	19,2
Fe ⁺³ [g/L]	147,5	149,2	149,4	153,0	152,4	151,3	147,0	130,4	151,2	142,2	119,6	141,6	142,4	143,4	145,0
Eficiencia [%]	87,0	86,4	87,5	88,4	87,7	89,6	88,9	90,3	88,8	88,0	86,8	88,9	88,7	87,8	87,4

Tabla D-20. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Cu ⁺² [g/L]	5,1	14,5	12,2	11,8	15,5	18,9	12,7	11,0	8,5	9,8	7,4	7,5	7,4	5,2
Fe ⁺² [g/L]	17,0	17,2	20,3	25,0	19,9	24,3	20,6	22,5	23,1	20,0	18,0	21,3	15,0	11,3
Fe ⁺³ [g/L]	133,2	143,0	138,8	127,7	129,4	132,2	141,4	143,3	147,6	147,5	146,6	141,2	155,4	159,4
Eficiencia [%]	89,1	89,4	87,9	84,7	87,6	86,2	88,5	86,9	86,2	87,8	89,4	87,6	90,9	92,8

Tabla D-21. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (julio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18
Cu ⁺² [g/L]	4,5	4,0	3,3	2,3	0,2	0,7	0,4	1,9	1,2	5,5	1,3	0,8	0,4
Fe ⁺² [g/L]	9,1	7,8	7,3	6,7	107,0	6,1	4,0	4,9	8,6	11,2	11,5	10,3	9,7
Fe ⁺³ [g/L]	141,5	134,2	129,3	117,7	11,2	104,8	110,3	109,0	110,4	123,0	124,7	129,4	126,7
Eficiencia [%]	93,4	94,2	93,9	93,7	0,0	94,1	96,5	95,9	92,7	91,1	91,7	90,4	93,0

Tabla D-22. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (julio)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu ⁺² [g/L]	0,3	2,5	9,3	8,4	5,2	8,7	7,1	5,6	2,1	4,8	3,9	4,9	7,8
Fe ⁺² [g/L]	10,3	10,7	13,0	5,2	8,0	8,0	7,4	12,6	11,0	15,1	17,3	17,1	13,1
Fe ⁺³ [g/L]	125,8	133,8	130,5	129,0	126,6	131,8	110,8	126,0	123,8	119,4	120,4	127,0	128,0
Eficiencia [%]	92,4	92,3	90,1	96,1	94,0	94,4	94,8	90,9	91,6	88,4	87,6	88,5	91,4

Tabla D-23. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Cu ⁺² [g/L]	24,9	14,7	22,9	25,7	25,9	24,9	24,1	34,9	20,6	12,2	9,8	7,0	8,1	5,0	8,3
Fe ⁺² [g/L]	8,4	10,5	12,5	13,5	13,9	14,7	15,2	16,6	19,6	16,9	25,3	11,0	7,2	9,1	11,1
Fe ⁺³ [g/L]	130,7	131,0	140,7	143,2	140,7	146,2	151,2	157,8	164,8	149,6	140,8	164,8	164,3	167,5	172,0
Eficiencia [%]	93,6	91,8	92,6	91,8	92,2	92,1	91,5	91,7	90,6	90,7	85,8	93,8	96,1	95,3	94,2

Tabla D-24. Composición solución férrica y eficiencia de Cloración para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Cu⁺² [g/L]	11,5	20,5	26,1	26,4	13,8	23,4	11,6	22,3	39,4	44,4	30,4	33,3	20,4	9,3	6,9
Fe⁺² [g/L]	12,9	13,6	13,9	8,3	13,3	14,5	6,9	6,0	9,6	11,3	10,9	16,6	20,6	21,7	19,8
Fe⁺³ [g/L]	172,5	168,2	152,2	141,8	157,8	154,5	170,8	149,2	138,6	138,2	153,8	153,2	163,3	171,2	160,3
Eficiencia [%]	93,4	92,9	91,7	94,7	91,3	90,5	92,6	96,5	94,7	93,8	94,2	91,8	90,1	89,3	89,5

Anexo C. Resultados software *Chem EQL*

1. Solución Rica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la utilización del software *Chem EQL* para la Solución Rica.

Tabla C-25. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu ⁺² (cr.)	Fe ⁺² (cr.)	Fe ⁺³ (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
6,2E-01	2,0E-13	1,7E-22	3,2E-33	1,6E-40	8,1E-18	4,2E-06	1,1E+05	2,1E+11	2,6E+07	6,4E+00	0,0	10,160
6,2E-01	7,8E-13	2,1E-21	1,2E-31	1,6E-38	1,0E-16	5,4E-06	1,3E+04	2,4E+10	1,0E+06	6,4E+00	0,5	9,818
6,2E-01	2,6E-12	2,3E-20	4,2E-30	1,6E-36	1,1E-15	5,8E-06	1,4E+03	2,5E+09	3,4E+04	6,4E+00	1,0	9,710
6,2E-01	8,4E-12	2,4E-19	1,3E-28	1,6E-34	1,2E-14	5,9E-06	1,4E+02	2,5E+08	1,1E+03	6,4E+00	1,5	9,676
6,2E-01	2,7E-11	2,4E-18	4,3E-27	1,6E-32	1,2E-13	6,0E-06	1,4E+01	2,5E+07	3,5E+01	6,4E+00	2,0	9,662
6,2E-01	8,8E-11	2,5E-17	1,4E-25	1,6E-30	1,2E-12	6,2E-06	1,4E+00	2,6E+06	1,1E+00	6,4E+00	2,5	9,612
6,2E-01	2,9E-10	2,6E-16	4,5E-24	1,6E-28	1,3E-11	6,5E-06	1,4E-01	2,6E+05	3,7E-02	6,4E+00	3,0	9,557
6,2E-01	9,1E-10	2,6E-15	1,4E-22	1,6E-26	1,3E-10	6,6E-06	1,4E-02	2,6E+04	1,2E-03	6,4E+00	3,5	9,541
6,2E-01	2,9E-09	2,6E-14	4,6E-21	1,6E-24	1,3E-09	6,6E-06	1,4E-03	2,6E+03	3,7E-05	6,4E+00	4,0	9,537

Tabla C-26. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ (aq)	Fe(OH) ₃ ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ (aq)	Fe(OH) ₄ ⁻	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ (aq)
1,8E+00	9,4E-15	1,9E-27	3,0E-37	7,1E-47	6,6E-06	3,7E-01	2,6E-11	1,4E-19	4,6E-28	1,7E-35	1,0E-07	1,6E-11	1,9E-08	2,3E-13	9,6E-17
1,8E+00	3,6E-14	2,4E-26	1,1E-35	7,1E-45	8,5E-06	3,7E-01	1,1E-10	2,3E-18	2,6E-26	2,7E-33	1,1E-06	1,9E-09	2,8E-08	4,3E-13	2,0E-16
1,8E+00	1,2E-13	2,6E-25	3,8E-34	7,1E-43	9,2E-06	3,7E-01	3,9E-10	2,7E-17	9,7E-25	3,2E-31	1,2E-05	1,9E-07	3,2E-08	5,3E-13	2,6E-16
1,8E+00	3,9E-13	2,7E-24	1,2E-32	7,1E-41	9,4E-06	3,7E-01	1,3E-09	2,9E-16	3,2E-23	3,4E-29	1,2E-04	2,0E-05	3,3E-08	5,6E-13	2,8E-16
1,8E+00	1,2E-12	2,7E-23	3,9E-31	7,1E-39	9,5E-06	3,6E-01	4,0E-09	2,9E-15	1,0E-21	3,4E-27	1,1E-03	1,9E-03	3,3E-08	5,7E-13	2,8E-16
1,8E+00	4,0E-12	2,8E-22	1,3E-29	7,1E-37	9,9E-06	2,3E-01	8,2E-09	1,9E-14	2,2E-20	2,2E-25	4,5E-03	4,5E-02	2,2E-08	3,9E-13	1,9E-16
1,8E+00	1,3E-11	3,0E-21	4,1E-28	7,1E-35	1,0E-05	6,3E-02	7,6E-09	5,8E-14	2,1E-19	6,8E-24	3,6E-03	1,0E-01	6,4E-09	1,2E-13	6,1E-17
1,8E+00	4,2E-11	3,0E-20	1,3E-26	7,1E-33	1,0E-05	1,4E-02	5,5E-09	1,3E-13	1,6E-18	1,6E-22	1,8E-03	1,2E-01	1,5E-09	2,8E-14	1,4E-17
1,8E+00	1,3E-10	3,0E-19	4,2E-25	7,1E-31	1,0E-05	3,1E-03	3,8E-09	2,9E-13	1,1E-17	3,5E-21	8,8E-04	1,2E-01	3,2E-10	6,1E-15	3,2E-18

Tabla C-27. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu ⁺² (cr.)	Fe ⁺² (cr.)	Fe ⁺³ (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
4,1E-02	1,2E-09	4,4E-17	1,9E-29	1,0E-41	1,4E-13	5,8E-01	4,8E+37	8,9E+43	2,3E+56	3,3E+00	0,0	3,888
4,8E-02	3,9E-09	4,2E-16	6,2E-28	1,2E-39	1,6E-12	5,7E-01	4,6E+34	8,5E+40	6,8E+51	3,4E+00	0,5	3,642
5,1E-02	1,2E-08	4,2E-15	2,0E-26	1,3E-37	1,7E-11	5,7E-01	4,6E+31	8,4E+37	2,1E+47	3,4E+00	1,0	3,565
5,1E-02	3,9E-08	4,2E-14	6,2E-25	1,3E-35	1,7E-10	5,7E-01	4,6E+28	8,4E+34	6,7E+42	3,4E+00	1,5	3,541
5,2E-02	1,2E-07	4,2E-13	2,0E-23	1,3E-33	1,7E-09	5,7E-01	4,6E+25	8,4E+31	2,1E+38	3,4E+00	2,0	3,533
5,2E-02	3,9E-07	4,2E-12	6,2E-22	1,3E-31	1,7E-08	5,7E-01	4,6E+22	8,4E+28	6,7E+33	3,4E+00	2,5	3,531
5,2E-02	1,2E-06	4,2E-11	2,0E-20	1,3E-29	1,7E-07	5,7E-01	4,6E+19	8,4E+25	2,1E+29	3,4E+00	3,0	3,532
5,1E-02	3,9E-06	4,2E-10	6,2E-19	1,3E-27	1,7E-06	5,7E-01	4,6E+16	8,4E+22	6,7E+24	3,4E+00	3,5	3,537

Tabla C-28. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución rica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ (aq)	Fe(OH) ₃ ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH) ₃ (aq)	Fe(OH) ⁴⁻	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ (aq)
2,0E-01	9,5E-11	8,6E-22	3,0E-33	8,1E-48	1,6E+00	4,5E-05	5,6E-07	2,7E-10	4,0E-17	3,2E-26	2,9E-12	5,8E-20	9,9E-03	2,5E-01	1,1E-01
2,4E-01	3,0E-10	8,3E-21	9,6E-32	9,5E-46	1,6E+00	7,2E-05	2,2E-06	3,0E-09	1,3E-15	3,5E-24	6,8E-11	2,2E-17	1,2E-02	2,6E-01	1,0E-01
2,5E-01	9,7E-10	8,2E-20	3,1E-30	9,9E-44	1,5E+00	8,3E-05	7,5E-06	3,0E-08	4,2E-14	3,6E-22	8,8E-10	3,2E-15	1,3E-02	2,6E-01	1,0E-01
2,5E-01	3,1E-09	8,2E-19	9,7E-29	1,0E-41	1,5E+00	8,6E-05	2,4E-05	3,1E-07	1,3E-12	3,6E-20	9,5E-09	3,7E-13	1,3E-02	2,6E-01	1,0E-01
2,5E-01	9,7E-09	8,2E-18	3,1E-27	1,0E-39	1,5E+00	8,8E-05	7,7E-05	3,1E-06	4,2E-11	3,6E-18	9,8E-08	3,8E-11	1,3E-02	2,6E-01	1,0E-01
2,5E-01	3,1E-08	8,2E-17	9,7E-26	1,0E-37	1,5E+00	8,8E-05	2,4E-04	3,1E-05	1,3E-09	3,6E-16	9,8E-07	3,9E-09	1,3E-02	2,6E-01	9,9E-02
2,5E-01	9,7E-08	8,2E-16	3,1E-24	1,0E-35	1,5E+00	8,8E-05	7,7E-04	3,1E-04	4,2E-08	3,6E-14	9,7E-06	3,8E-07	1,3E-02	2,6E-01	9,9E-02
2,5E-01	3,1E-07	8,2E-15	9,6E-23	1,0E-33	1,5E+00	8,5E-05	2,4E-03	3,0E-03	1,3E-06	3,5E-12	9,2E-05	3,5E-05	1,3E-02	2,5E-01	9,8E-02

2. Solución Ferrosa

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la utilización del software *Chem EQL* para la Solución Ferrosa.

Tabla C-29. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu+2 (cr.)	Fe+2 (cr.)	Fe+3 (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
1,9E-01	5,9E-14	4,7E-23	9,4E-34	4,8E-41	7,0E-19	1,2E-06	1,1E+05	2,0E+11	2,5E+07	6,4E+00	0,0	10,270
1,9E-01	2,3E-13	6,0E-22	3,6E-32	4,8E-39	9,0E-18	1,5E-06	1,2E+04	2,3E+10	9,5E+05	6,4E+00	0,5	9,928
1,9E-01	7,6E-13	6,5E-21	1,2E-30	4,8E-37	9,8E-17	1,6E-06	1,3E+03	2,4E+09	3,2E+04	6,4E+00	1,0	9,820
1,9E-01	2,4E-12	6,6E-20	3,9E-29	4,8E-35	1,0E-15	1,7E-06	1,3E+02	2,4E+08	1,0E+03	6,4E+00	1,5	9,786
1,9E-01	7,7E-12	6,7E-19	1,2E-27	4,8E-33	1,0E-14	1,7E-06	1,3E+01	2,4E+07	3,3E+01	6,4E+00	2,0	9,775
1,9E-01	2,5E-11	6,7E-18	3,9E-26	4,8E-31	1,0E-13	1,7E-06	1,3E+00	2,4E+06	1,0E+00	6,4E+00	2,5	9,767
1,9E-01	7,9E-11	6,8E-17	1,2E-24	4,8E-29	1,0E-12	1,7E-06	1,3E-01	2,4E+05	3,3E-02	6,4E+00	3,0	9,746
1,9E-01	2,5E-10	6,9E-16	4,0E-23	4,8E-27	1,0E-11	1,8E-06	1,3E-02	2,5E+04	1,1E-03	6,4E+00	3,5	9,736
1,9E-01	7,9E-10	6,9E-15	1,3E-21	4,8E-25	1,0E-10	1,8E-06	1,3E-03	2,5E+03	3,3E-05	6,4E+00	4,0	9,734

Tabla C-30. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ (aq)	Fe(OH) ₃ ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ (aq)	Fe(OH) ₄ ⁻	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ (aq)
2,9E+00	1,4E-14	2,8E-27	4,4E-37	1,1E-46	9,8E-06	1,1E-01	6,9E-12	3,6E-20	1,1E-28	4,2E-36	8,5E-09	4,2E-13	5,2E-09	5,7E-14	2,3E-17
2,9E+00	5,4E-14	3,6E-26	1,7E-35	1,1E-44	1,3E-05	1,1E-01	3,0E-11	5,9E-19	6,3E-27	6,9E-34	9,6E-08	4,7E-11	7,5E-09	1,1E-13	4,8E-17
2,9E+00	1,8E-13	3,9E-25	5,7E-34	1,1E-42	1,4E-05	1,1E-01	1,0E-10	6,9E-18	2,4E-25	8,1E-32	1,0E-06	4,9E-09	8,4E-09	1,3E-13	6,1E-17
2,9E+00	5,8E-13	4,0E-24	1,8E-32	1,1E-40	1,4E-05	1,1E-01	3,4E-10	7,2E-17	8,0E-24	8,5E-30	1,0E-05	5,0E-07	8,8E-09	1,4E-13	6,6E-17
2,9E+00	1,8E-12	4,0E-23	5,8E-31	1,1E-38	1,4E-05	1,1E-01	1,1E-09	7,3E-16	2,6E-22	8,6E-28	1,0E-04	4,9E-05	8,8E-09	1,4E-13	6,7E-17
2,9E+00	5,8E-12	4,0E-22	1,8E-29	1,1E-36	1,4E-05	9,8E-02	3,1E-09	6,6E-15	7,4E-21	7,8E-26	8,0E-04	3,5E-03	7,9E-09	1,3E-13	6,1E-17
2,9E+00	1,9E-11	4,1E-21	5,9E-28	1,1E-34	1,4E-05	3,9E-02	4,0E-09	2,7E-14	9,6E-20	3,2E-24	1,3E-03	2,3E-02	3,3E-09	5,3E-14	2,6E-17
2,9E+00	5,9E-11	4,1E-20	1,9E-26	1,1E-32	1,4E-05	9,5E-03	3,1E-09	6,7E-14	7,6E-19	7,9E-23	7,7E-04	3,3E-02	8,0E-10	1,3E-14	6,4E-18
2,9E+00	1,9E-10	4,1E-19	6,0E-25	1,1E-30	1,4E-05	2,1E-03	2,2E-09	1,5E-13	5,3E-18	1,8E-21	3,8E-04	3,6E-02	1,8E-10	2,9E-15	1,4E-18

Tabla C--31. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu+2 (cr.)	Fe+2 (cr.)	Fe+3 (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
1,0E-02	3,5E-10	1,3E-17	5,6E-30	2,5E-42	1,1E-14	1,8E-01	2,6E+08	4,7E+14	2,8E+12	3,4E+00	0,0	4,159
1,2E-02	1,1E-09	1,3E-16	1,8E-28	3,0E-40	1,2E-13	1,8E-01	2,3E+07	4,3E+13	7,6E+10	3,4E+00	0,5	3,916
1,3E-02	3,6E-09	1,3E-15	5,7E-27	3,2E-38	1,3E-12	1,8E-01	2,3E+06	4,1E+12	2,3E+09	3,4E+00	1,0	3,841
1,3E-02	1,1E-08	1,3E-14	1,8E-25	3,2E-36	1,3E-11	1,8E-01	2,2E+05	4,1E+11	7,2E+07	3,4E+00	1,5	3,817
1,3E-02	3,6E-08	1,3E-13	5,8E-24	3,2E-34	1,3E-10	1,8E-01	2,2E+04	4,1E+10	2,3E+06	3,4E+00	2,0	3,810
1,3E-02	1,2E-07	1,3E-12	1,8E-22	3,2E-32	1,3E-09	1,8E-01	2,2E+03	4,1E+09	7,2E+04	3,4E+00	2,5	3,807
1,3E-02	3,6E-07	1,3E-11	5,8E-21	3,2E-30	1,3E-08	1,8E-01	2,2E+02	4,1E+08	2,3E+03	3,4E+00	3,0	3,807
1,3E-02	1,1E-06	1,3E-10	1,8E-19	3,2E-28	1,3E-07	1,8E-01	2,2E+01	4,1E+07	7,2E+01	3,4E+00	3,5	3,808
1,3E-02	3,6E-06	1,3E-09	5,7E-18	3,2E-26	1,3E-06	1,8E-01	2,2E+00	4,1E+06	2,3E+00	3,5E+00	4,0	3,813

Tabla C-32. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución ferrosa en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH)2(aq)	Fe(OH) ³⁻	Fe(OH) ⁴⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ²⁺	Fe(OH)3(aq)	Fe(OH) ⁴⁻	Fe2(OH)2 ⁺⁺	Fe3(OH)4 ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ²⁺	FeCl3(aq)
2,6E-01	1,5E-10	1,4E-21	4,6E-33	1,1E-47	2,6E+00	7,4E-06	1,2E-07	7,0E-11	1,1E-17	8,2E-27	8,9E-14	3,0E-22	2,3E-03	7,2E-02	3,5E-02
3,1E-01	4,7E-10	1,4E-20	1,5E-31	1,2E-45	2,5E+00	1,2E-05	4,8E-07	7,6E-10	3,6E-16	8,9E-25	2,1E-12	1,1E-19	2,8E-03	7,4E-02	3,3E-02
3,3E-01	1,5E-09	1,3E-19	4,7E-30	1,3E-43	2,5E+00	1,4E-05	1,6E-06	7,8E-09	1,1E-14	9,2E-23	2,7E-11	1,7E-17	3,0E-03	7,4E-02	3,3E-02
3,3E-01	4,7E-09	1,3E-18	1,5E-28	1,3E-41	2,5E+00	1,4E-05	5,3E-06	7,9E-08	3,6E-13	9,2E-21	2,9E-10	1,9E-15	3,0E-03	7,4E-02	3,2E-02
3,3E-01	1,5E-08	1,3E-17	4,7E-27	1,3E-39	2,5E+00	1,5E-05	1,7E-05	7,9E-07	1,1E-11	9,3E-19	3,0E-09	2,0E-13	3,0E-03	7,5E-02	3,2E-02
3,3E-01	4,7E-08	1,3E-16	1,5E-25	1,3E-37	2,5E+00	1,5E-05	5,3E-05	7,9E-06	3,6E-10	9,3E-17	3,0E-08	2,0E-11	3,0E-03	7,5E-02	3,2E-02
3,3E-01	1,5E-07	1,3E-15	4,7E-24	1,3E-35	2,5E+00	1,5E-05	1,7E-04	7,9E-05	1,1E-08	9,3E-15	3,0E-07	2,0E-09	3,0E-03	7,4E-02	3,2E-02
3,3E-01	4,7E-07	1,3E-14	1,5E-22	1,3E-33	2,5E+00	1,4E-05	5,3E-04	7,8E-04	3,6E-07	9,1E-13	2,9E-06	1,9E-07	3,0E-03	7,4E-02	3,2E-02
3,3E-01	1,5E-06	1,3E-13	4,7E-21	1,3E-31	2,5E+00	1,3E-05	1,5E-03	7,2E-03	1,0E-05	8,4E-11	2,5E-05	1,4E-05	2,8E-03	6,8E-02	3,0E-02

3. Solución Férrica

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la utilización del software *Chem EQL* para la Solución Férrica.

Tabla C-33. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu ² (cr.)	Fe ² (cr.)	Fe ³ (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
1,7E-01	2,3E-15	6,3E-25	3,6E-35	4,3E-41	8,5E-21	2,1E-08	1,4E+04	2,5E+10	1,1E+06	8,4E+00	0,0	16,93
1,7E-01	8,3E-15	7,6E-24	1,3E-33	4,3E-39	1,0E-19	2,6E-08	1,5E+03	2,7E+09	3,9E+04	8,4E+00	0,5	16,59
1,7E-01	2,8E-14	8,1E-23	4,4E-32	4,3E-37	1,1E-18	2,7E-08	1,5E+02	2,8E+08	1,3E+03	8,4E+00	1,0	16,48
1,7E-01	8,8E-14	8,3E-22	1,4E-30	4,3E-35	1,1E-17	2,8E-08	1,6E+01	2,8E+07	4,2E+01	8,4E+00	1,5	16,45
1,7E-01	2,9E-13	8,6E-21	4,6E-29	4,3E-33	1,2E-16	2,9E-08	1,6E+00	2,9E+06	1,4E+00	8,4E+00	2,0	16,38
1,7E-01	1,1E-12	1,1E-19	1,8E-27	4,3E-31	1,5E-15	3,8E-08	1,8E-01	3,3E+05	5,2E-02	8,4E+00	2,5	15,93
1,7E-01	3,9E-12	1,3E-18	6,2E-26	4,3E-29	1,7E-14	4,3E-08	1,9E-02	3,6E+04	1,8E-03	8,4E+00	3,0	15,68
1,7E-01	1,3E-11	1,3E-17	2,0E-24	4,3E-27	1,8E-13	4,5E-08	2,0E-03	3,6E+03	6,0E-05	8,4E+00	3,5	15,61
1,7E-01	4,0E-11	1,4E-16	6,4E-23	4,3E-25	1,8E-12	4,5E-08	2,0E-04	3,6E+02	1,9E-06	8,4E+00	4,0	15,60

Tabla C-34. Concentraciones corregidas (Debye-Hückel) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH)2(aq)	Fe(OH) ₃ ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ (aq)	Fe(OH) ₄ ⁻	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ (aq)
2,9E-01	6,2E-17	4,3E-30	1,9E-39	1,2E-47	2,0E-08	2,5E+00	8,3E-13	1,9E-22	2,1E-31	2,2E-38	5,4E-07	6,1E-10	2,9E-10	6,4E-17	4,1E-21
2,9E-01	2,3E-16	5,2E-29	7,1E-38	1,2E-45	2,4E-08	2,5E+00	3,4E-12	2,7E-21	1,0E-29	3,2E-36	6,0E-06	6,7E-08	3,9E-10	1,0E-16	7,4E-21
2,9E-01	7,5E-16	5,5E-28	2,4E-36	1,2E-43	2,6E-08	2,5E+00	1,1E-11	3,1E-20	3,7E-28	3,6E-34	6,2E-05	6,9E-06	4,2E-10	1,2E-16	8,9E-21
2,9E-01	2,4E-15	5,6E-27	7,6E-35	1,2E-41	2,6E-08	2,5E+00	3,7E-11	3,2E-19	1,2E-26	3,8E-32	6,2E-04	6,9E-04	4,3E-10	1,3E-16	9,4E-21
2,9E-01	7,8E-15	5,9E-26	2,5E-33	1,2E-39	2,7E-08	2,3E+00	1,1E-10	3,2E-18	3,9E-25	3,8E-30	5,5E-03	5,7E-02	4,3E-10	1,3E-16	9,9E-21
2,9E-01	3,0E-14	7,6E-25	9,5E-32	1,2E-37	3,5E-08	9,9E-01	2,1E-10	2,3E-17	9,5E-24	2,7E-28	1,1E-02	5,0E-01	2,7E-10	1,1E-16	9,1E-21
2,9E-01	1,1E-13	8,8E-24	3,3E-30	1,2E-35	4,1E-08	2,4E-01	2,0E-10	7,4E-17	1,0E-22	8,7E-27	7,0E-03	7,5E-01	8,1E-11	3,7E-17	3,4E-21
2,9E-01	3,4E-13	9,1E-23	1,1E-28	1,2E-33	4,2E-08	5,3E-02	1,4E-10	1,8E-16	7,6E-22	2,1E-25	3,5E-03	8,2E-01	1,9E-11	8,8E-18	8,3E-22
2,9E-01	1,1E-12	9,2E-22	3,4E-27	1,2E-31	4,3E-08	1,1E-02	9,8E-11	3,9E-16	5,3E-21	4,5E-24	1,6E-03	8,3E-01	4,1E-12	1,9E-18	1,8E-22

Tabla C-35. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte I.

Cu ⁺⁺	CuOH ⁺	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₃ ⁻	Cu(OH) ₄ ⁻⁻	Cu ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	CuCl ⁺	Cu ² (cr.)	Fe ² (cr.)	Fe ³ (cr.)	Cl ⁻	pH	Ionic strength
2,0E-02	4,4E-10	1,4E-17	6,9E-30	5,0E-42	2,2E-14	1,5E-01	1,9E+08	3,5E+14	1,8E+12	2,7E+00	0,0	3,376
2,3E-02	1,4E-09	1,4E-16	2,2E-28	5,7E-40	2,5E-13	1,5E-01	1,7E+07	3,2E+13	4,9E+10	2,7E+00	0,5	3,137
2,4E-02	4,4E-09	1,3E-15	6,9E-27	6,0E-38	2,5E-12	1,5E-01	1,7E+06	3,1E+12	1,5E+09	2,7E+00	1,0	3,063
2,4E-02	1,4E-08	1,3E-14	2,2E-25	6,0E-36	2,5E-11	1,5E-01	1,7E+05	3,0E+11	4,6E+07	2,7E+00	1,5	3,040
2,4E-02	4,4E-08	1,3E-13	6,9E-24	6,0E-34	2,5E-10	1,5E-01	1,7E+04	3,0E+10	1,5E+06	2,8E+00	2,0	3,034
2,4E-02	1,4E-07	1,3E-12	2,2E-22	6,0E-32	2,5E-09	1,5E-01	1,7E+03	3,0E+09	4,6E+04	2,8E+00	2,5	3,039

Tabla C-36. Concentraciones corregidas (Davies) de compuestos de cobre (II), compuestos de hierro (II) y compuestos de hierro (III) en la solución férrica en función del pH para todo el período de estudio. Parte II.

Fe ⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ (aq)	Fe(OH) ₃ ⁻	Fe(OH) ₄ ⁻⁻	FeCl ⁺	Fe ⁺⁺⁺	FeOH ⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃ (aq)	Fe(OH) ₄ ⁻	Fe ₂ (OH) ₂ ⁺⁺	Fe ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺	FeCl ⁺	FeCl ₂ ⁺	FeCl ₃ (aq)
5,6E-02	2,0E-11	1,6E-22	6,2E-34	2,2E-48	2,3E-01	1,4E-03	1,1E-05	3,9E-09	5,2E-16	4,6E-25	2,4E-09	1,5E-15	1,4E-01	1,8E+00	5,2E-01
6,4E-02	6,1E-11	1,5E-21	1,9E-32	2,5E-46	2,3E-01	2,1E-03	4,1E-05	4,1E-08	1,6E-14	4,8E-23	4,9E-08	4,7E-13	1,6E-01	1,9E+00	4,9E-01
6,6E-02	1,9E-10	1,5E-20	6,1E-31	2,6E-44	2,2E-01	2,4E-03	1,4E-04	4,1E-07	5,2E-13	4,9E-21	6,2E-07	6,6E-11	1,7E-01	1,9E+00	4,8E-01
6,7E-02	6,1E-10	1,5E-19	1,9E-29	2,7E-42	2,2E-01	2,5E-03	4,4E-04	4,1E-06	1,6E-11	4,9E-19	6,6E-06	7,3E-09	1,7E-01	1,9E+00	4,8E-01
6,7E-02	1,9E-09	1,5E-18	6,1E-28	2,7E-40	2,2E-01	2,5E-03	1,4E-03	4,1E-05	5,2E-10	4,9E-17	6,7E-05	7,5E-07	1,7E-01	1,9E+00	4,8E-01
6,7E-02	6,1E-09	1,5E-17	1,9E-26	2,7E-38	2,2E-01	2,5E-03	4,3E-03	4,1E-04	1,6E-08	4,8E-15	6,4E-04	7,1E-05	1,7E-01	1,9E+00	4,8E-01

Anexo D. Resultados trabajo experimental de Cementación

1. Experimentos de prueba

En esta sección se presentan las tablas correspondientes a los resultados obtenidos en los experimentos de prueba. También se incluyen los resultados ajustados por los tres métodos de reconciliación propuestos en este trabajo. Cabe destacar que se ha considerado una densidad de solución constante de $1,316 \frac{g}{ml}$ y una concentración inicial de $39,8 \frac{g}{L}$.

Tabla D-37. Resultados experimentos de prueba. Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δ masa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	Δ Cu [g]
1	A	60	263,20	3,22	263,20	3,22	0,000	39,80	0,00	36,70	11,45	0,251
2	B	60	131,60	3,03	131,60	3,03	0,000	39,80	0,00	34,45	13,26	0,133
3	A	60	131,60	3,33	131,60	3,33	0,000	39,80	0,00	35,15	8,95	0,167
4	B	60	131,60	3,14	131,60	3,14	0,000	39,80	0,00	36,22	7,59	0,120
5	C	60	118,44	2,85	118,44	2,80	0,054	39,80	0,00	38,39	1,11	0,096
6	C	60	118,44	2,79	118,44	2,79	0,004	39,80	0,00	37,74	1,92	0,132
7	A	15	131,60	3,45	131,60	3,98	-0,533	39,80	0,00	38,66	3,11	-0,010
8	B	15	118,44	3,21	118,44	3,76	-0,547	39,80	0,00	35,73	2,63	0,267
9	C	15	118,44	3,01	118,44	3,08	-0,067	39,80	0,00	39,17	0,89	0,029
10	D	15	118,44	3,37	118,44	3,48	-0,109	39,80	0,00	38,64	1,56	0,050
11	D	60	118,44	3,51	118,44	3,87	-0,356	39,80	0,00	37,92	4,05	0,013

Tabla D-38. Resultados experimentos de prueba. Parte II.

Exp.	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]
1	12,77	7,960	0,369	4,632	0,029	24
2	7,84	3,980	0,402	10,095	0,051	25
3	13,20	3,980	0,298	7,488	0,023	24
4	8,13	3,980	0,238	5,988	0,029	25
5	2,54	3,582	0,031	0,866	0,012	24
6	2,49	3,582	0,053	1,493	0,022	24
7	13,68	3,980	0,124	3,112	0,009	23
8	8,31	3,582	0,099	2,758	0,012	24
9	2,68	3,582	0,027	0,765	0,010	23
10	3,37	3,582	0,054	1,515	0,016	23
11	3,51	3,582	0,157	4,372	0,045	24

Tabla D-39. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 1). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δ masa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	Δ Cu [g]
1	A	60	263,20	3,22	263,20	3,86	-0,644	39,80	0,00	36,70	13,74	0,089
2	B	60	131,60	3,03	131,60	3,64	-0,606	39,80	0,00	34,45	15,91	-0,044
3	A	60	131,60	3,33	131,60	4,00	-0,666	39,80	0,00	35,15	10,74	0,036
4	B	60	131,60	3,14	131,60	3,77	-0,628	39,80	0,00	36,22	9,11	0,015

5	C	60	118,44	2,85	118,44	3,36	-0,505	39,80	0,00	38,39	1,33	0,082
6	C	60	118,44	2,79	118,44	3,34	-0,553	39,80	0,00	37,74	2,30	0,109
7	A	15	131,60	3,45	131,60	4,78	-1,329	39,80	0,00	38,66	3,73	-0,064
8	B	15	118,44	3,21	118,44	4,51	-1,298	39,80	0,00	35,73	3,16	0,224
9	C	15	118,44	3,01	118,44	3,69	-0,683	39,80	0,00	39,17	1,07	0,017
10	D	15	118,44	3,37	118,44	4,18	-0,805	39,80	0,00	38,64	1,87	0,026
11	D	60	118,44	3,51	118,44	4,64	-1,130	39,80	0,00	37,92	4,86	-0,056

Tabla D-40. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 1). Parte II.

Exp,	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]
1	12,767	7,960	0,531	6,670	0,042	24
2	7,842	3,980	0,579	14,537	0,074	25
3	13,203	3,980	0,429	10,783	0,033	24
4	8,126	3,980	0,343	8,623	0,042	25
5	2,539	3,582	0,045	1,248	0,018	24
6	2,486	3,582	0,077	2,150	0,031	24
7	13,679	3,980	0,178	4,481	0,013	23
8	8,307	3,582	0,142	3,972	0,017	24
9	2,682	3,582	0,039	1,101	0,015	23
10	3,367	3,582	0,078	2,182	0,023	23
11	3,506	3,582	0,225	6,295	0,064	24

Tabla D-41. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 2). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δmasa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	ΔCu [g]
1	A	60	263,20	3,22	263,20	2,58	0,644	39,80	0	36,70	9,16	0,384
2	B	60	131,60	3,03	131,60	2,42	0,606	39,80	0	34,45	10,61	0,278
3	A	60	131,60	3,33	131,60	2,66	0,666	39,80	0	35,15	7,16	0,274
4	B	60	131,60	3,14	131,60	2,51	0,628	39,80	0	36,22	6,07	0,205
5	C	60	118,44	2,85	118,44	2,24	0,613	39,80	0	38,39	0,89	0,107
6	C	60	118,44	2,79	118,44	2,23	0,561	39,80	0	37,74	1,54	0,151
7	A	15	131,60	3,45	131,60	3,19	0,264	39,80	0	38,66	2,49	0,035
8	B	15	118,44	3,21	118,44	3,01	0,205	39,80	0	35,73	2,10	0,303
9	C	15	118,44	3,01	118,44	2,46	0,548	39,80	0	39,17	0,71	0,039
10	D	15	118,44	3,37	118,44	2,78	0,586	39,80	0	38,64	1,25	0,069
11	D	60	118,44	3,51	118,44	3,09	0,417	39,80	0	37,92	3,24	0,069

Tabla D-42. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 2). Parte II.

Exp.	z (F. obj.)	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [gr/cm ²]	Tf [°C]
1	-0,027	12,767	7,960	0,236	2,964	0,018	24
2	-0,033	7,842	3,980	0,257	6,461	0,033	25
3	-0,059	13,203	3,980	0,191	4,793	0,014	24

4	-0,063	8,126	3,980	0,153	3,832	0,019	25
5	0,071	2,539	3,582	0,020	0,555	0,008	24
6	0,136	2,486	3,582	0,034	0,956	0,014	24
7	0,216	13,679	3,980	0,079	1,992	0,006	23
8	0,530	8,307	3,582	0,063	1,765	0,008	24
9	0,041	2,682	3,582	0,018	0,489	0,007	23
10	0,075	3,367	3,582	0,035	0,970	0,010	23
11	-0,374	3,506	3,582	0,100	2,798	0,029	24

Tabla D-43. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 3). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δ masa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	Δ Cu [g]
1	A	60	263,20	3,22	262,24	4,18	0,00	39,80	0,00	36,70	15,46	4E-07
2	B	60	131,60	3,03	131,13	3,50	0,00	39,80	0,00	34,45	15,65	3E-07
3	A	60	131,60	3,33	130,77	4,16	0,00	39,80	0,00	35,15	11,71	-3E-09
4	B	60	131,60	3,14	130,90	3,84	0,00	39,80	0,00	36,22	9,82	-2E-08
5	C	60	118,44	2,85	115,95	5,34	0,00	39,80	0,00	38,39	3,73	9E-07
6	C	60	118,44	2,79	116,01	5,22	0,00	39,80	0,00	37,74	4,89	8E-07
7	A	15	131,60	3,45	131,05	4,00	0,00	39,80	0,00	38,66	3,26	-3E-07
8	B	15	118,44	3,21	114,11	7,54	0,00	39,80	0,00	35,73	6,41	5E-08
9	C	15	118,44	3,01	119,79	1,66	0,00	39,80	0,00	39,17	0,99	-1E-07
10	D	15	118,44	3,37	118,05	3,76	0,00	39,80	0,00	38,64	3,08	1E-07
11	D	60	118,44	3,51	117,89	4,06	0,00	39,80	0,00	37,92	4,57	7E-07

Tabla D-44. Resultados experimentos de prueba con datos reconciliados (método 3). Parte II.

Exp.	z (F. obj.)	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [gr/cm ²]	Tf [°C]
1	5	12,767	7,960	0,647	8,123	0,051	24
2	1	7,842	3,980	0,547	13,749	0,070	25
3	4	13,203	3,980	0,487	12,243	0,037	24
4	3	8,126	3,980	0,377	9,480	0,046	25
5	160	2,539	3,582	0,199	5,561	0,078	24
6	79	2,486	3,582	0,255	7,123	0,103	24
7	0	13,679	3,980	0,130	3,274	0,010	23
8	77	8,307	3,582	0,484	13,500	0,058	24
9	6	2,682	3,582	0,016	0,457	0,006	23
10	24	3,367	3,582	0,116	3,229	0,034	23
11	0	3,506	3,582	0,186	5,180	0,053	24

2. Experimentos cinéticos definitivos

En esta sección se presentan las tablas correspondientes a los resultados obtenidos en los experimentos de cinética. También se incluyen los resultados ajustados por los tres métodos de reconciliación propuestos en este trabajo. Al igual que en la sección anterior, se ha considerado una densidad de solución constante de $1,316 \left[\frac{g}{ml} \right]$ y una concentración inicial de $39,8 \left[\frac{g}{L} \right]$.

Tabla D-45. Resultados experimentos de cinética. Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δ masa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	Δ Cu [g]
1	A	5	37,99	3,34	37,99	3,46	-0,118	39,80	0,00	37,40	2,38	-0,013
2	A	10	37,99	3,43	37,99	3,56	-0,128	39,80	0,00	34,89	4,09	-0,004
3	A	15	37,99	3,26	37,99	3,18	0,078	39,80	0,00	33,67	5,54	0,001
4	A	30	37,99	3,41	37,99	3,06	0,352	39,80	0,00	29,70	14,65	-0,157
5	A	5	37,99	3,27	37,99	3,43	-0,156	39,80	0,00	38,01	3,03	-0,052
6	A	10	37,99	3,59	37,99	3,75	-0,165	39,80	0,00	35,49	5,10	-0,067
7	A	15	37,99	3,58	37,99	3,61	-0,029	39,80	0,00	35,15	6,29	-0,093
8	A	30	37,99	3,47	37,99	3,49	-0,021	39,80	0,00	31,52	9,71	-0,100
9	B	5	37,99	3,40	37,99	3,54	-0,132	39,80	0,00	37,00	1,75	0,019
10	B	10	37,99	3,30	37,99	3,39	-0,096	39,80	0,00	34,37	2,95	0,057
11	B	15	37,99	3,43	37,99	3,40	0,030	39,80	0,00	35,94	4,68	-0,048
12	B	30	37,99	3,26	37,99	2,86	0,401	39,80	0,00	34,50	8,79	-0,098
13	B	5	37,99	3,79	37,99	4,05	-0,264	39,80	0,00	36,63	1,83	0,017
14	B	10	37,99	3,65	37,99	3,93	-0,273	39,80	0,00	36,91	3,01	-0,035
15	B	15	37,99	3,58	37,99	3,68	-0,104	39,80	0,00	36,48	4,76	-0,080
16	B	30	37,99	3,37	37,99	3,29	0,085	39,80	0,00	30,71	11,82	-0,126
17	C	5	37,99	3,46	37,99	3,51	-0,054	39,80	0,00	39,20	0,22	0,010
18	C	10	37,99	3,78	37,99	3,81	-0,031	39,80	0,00	40,31	0,45	-0,032
19	C	15	37,99	3,27	37,99	3,29	-0,019	39,80	0,00	39,32	0,74	-0,011
20	C	30	37,99	3,51	37,99	3,48	0,028	39,80	0,00	38,20	0,71	0,021
21	C	5	37,99	3,60	37,99	3,68	-0,076	39,80	0,00	38,60	0,29	0,024
22	C	10	37,99	3,92	37,99	3,97	-0,055	39,80	0,00	39,89	0,30	-0,015
23	C	15	37,99	3,88	37,99	3,91	-0,024	39,80	0,00	39,94	0,46	-0,022
24	C	30	37,99	3,93	37,99	3,86	0,078	39,80	0,00	41,74	0,68	-0,082
25	D	5	37,99	3,16	37,99	3,26	-0,098	39,80	0,00	38,50	0,93	0,007
26	D	10	37,99	3,50	37,99	3,65	-0,151	39,80	0,00	38,81	1,65	-0,032
27	D	15	37,99	3,64	37,99	3,71	-0,070	39,80	0,00	39,34	1,70	-0,050
28	D	30	37,99	3,31	37,99	3,20	0,109	39,80	0,00	37,00	2,84	-0,010
29	D	5	37,99	3,48	37,99	3,63	-0,145	39,80	0,00	38,90	0,92	-0,007
30	D	10	37,99	3,44	37,99	3,59	-0,149	39,80	0,00	39,26	1,77	-0,048
31	D	15	37,99	3,65	37,99	3,78	-0,123	39,80	0,00	39,46	2,85	-0,098
32	D	30	37,99	3,84	37,99	3,84	0,001	39,80	0,00	39,06	2,05	-0,057

Tabla D-46. Resultados experimentos de cinética. Parte II.

Exp.	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]	pH	Eh [mV]
1	13,237	1,149	0,082	7,158	0,006	26	< 0	475
2	13,600	1,149	0,146	12,666	0,011	28	< 0	465
3	12,917	1,149	0,176	15,330	0,014	31	< 0	459
4	13,540	1,149	0,449	39,043	0,033	35	0,05	437
5	12,977	1,149	0,104	9,042	0,008	27	< 0	474
6	14,225	1,149	0,191	16,657	0,013	30	0,07	467
7	14,195	1,149	0,227	19,756	0,016	31	0,09	460
8	13,742	1,149	0,339	29,467	0,025	34	0,18	445
9	8,808	1,149	0,062	5,384	0,007	26	< 0	477
10	8,537	1,149	0,100	8,716	0,012	28	< 0	469
11	8,877	1,149	0,159	13,847	0,018	29	< 0	460
12	8,429	1,149	0,251	21,849	0,030	33	< 0	445
13	9,799	1,149	0,074	6,451	0,008	27	0,06	476
14	9,458	1,149	0,118	10,288	0,012	28	0,07	469
15	9,265	1,149	0,175	15,261	0,019	30	0,16	462
16	8,728	1,149	0,389	33,813	0,045	36	0,34	436
17	3,078	1,149	0,008	0,672	0,003	26	< 0	477
18	3,366	1,149	0,017	1,492	0,005	26	< 0	475
19	2,916	1,149	0,024	2,120	0,008	26	< 0	475
20	3,126	1,149	0,025	2,151	0,008	28	< 0	473
21	3,207	1,149	0,011	0,928	0,003	25	< 0	478
22	3,489	1,149	0,012	1,037	0,003	26	< 0	476
23	3,458	1,149	0,018	1,563	0,005	26	< 0	473
24	3,506	1,149	0,026	2,282	0,007	27	< 0	470
25	3,161	1,149	0,030	2,640	0,010	26	< 0	476
26	3,500	1,149	0,060	5,248	0,018	27	< 0	473
27	3,640	1,149	0,063	5,494	0,017	28	< 0	473
28	3,307	1,149	0,091	7,913	0,026	31	< 0	466
29	3,478	1,149	0,033	2,904	0,010	26	< 0	477
30	3,433	1,149	0,063	5,523	0,018	26	< 0	473
31	3,649	1,149	0,108	9,365	0,029	28	< 0	468
32	3,840	1,149	0,079	6,857	0,021	31	< 0	468

Tabla D-47. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 1). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δmasa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	ΔCu [g]
1	A	5	37,99	3,34	37,99	4,15	-0,809	39,80	0,00	37,40	2,86	-0,05
2	A	10	37,99	3,43	37,99	4,27	-0,840	39,80	0,00	34,89	4,91	-0,07
3	A	15	37,99	3,26	37,99	3,82	-0,558	39,80	0,00	33,67	6,65	-0,08
4	A	30	37,99	3,41	37,99	3,67	-0,260	39,80	0,00	29,70	17,58	-0,35
5	A	5	37,99	3,27	37,99	4,11	-0,842	39,80	0,00	38,01	3,64	-0,10
6	A	10	37,99	3,59	37,99	4,50	-0,916	39,80	0,00	35,49	6,12	-0,15

7	A	15	37,99	3,58	37,99	4,33	-0,751	39,80	0,00	35,15	7,55	-0,19
8	A	30	37,99	3,47	37,99	4,18	-0,719	39,80	0,00	31,52	11,65	-0,25
9	B	5	37,99	3,40	37,99	4,24	-0,839	39,80	0,00	37,00	2,10	-0,01
10	B	10	37,99	3,30	37,99	4,07	-0,775	39,80	0,00	34,37	3,54	0,01
11	B	15	37,99	3,43	37,99	4,08	-0,650	39,80	0,00	35,94	5,62	-0,12
12	B	30	37,99	3,26	37,99	3,43	-0,171	39,80	0,00	34,50	10,55	-0,21
13	B	5	37,99	3,79	37,99	4,86	-1,074	39,80	0,00	36,63	2,20	-0,02
14	B	10	37,99	3,65	37,99	4,71	-1,058	39,80	0,00	36,91	3,61	-0,09
15	B	15	37,99	3,58	37,99	4,42	-0,841	39,80	0,00	36,48	5,71	-0,16
16	B	30	37,99	3,37	37,99	3,94	-0,572	39,80	0,00	30,71	14,18	-0,30
17	C	5	37,99	3,46	37,99	4,21	-0,756	39,80	0,00	39,20	0,26	0,01
18	C	10	37,99	3,78	37,99	4,57	-0,793	39,80	0,00	40,31	0,54	-0,04
19	C	15	37,99	3,27	37,99	3,95	-0,678	39,80	0,00	39,32	0,89	-0,02
20	C	30	37,99	3,51	37,99	4,18	-0,668	39,80	0,00	38,20	0,85	0,01
21	C	5	37,99	3,60	37,99	4,41	-0,811	39,80	0,00	38,60	0,35	0,02
22	C	10	37,99	3,92	37,99	4,76	-0,849	39,80	0,00	39,89	0,36	-0,02
23	C	15	37,99	3,88	37,99	4,69	-0,805	39,80	0,00	39,94	0,55	-0,03
24	C	30	37,99	3,93	37,99	4,63	-0,693	39,80	0,00	41,74	0,82	-0,09
25	D	5	37,99	3,16	37,99	3,91	-0,750	39,80	0,00	38,50	1,12	-0,01
26	D	10	37,99	3,50	37,99	4,39	-0,882	39,80	0,00	38,81	1,98	-0,06
27	D	15	37,99	3,64	37,99	4,46	-0,813	39,80	0,00	39,34	2,04	-0,08
28	D	30	37,99	3,31	37,99	3,84	-0,531	39,80	0,00	37,00	3,41	-0,05
29	D	5	37,99	3,48	37,99	4,35	-0,871	39,80	0,00	38,90	1,10	-0,02
30	D	10	37,99	3,44	37,99	4,30	-0,867	39,80	0,00	39,26	2,12	-0,08
31	D	15	37,99	3,65	37,99	4,53	-0,878	39,80	0,00	39,46	3,42	-0,15
32	D	30	37,99	3,84	37,99	4,61	-0,768	39,80	0,00	39,06	2,46	-0,09

Tabla D-48. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 1). Parte II.

Exp.	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]	pH	Eh [mV]
1	13,237	1,149	0,118	10,308	0,009	26	< 0	475
2	13,600	1,149	0,210	18,238	0,015	28	< 0	465
3	12,917	1,149	0,254	22,076	0,020	31	< 0	459
4	13,540	1,149	0,646	56,222	0,048	35	0,05	437
5	12,977	1,149	0,150	13,021	0,012	27	< 0	474
6	14,225	1,149	0,276	23,987	0,019	30	0,07	467
7	14,195	1,149	0,327	28,448	0,023	31	0,09	460
8	13,742	1,149	0,488	42,433	0,035	34	0,18	445
9	8,808	1,149	0,089	7,753	0,010	26	< 0	477
10	8,537	1,149	0,144	12,550	0,017	28	< 0	469
11	8,877	1,149	0,229	19,940	0,026	29	< 0	460
12	8,429	1,149	0,362	31,463	0,043	33	< 0	445
13	9,799	1,149	0,107	9,289	0,011	27	0,06	476

14	9,458	1,149	0,170	14,814	0,018	28	0,07	469
15	9,265	1,149	0,253	21,975	0,027	30	0,16	462
16	8,728	1,149	0,559	48,691	0,064	36	0,34	436
17	3,078	1,149	0,011	0,968	0,004	26	< 0	477
18	3,366	1,149	0,025	2,148	0,007	26	< 0	475
19	2,916	1,149	0,035	3,053	0,012	26	< 0	475
20	3,126	1,149	0,036	3,097	0,011	28	< 0	473
21	3,207	1,149	0,015	1,336	0,005	25	< 0	478
22	3,489	1,149	0,017	1,493	0,005	26	< 0	476
23	3,458	1,149	0,026	2,251	0,007	26	< 0	473
24	3,506	1,149	0,038	3,287	0,011	27	< 0	470
25	3,161	1,149	0,044	3,802	0,014	26	< 0	476
26	3,500	1,149	0,087	7,558	0,025	27	< 0	473
27	3,640	1,149	0,091	7,911	0,025	28	< 0	473
28	3,307	1,149	0,131	11,394	0,040	31	< 0	466
29	3,478	1,149	0,048	4,182	0,014	26	< 0	477
30	3,433	1,149	0,091	7,953	0,027	26	< 0	473
31	3,649	1,149	0,155	13,485	0,042	28	< 0	468
32	3,840	1,149	0,113	9,873	0,030	31	< 0	468

Tabla D-49. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 2). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δmasa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	ΔCu [g]
1	A	5	37,99	3,34	37,99	2,76	0,574	39,80	0,00	37,40	1,90	0,017
2	A	10	37,99	3,43	37,99	2,85	0,583	39,80	0,00	34,89	3,27	0,049
3	A	15	37,99	3,26	37,99	2,54	0,714	39,80	0,00	33,67	4,43	0,064
4	A	30	37,99	3,41	37,99	2,45	0,965	39,80	0,00	29,70	11,72	0,004
5	A	5	37,99	3,27	37,99	2,74	0,530	39,80	0,00	38,01	2,42	-0,015
6	A	10	37,99	3,59	37,99	3,00	0,585	39,80	0,00	35,49	4,08	0,002
7	A	15	37,99	3,58	37,99	2,89	0,693	39,80	0,00	35,15	5,03	-0,011
8	A	30	37,99	3,47	37,99	2,79	0,676	39,80	0,00	31,52	7,77	0,022
9	B	5	37,99	3,40	37,99	2,83	0,575	39,80	0,00	37,00	1,40	0,041
10	B	10	37,99	3,30	37,99	2,72	0,583	39,80	0,00	34,37	2,36	0,093
11	B	15	37,99	3,43	37,99	2,72	0,710	39,80	0,00	35,94	3,74	0,010
12	B	30	37,99	3,26	37,99	2,28	0,972	39,80	0,00	34,50	7,03	-0,008
13	B	5	37,99	3,79	37,99	3,24	0,546	39,80	0,00	36,63	1,46	0,044
14	B	10	37,99	3,65	37,99	3,14	0,513	39,80	0,00	36,91	2,41	0,008
15	B	15	37,99	3,58	37,99	2,95	0,633	39,80	0,00	36,48	3,81	-0,016
16	B	30	37,99	3,37	37,99	2,63	0,743	39,80	0,00	30,71	9,46	0,014
17	C	5	37,99	3,46	37,99	2,81	0,647	39,80	0,00	39,20	0,18	0,012
18	C	10	37,99	3,78	37,99	3,05	0,731	39,80	0,00	40,31	0,36	-0,026
19	C	15	37,99	3,27	37,99	2,63	0,639	39,80	0,00	39,32	0,59	-0,002
20	C	30	37,99	3,51	37,99	2,78	0,724	39,80	0,00	38,20	0,57	0,030

21	C	5	37,99	3,60	37,99	2,94	0,659	39,80	0,00	38,60	0,23	0,028
22	C	10	37,99	3,92	37,99	3,18	0,740	39,80	0,00	39,89	0,24	-0,010
23	C	15	37,99	3,88	37,99	3,12	0,757	39,80	0,00	39,94	0,37	-0,016
24	C	30	37,99	3,93	37,99	3,09	0,849	39,80	0,00	41,74	0,54	-0,073
25	D	5	37,99	3,16	37,99	2,61	0,555	39,80	0,00	38,50	0,74	0,018
26	D	10	37,99	3,50	37,99	2,92	0,580	39,80	0,00	38,81	1,32	-0,010
27	D	15	37,99	3,64	37,99	2,97	0,673	39,80	0,00	39,34	1,36	-0,027
28	D	30	37,99	3,31	37,99	2,56	0,749	39,80	0,00	37,00	2,27	0,023
29	D	5	37,99	3,48	37,99	2,90	0,580	39,80	0,00	38,90	0,74	0,005
30	D	10	37,99	3,44	37,99	2,87	0,568	39,80	0,00	39,26	1,42	-0,025
31	D	15	37,99	3,65	37,99	3,02	0,632	39,80	0,00	39,46	2,28	-0,059
32	D	30	37,99	3,84	37,99	3,07	0,770	39,80	0,00	39,06	1,64	-0,029

Tabla D-50. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 2). Parte II.

Exp.	z (F. Obj.)	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]	pH	Eh [mV]
1	0,261	13,237	1,149	0,053	4,581	0,004	26	< 0	475
2	-0,532	13,600	1,149	0,093	8,106	0,007	28	< 0	465
3	-0,187	12,917	1,149	0,113	9,811	0,009	31	< 0	459
4	-0,022	13,540	1,149	0,287	24,988	0,021	35	0,05	437
5	0,359	12,977	1,149	0,066	5,787	0,005	27	< 0	474
6	-0,165	14,225	1,149	0,122	10,661	0,009	30	0,07	467
7	-0,080	14,195	1,149	0,145	12,644	0,010	31	0,09	460
8	-0,050	13,742	1,149	0,217	18,859	0,016	34	0,18	445
9	0,219	8,808	1,149	0,040	3,446	0,004	26	< 0	477
10	1,705	8,537	1,149	0,064	5,578	0,008	28	< 0	469
11	-0,224	8,877	1,149	0,102	8,862	0,011	29	< 0	460
12	-0,036	8,429	1,149	0,161	13,984	0,019	33	< 0	445
13	0,260	9,799	1,149	0,047	4,128	0,005	27	0,06	476
14	0,629	9,458	1,149	0,076	6,584	0,008	28	0,07	469
15	-0,173	9,265	1,149	0,112	9,767	0,012	30	0,16	462
16	-0,033	8,728	1,149	0,249	21,641	0,028	36	0,34	436
17	0,084	3,078	1,149	0,005	0,430	0,002	26	< 0	477
18	0,059	3,366	1,149	0,011	0,955	0,003	26	< 0	475
19	0,079	2,916	1,149	0,016	1,357	0,005	26	< 0	475
20	0,119	3,126	1,149	0,016	1,376	0,005	28	< 0	473
21	0,104	3,207	1,149	0,007	0,594	0,002	25	< 0	478
22	0,073	3,489	1,149	0,008	0,663	0,002	26	< 0	476
23	0,071	3,458	1,149	0,011	1,001	0,003	26	< 0	473
24	0,017	3,506	1,149	0,017	1,461	0,005	27	< 0	470
25	0,109	3,161	1,149	0,019	1,690	0,006	26	< 0	476
26	0,117	3,500	1,149	0,039	3,359	0,011	27	< 0	473
27	0,093	3,640	1,149	0,040	3,516	0,011	28	< 0	473

28	0,456	3,307	1,149	0,058	5,064	0,018	31	< 0	466
29	0,101	3,478	1,149	0,021	1,859	0,006	26	< 0	477
30	0,095	3,433	1,149	0,041	3,535	0,012	26	< 0	473
31	0,108	3,649	1,149	0,069	5,993	0,019	28	< 0	468
32	0,116	3,840	1,149	0,050	4,388	0,013	31	< 0	468

Tabla D-51. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 3). Parte I.

Exp.	Mat.	Tpo. [min]	mi (l) [g]	mi (s) [g]	mf (l) [g]	mf (s) [g]	Δmasa [g]	yi (l) [g/L]	yi (s) [%]	yf (l) [g/L]	yf (s) [%]	ΔCu [g]
1	A	5	37,99	3,34	37,77	3,56	0,00	39,80	0,00	37,40	2,12	1E-08
2	A	10	37,99	3,43	37,87	3,55	0,00	39,80	0,00	34,89	4,08	1E-11
3	A	15	37,99	3,26	37,99	3,26	0,00	39,80	0,00	33,67	5,43	-2E-11
4	A	30	37,99	3,41	37,99	3,41	0,00	39,80	0,00	29,70	8,54	-2E-08
5	A	5	37,99	3,27	37,39	3,88	0,00	39,80	0,00	38,01	1,78	1E-08
6	A	10	37,99	3,59	37,99	3,59	0,00	39,80	0,00	35,49	3,47	2E-11
7	A	15	37,99	3,58	37,99	3,58	0,00	39,80	0,00	35,15	3,75	3E-11
8	A	30	37,99	3,47	37,99	3,47	0,00	39,80	0,00	31,52	6,90	1E-07
9	B	5	37,99	3,40	37,99	3,40	0,00	39,80	0,00	37,00	2,38	4E-12
10	B	10	37,99	3,30	37,16	4,14	0,00	39,80	0,00	34,37	4,32	-1E-08
11	B	15	37,99	3,43	37,99	3,43	0,00	39,80	0,00	35,94	3,25	5E-08
12	B	30	37,99	3,26	37,99	3,26	0,00	39,80	0,00	34,50	4,70	1E-07
13	B	5	37,99	3,79	37,99	3,79	0,00	39,80	0,00	36,63	2,42	-2E-08
14	B	10	37,99	3,65	37,59	4,06	0,00	39,80	0,00	36,91	2,33	2E-09
15	B	15	37,99	3,58	37,86	3,71	0,00	39,80	0,00	36,48	2,68	1E-08
16	B	30	37,99	3,37	37,99	3,37	0,00	39,80	0,00	30,71	7,78	-3E-09
17	C	5	37,99	3,46	37,99	3,45	0,00	39,80	0,00	39,20	0,50	-1E-10
18	C	10	37,99	3,78	36,84	4,94	0,00	39,80	0,00	40,31	0,42	-4E-09
19	C	15	37,99	3,27	37,59	3,68	0,00	39,80	0,00	39,32	0,71	-3E-10
20	C	30	37,99	3,51	37,99	3,51	0,00	39,80	0,00	38,20	1,32	2E-10
21	C	5	37,99	3,60	37,99	3,60	0,00	39,80	0,00	38,60	0,96	-5E-10
22	C	10	37,99	3,92	37,48	4,43	0,00	39,80	0,00	39,89	0,30	1E-09
23	C	15	37,99	3,88	37,18	4,70	0,00	39,80	0,00	39,94	0,44	6E-11
24	C	30	37,99	3,93	35,26	6,67	0,00	39,80	0,00	41,74	0,46	4E-09
25	D	5	37,99	3,16	37,99	3,16	0,00	39,80	0,00	38,50	1,19	4E-12
26	D	10	37,99	3,50	37,10	4,40	0,00	39,80	0,00	38,81	1,25	6E-09
27	D	15	37,99	3,64	36,71	4,93	0,00	39,80	0,00	39,34	1,05	4E-09
28	D	30	37,99	3,31	37,99	3,31	0,00	39,80	0,00	37,00	2,44	0E+00
29	D	5	37,99	3,48	37,72	3,75	0,00	39,80	0,00	38,90	0,91	6E-09
30	D	10	37,99	3,44	36,78	4,65	0,00	39,80	0,00	39,26	1,12	-3E-09
31	D	15	37,99	3,65	36,62	5,03	0,00	39,80	0,00	39,46	1,02	-7E-08
32	D	30	37,99	3,84	36,81	5,03	0,00	39,80	0,00	39,06	1,12	-4E-08

Tabla D-52. Resultados experimentos de cinética con datos reconciliados (método 3). Parte II.

Exp.	z (F. Obj.)	área nominal [cm ²]	Cu inicial [g]	Cu depositado [g]	Eficiencia [%]	Cu depositado por área nominal [g/cm ²]	Tf [°C]	pH	Eh [mV]
1	0	13,237	1,149	0,076	6,585	0,006	26	< 0	475
2	0	13,600	1,149	0,145	12,624	0,011	28	< 0	465
3	0	12,917	1,149	0,177	15,402	0,014	31	< 0	459
4	5	13,540	1,149	0,292	25,377	0,022	35	0,05	437
5	5	12,977	1,149	0,069	6,020	0,005	27	< 0	474
6	3	14,225	1,149	0,124	10,829	0,009	30	0,07	467
7	4	14,195	1,149	0,134	11,683	0,009	31	0,09	460
8	2	13,742	1,149	0,239	20,804	0,017	34	0,18	445
9	3	8,808	1,149	0,081	7,035	0,009	26	< 0	477
10	7	8,537	1,149	0,179	15,546	0,021	28	< 0	469
11	2	8,877	1,149	0,111	9,698	0,013	29	< 0	460
12	6	8,429	1,149	0,153	13,317	0,018	33	< 0	445
13	3	9,799	1,149	0,092	7,965	0,009	27	0,06	476
14	1	9,458	1,149	0,095	8,242	0,010	28	0,07	469
15	5	9,265	1,149	0,100	8,664	0,011	30	0,16	462
16	3	8,728	1,149	0,262	22,839	0,030	36	0,34	436
17	41	3,078	1,149	0,017	1,507	0,006	26	< 0	477
18	2	3,366	1,149	0,021	1,806	0,006	26	< 0	475
19	0	2,916	1,149	0,026	2,269	0,009	26	< 0	475
20	18	3,126	1,149	0,046	4,020	0,015	28	< 0	473
21	134	3,207	1,149	0,035	3,015	0,011	25	< 0	478
22	0	3,489	1,149	0,013	1,141	0,004	26	< 0	476
23	1	3,458	1,149	0,021	1,798	0,006	26	< 0	473
24	16	3,506	1,149	0,031	2,685	0,009	27	< 0	470
25	2	3,161	1,149	0,038	3,266	0,012	26	< 0	476
26	3	3,500	1,149	0,055	4,792	0,016	27	< 0	473
27	6	3,640	1,149	0,052	4,494	0,014	28	< 0	473
28	1	3,307	1,149	0,081	7,035	0,024	31	< 0	466
29	0	3,478	1,149	0,034	2,955	0,010	26	< 0	477
30	6	3,433	1,149	0,052	4,516	0,015	26	< 0	473
31	13	3,649	1,149	0,051	4,448	0,014	28	< 0	468
32	8	3,840	1,149	0,056	4,914	0,015	31	< 0	468

Anexo E. Cálculo de potenciales de oxidación de hierro (II) a hierro (III)

En esta sección se presentan los cálculos del potencial a 40 [°C] de diferentes reacciones de oxidación de hierro (II) a hierro (III). Las concentraciones utilizadas corresponden a los valores proporcionados por el software *Chem EQL* aplicado a la solución de salida del proceso de Cloración (solución férrica).

1. Oxidación de ion ferroso a ion férrico

Para la semi-reacción Fe^{+2}/Fe^{+3} el potencial estándar corresponde a:

$$E_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}}^{\circ} = -0,77 [V]$$

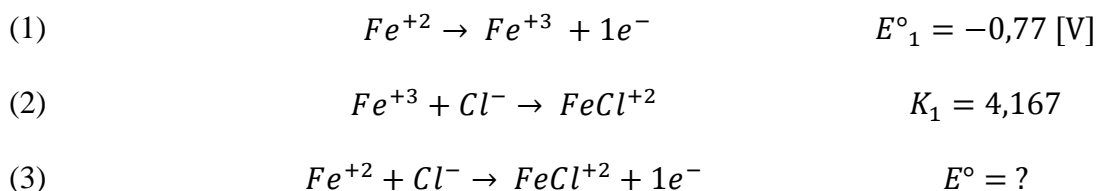
Con este potencial se puede calcular el potencial para la reacción Fe^{+2}/Fe^{+3} :

$$E_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} = E_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \right)$$
$$E_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{2,52 \cdot 10^{-3}}{6,69 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$E_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} = -0,673 [V]$$

2. Oxidación de ion ferroso a ion férrico mono-clorurado

Para la semi-reacción $Fe^{+2}/FeCl^{+2}$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(3) = (1) + (2)$$

Es decir:

$$\Delta G^{\circ}_{(3)} = \Delta G^{\circ}_{(1)} + \Delta G^{\circ}_{(2)}$$
$$-nFE^{\circ}_{(3)} = -nFE^{\circ}_{(1)} + (-RT \ln K_{(2)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(3)} = E^\circ_{(1)} + \frac{RT}{F} \ln K_{(2)}$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} + 0,0591 \cdot \log K_1$$

$$E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,77 + 0,0591 \cdot \log(4,167)$$

$$E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,733 \text{ [V]}$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ\text{C}$ para la reacción $\text{Fe}^{+2}/\text{FeCl}^{+2}$:

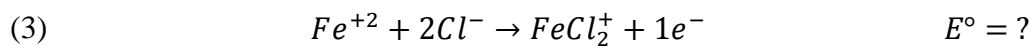
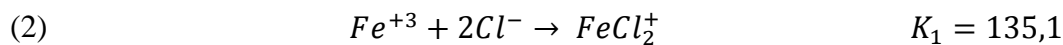
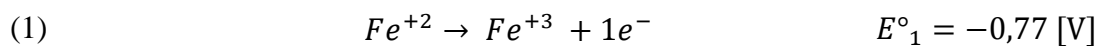
$$E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FeCl}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]} \right)$$

$$E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,733 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,72 \cdot 10^{-1}}{6,69 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,761 \text{ [V]}}$$

3. Oxidación de ion ferroso a ion férrico di-clorurado

Para la semi-reacción $\text{Fe}^{+2}/\text{FeCl}_2^+$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(3) = (1) + (2)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(3)} = \Delta G^\circ_{(1)} + \Delta G^\circ_{(2)}$$

$$-nFE^\circ_{(3)} = -nFE^\circ_{(1)} + (-RT \ln K_{(2)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(3)} = E^\circ_{(1)} + \frac{RT}{F} \ln K_{(2)}$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$\begin{aligned} E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} &= E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} + 0,0591 \cdot \log K_1 \\ E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} &= -0,77 + 0,0591 \cdot \log(135,1) \end{aligned}$$

$$E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,644 \text{ [V]}$$

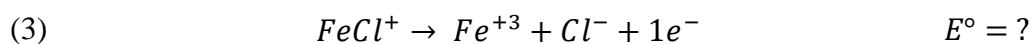
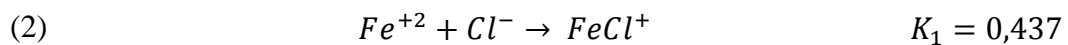
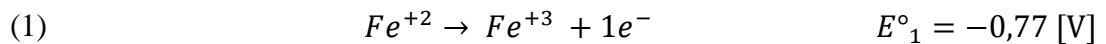
Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ\text{C}$ para la reacción $\text{Fe}^{+2}/\text{FeCl}_2^+$:

$$\begin{aligned} E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} &= E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FeCl}_2^+]}{[\text{Fe}^{+2}]} \right) \\ E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} &= -0,644 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,86}{6,69 \cdot 10^{-2}} \right) \end{aligned}$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,742 \text{ [V]}}$$

4. Oxidación de ion ferroso mono-clorurado a ion férrico

Para la semi-reacción $\text{FeCl}^+/\text{Fe}^{+3}$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(3) = (1) - (2)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(3)} = \Delta G^\circ_{(1)} - \Delta G^\circ_{(2)}$$

$$-nFE^\circ_{(3)} = -nFE^\circ_{(1)} - (-RT \ln K_{(2)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(3)} = E^\circ_{(1)} - \frac{RT}{F} \ln K_{(2)}$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} - 0,0591 \cdot \log K_1$$

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \log(0,437)$$

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = -0,749 \text{ [V]}$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ\text{C}$ para la reacción $\text{FeCl}^+ / \text{Fe}^{+3}$:

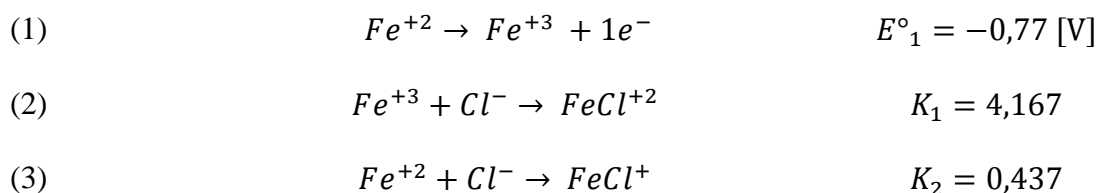
$$E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = E^\circ_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{FeCl}^+]}\right)$$

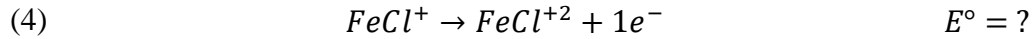
$$E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = -0,749 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{2,52 \cdot 10^{-3}}{2,23 \cdot 10^{-1}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{Fe}^{+3}}} = -0,617 \text{ [V]}}$$

5. Oxidación de ion ferroso mono-clorurado a ion férrico mono-clorurado

Para la semi-reacción $\text{FeCl}^+ / \text{FeCl}^{+2}$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:





Así, se tiene que:

$$(4) = (1) + (2) - (3)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(4)} = \Delta G^\circ_{(1)} + \Delta G^\circ_{(2)} - \Delta G^\circ_{(3)}$$

$$-nFE^\circ_{(4)} = -nFE^\circ_{(1)} + (-RT \ln K_{(2)}) - (-RT \ln K_{(3)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(4)} = E^\circ_{(1)} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{(3)}}{K_{(2)}} \right)$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ C$, $R = 8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{C}{mol} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = E^\circ_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{0,437}{4,167} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = -0,712 [V]$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ C$ para la reacción $FeCl^+/FeCl^{+2}$:

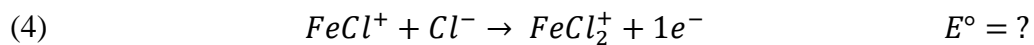
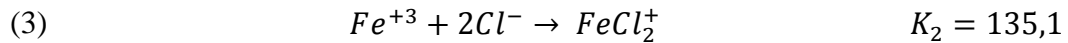
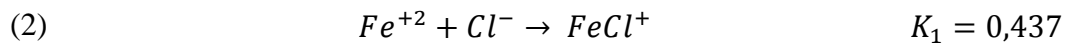
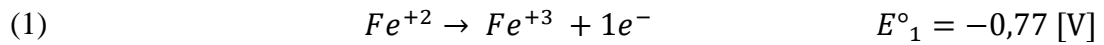
$$E_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[FeCl^{+2}]}{[FeCl^+]} \right)$$

$$E_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = -0,712 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,72 \cdot 10^{-1}}{2,23 \cdot 10^{-1}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{FeCl^+}{FeCl^{+2}}} = -0,704}$$

6. Oxidación de ion ferroso mono-clorurado a ion férrico di-clorurado

Para la semi-reacción $FeCl^+ / FeCl_2^+$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(4)} = \Delta G^\circ_{(1)} - \Delta G^\circ_{(2)} + \Delta G^\circ_{(3)}$$

$$-nFE^\circ_{(4)} = -nFE^\circ_{(1)} - (-RT \ln K_{(2)}) + (-RT \ln K_{(3)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(4)} = E^\circ_{(1)} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{(3)}}{K_{(2)}} \right)$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ C$, $R = 8,314 \left[\frac{J}{mol K} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{C}{mol} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl_2^+}} = E^\circ_{\frac{Fe^{+2}}{Fe^{+3}}} + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl_2^+}} = -0,77 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{135,1}{0,437} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{FeCl^+}{FeCl_2^+}} = -0,623 \text{ [V]}$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ\text{C}$ para la reacción $\text{FeCl}^+ / \text{FeCl}_2^+$:

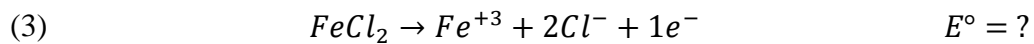
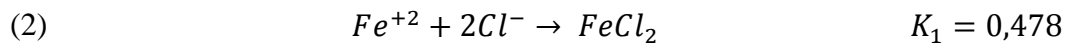
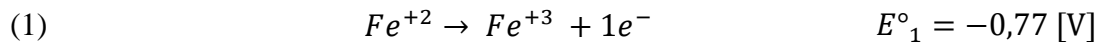
$$E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{FeCl}_2^+}} = E^\circ_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{FeCl}_2^+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FeCl}_2^+]}{[\text{FeCl}^+]} \right)$$

$$E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,623 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,86}{2,23 \cdot 10^{-1}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{FeCl}^+}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,685 \text{ [V]}}$$

7. Oxidación de cloruro ferroso a ion férrico

Para la semi-reacción $\text{FeCl}_2 / \text{Fe}^{+3}$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(3) = (1) - (2)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(3)} = \Delta G^\circ_{(1)} - \Delta G^\circ_{(2)}$$

$$-nFE^\circ_{(3)} = -nFE^\circ_{(1)} - (-RT \ln K_{(2)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(3)} = E^\circ_{(1)} - \frac{RT}{F} \ln(K_{(2)})$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{Fe}^{+3}}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} - 0,0591 \cdot \log K_1$$

$$E^{\circ}_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \log(0,478)$$

$$E^{\circ}_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} = -0,751 [V]$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^{\circ}C$ para la reacción $FeCl_2/Fe^{+3}$:

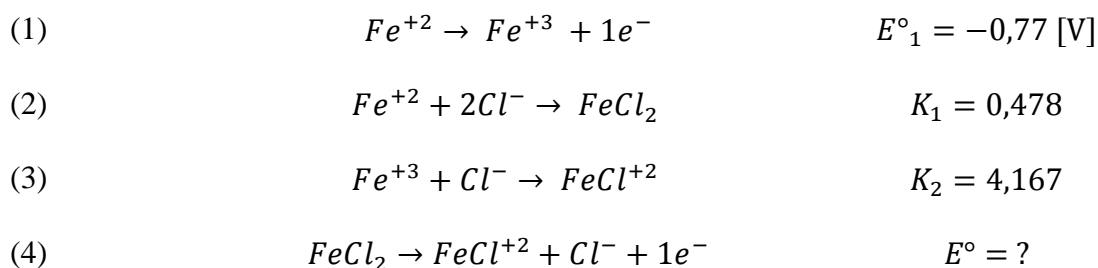
$$E_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} = E^{\circ}_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Fe^{+3}]}{[FeCl_2]} \right)$$

$$E_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} = -0,751 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{2,52 \cdot 10^{-3}}{2,74 \cdot 10^{-1}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{FeCl_2}{Fe^{+3}}} = -0,654 [V]}$$

8. Oxidación de cloruro ferroso a ion férrico mono-clorurado

Para la semi-reacción $FeCl_2/FeCl^{+2}$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G^{\circ}_{(4)} = \Delta G^{\circ}_{(1)} - \Delta G^{\circ}_{(2)} + \Delta G^{\circ}_{(3)}$$

$$-nFE^{\circ}_{(4)} = -nFE^{\circ}_{(1)} - (-RT \ln K_{(2)}) + (-RT \ln K_{(3)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^{\circ}_{(4)} = E^{\circ}_{(1)} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{(2)}}{K_{(3)}} \right)$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^{\circ}\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$E^{\circ}_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

$$E^{\circ}_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{0,478}{4,167} \right)$$

$$E^{\circ}_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,714 \text{ [V]}$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^{\circ}\text{C}$ para la reacción $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}^{+2}$:

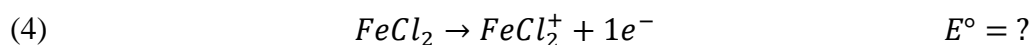
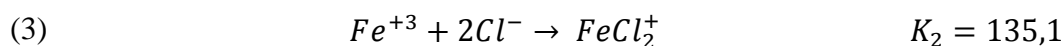
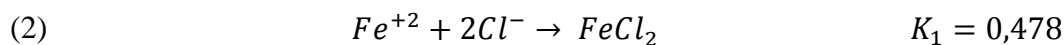
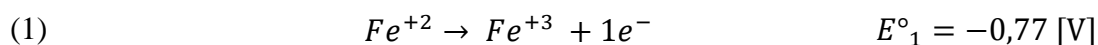
$$E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = E^{\circ}_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FeCl}^{+2}]}{[\text{FeCl}_2]} \right)$$

$$E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,714 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,72 \cdot 10^{-1}}{6,69 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}^{+2}}} = -0,742 \text{ [V]}}$$

9. Oxidación de cloruro ferroso a ion férrico di-clorurado.

Para la semi-reacción $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_2^+$ el potencial estándar se obtiene de la siguiente manera:



Así, se tiene que:

$$(4) = (1) - (2) + (3)$$

Es decir:

$$\Delta G^\circ_{(4)} = \Delta G^\circ_{(1)} - \Delta G^\circ_{(2)} + \Delta G^\circ_{(3)}$$

$$-nFE^\circ_{(4)} = -nFE^\circ_{(1)} - (-RT \ln K_{(2)}) + (-RT \ln K_{(3)})$$

Considerando que $n = 1$ y reordenando, se tiene que:

$$E^\circ_{(4)} = E^\circ_{(1)} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{K_{(2)}}{K_{(3)}} \right)$$

Reescribiendo la expresión anterior para $T = 25^\circ\text{C}$, $R = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right]$ y $F = 96.500 \left[\frac{\text{C}}{\text{mol}} \right]$ se tiene:

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = E^\circ_{\frac{\text{Fe}^{+2}}{\text{Fe}^{+3}}} - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{0,478}{135,1} \right)$$

$$E^\circ_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,625 \text{ [V]}$$

Con este potencial se puede calcular el potencial a $T = 40^\circ\text{C}$, para la reacción $\text{FeCl}_2 / \text{FeCl}_2^+$:

$$E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = E^\circ_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{FeCl}_2^+]}{[\text{FeCl}_2]} \right)$$

$$E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,625 - 0,0591 \cdot \left(\frac{313}{273} \right) \log \left(\frac{1,86}{6,69 \cdot 10^{-2}} \right)$$

$$\boxed{E_{\frac{\text{FeCl}_2}{\text{FeCl}_2^+}} = -0,723 \text{ [V]}}$$

Anexo F. Resultados trabajo experimental de Cloración

En esta sección se presentan las tablas correspondientes a los resultados obtenidos en las mediciones experimentales referidas al proceso de cloración. Se incluyen los resultados de la medición del potencial para distintos valores de la razón ion férrico/ion ferroso y los resultados de la medición del potencial para distintas concentraciones de ion cloruro.

Tabla F-53. Resultados de la curva de potencial vs. razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$.

Volumen Fe^{+2} [ml]	Volumen Fe^{+3} [ml]	Volumen total [ml]	Razón $\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]}$	E [mV]
2	0	2	0	328
3	1	4	0,33	404
2	1	3	0,5	414
1	1	2	1	441
1	2	3	2	454
1	3	4	3	474
0	2	2	$+\infty$	683

Tabla F-54. Resultados de la curva de potencial del par Fe^{+2}/Fe^{+3} vs. la concentración de ion cloruro.

Volumen de solución [ml]	$[Cl^-]$	E [mV]
4	0	441
4	0,2	444
4	0,5	446
4	1	451
4	2	454

Anexo G. Códigos *Matlab* utilizados

A continuación se presentan los códigos de los programas utilizados en este trabajo.

1. Modelo de cinética de reacción de Cementación

I. Zero.m

```
clear all;
clc;

%Programa principal para el ajuste del modelo de Cementación

tspan = [0 5 10 15 30]; %tiempo de reacción
V = 30; %volumen solución utilizada, 30 [ml]
U = [0.7 2.48 1]; %vector de solución inicial [k0, S0, B0]
%El valor de S0=A, que depende del vector "y" escogido posteriormente
C0 = 0.63; %concentración inicial de cobre en solución [M]

%Vectores "y" de respuestas. Indican la concentración de cobre remanente en
%la solución después de la reacción.

%y=[0.630 0.617 0.610 0.606 0.587]; %A=1.04 (material A)
%y=[0.630 0.608 0.603 0.597 0.581]; %A=0.81 (material B)
%y=[0.630 0.621 0.624 0.6196 0.6193]; %A=2.18 (material C)
y=[0.630 0.6188 0.6162 0.6145 0.6143]; %A=2.48 (material D)

k=U;

M = fminsearch(@(k)second(tspan,k,C0,V,y), U);
```

II. Second.m

```
function z=second(tspan,k,C0,V,y) %función que calcula las diferencias
cuadráticas entre dos vectores

[t,x]=ode45(@(t,x)third(t,x,k,V), tspan, C0);
z = (y-x')*(y'-x);
```

III. Third.m

```
function xdot=third(t,x,k,V) %función que representa la derivada de la
concentración de Cu+2 con respecto al tiempo

xdot=zeros(1,1);
xdot(1)= - k(1)*0.08*(x(1)).^(1)*(k(2)./V).^k(3);
```

2. Modelo empírico del proceso de Cloración

I. Principal.m

```
clear all;
%% Programa principal del proceso de Cloración para realizar el ajuste

%% Incógnitas que deberán ser encontradas con mínimos cuadrados

%P es el vector de parámetros P = [k n m] que se debe encontrar
%P(1)=k; k es la constante cinética para la reacción de cloración
%P(2)=n; n es el orden parcial de la reacción con respecto al ion ferroso
%P(3)=m; m es el orden parcial de la reacción con respecto al cloro gas

%% Variable Operacional y Condiciones iniciales (DEFINIDAS POR EL USUARIO)

tspan=[0 50]; %vector de tiempo a considerar [min]
Fe2o=2.994; %concentración inicial de ion ferroso [M]
Cl2o=0.5*2.994; %concentración inicial de Cloro gaseoso [M]
Co=[Fe2o Cl2o]; %vector de condiciones iniciales

%% Resolución de la ecuación diferencial y minimización con fminsearch

Po=[0.008 1 0.6]; %solución inicial para la minimización

[T,X]=ode45(@ (t,x) cinetica(t,x,Po),tspan,Co); %utilizo Po (solución inicial)
xlmod=X(:,1);
%Este gráfico es opcional, por si se desean ver los resultados con la solución
inicial
%plot(T,xlmod)
%title('Curva Modelo Inicial (con la solución inicial)')
%xlabel('Tiempo [min]')
%ylabel('Concentración de Fe+2 [M]')

[P2,fval,exitflag,output]=fminsearch(@(P) sumdif2(P,tspan,Co),Po); %calculo P2
vector de parámetros que minimizan sumdif2

%fval entrega el valor de la función sumdif2; exitflag toma valores 1 (si se
%encuentra solución dentro de la tolerancia de la función, 0 si se alcanza
%el máximo de iteraciones posibles o -1 si fue detenido por el usuario y
%output es una estructura de datos que incluye el número de iteraciones
%realizadas.

[T,X]=ode45(@ (t,x) cinetica(t,x,P2),tspan,Co); %utilizando P2 (ajuste)
xlmod=X(:,1);
figure
plot(T,xlmod)
title('curva modelo final(con los parámetros ajustados)')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('Concentración de Fe+2 [M]')

%Gráfico de los datos "reales" (datos de planta)
Eref=0.2;
E=(1/1000)*(T.*2.1424+431.79);
xlexp=Co(1)./(1+10.^( (E+Eref-0.77)./(0.0591*313/298) ));
xlexp(1)=Co(1); %este punto se ingresa "manualmente"
```

```

figure
plot(T,x1exp)
title('curva experimental o "real" (datos de planta)')
xlabel('tiempo [min]')
ylabel('Concentración de Fe+2 [M]')

```

II. cinética.m

```

function dx=cinetica(t,x,P) %función que representa la derivada de la
concentración de Fe+2 con respecto al tiempo

%% Inicializamos el vector columna
dx=zeros(2,1);
dx(1)=-P(1)*(x(1)).^P(2)*(x(2)).^P(3); %Ecuación diferencial para el
consumo/generación de Fe+2
dx(2)=-0.5*(P(1)*(x(1)).^P(2)*(x(2)).^P(3)); %Ecuación diferencial para el
consumo/generación de Cl2

```

III. sumdif2.m

```

function z=sumdif2(P,tspan,Co) %función que calcula la suma de diferencias
cuadráticas entre dos vectores

[T,X]=ode45(@(t,x)cinetica(t,x,P),tspan,Co);
xlmod=X(:,1);
%Aquí agregamos la curva de datos "reales" o "experimentales" (datos de
planta)
%Se considera 0,2 [V] como voltaje de referencia Eref debido a la medición del
potencial con electrodo de cloruro de plata.
Eref=0.2;
E=(1/1000)*(T.*2.1424+431.79);
x1exp=Co(1)./(1+10.^(E+Eref-0.77)./(0.0591*313/298));
x1exp(1)=Co(1);

z=sum((xlmod-x1exp).^2);

```

3. Correlación Multivariable

I. CorrelaciónMulti.m

%Programa que calcula los parámetros del modelo para la eficiencia. En este programa la matriz A se debe ingresar manualmente, donde la primera columna es un vector de 1 y las columnas siguientes son los valores diarios de cada variable. El procedimiento se debe repetir para los procesos de Cementación y Cloración.

```

%Eficiencia=a + b[Cu+2]+ c[Fe+2] + d [Fe+3] + e[Fe0] %Ejemplo de modelo
A1=[
1.000 1.000 0.739 -0.925 -0.449;
.
.
1.000 0.228 0.859 -0.709 0.081];

```

```

T1=A1';

%Eficiencia=a + b[Cu+2]+c[Fe+3]+ d[Fe+3]/[Fe+2] + e[Cu inicial/Fe0]
A2=[
1.000    1.000    -0.925    -0.995    -0.395;
.
.
.
1.000    0.228    -0.709    -0.980    -0.860];

T2=A2';

%b1=etha
b1=[
0.157;
.
.
.
0.583];

%b2=etha * Cu inicial
b2=[
0.487 ;
.
.
.
0.093];

%Resuelvo utilizando b1 y A1
sol1=inv(T1*A1)*T1*b1;

%Resuelvo utilizando b2 y A1
sol2=inv(T1*A1)*T1*b2;

%Resuelvo utilizando b1 y A2
sol3=inv(T2*A2)*T2*b1;

%Resuelvo utilizando b2 y A2
sol4=inv(T2*A2)*T2*b2;

```

Anexo H. Correlación entre procesos

1. Cementación vs. Lixiviación

En esta sección se presentan los valores de extracción de cobre diario en los procesos de Cementación y Lixiviación para los meses de junio, julio y agosto utilizados en el estudio de correlación entre ambos procesos.

Tabla H-55. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Eficiencia Cem. [%]	60,7	83,4	92,2	94,6	97,8	65,9	86,5	85,0	90,8	38,1	66,4	87,0	93,3	98,2	91,7
Eficiencia Lix [%]	94,9	96,5	95,2	96,4	96,4	96,6	96,6	95,6	95,4	90,3	97,3	95,9	95,3	94,8	95,1

Tabla H-56. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Eficiencia Cem. [%]	80,0	58,8	80,9	86,1	50,9	48,4	66,3	81,7	81,0	83,4	78,6	72,4	66,3	84,3
Eficiencia Lix [%]	95,0	94,8	94,6	94,1	95,6	93,1	93,3	93,2	96,2	96,0	95,8	93,0	97,0	98,2

Tabla H-57. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (julio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18
Eficiencia Cem. [%]	61,4	87,8	91,6	97,6	99,4	99,1	89,8	95,2	97,5	97,0	98,1	98,4	99,5
Eficiencia Lix [%]	53,6	87,9	91,6	97,6	99,4	99,1	90,3	95,2	97,6	81,9	97,6	98,1	99,4

Tabla H-58. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (julio)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Eficiencia Cem. [%]	99,2	91,0	83,3	82,5	87,2	64,5	82,6	93,9	97,4	98,8	99,5	83,1	83,2
Eficiencia Lix [%]	99,5	99,3	81,6	88,0	87,2	88,2	82,6	94,0	97,4	98,8	99,5	87,2	83,2

Tabla H-59. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Eficiencia Cem. [%]	17,3	43,7	58,5	36,0	38,6	54,7	29,7	41,0	77,4	78,5	76,2	78,7	81,7	89,8	66,5
Eficiencia Lix [%]	95,1	96,0	93,8	96,4	96,3	96,4	96,8	97,1	96,0	96,0	95,5	96,3	95,8	94,8	96,3

Tabla H-60. Eficiencia de los procesos de Cementación y Lixiviación para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Eficiencia Cem. [%]	48,4	11,2	28,4	71,8	78,9	74,3	85,4	32,2	7,4	25,0	31,0	30,0	57,1	85,9	80,3
Eficiencia Lix [%]	96,8	95,3	91,9	94,3	93,1	94,2	96,1	92,4	96,5	97,6	97,2	97,1	95,8	94,7	94,3

2. Cloración vs. Cementación

En esta sección se presentan los valores de conversión de ion ferroso a ion férrico y extracción de cobre diario en los procesos de cloración y cementación, respectivamente, para los meses de junio, julio y agosto utilizados en el estudio de correlación entre ambos procesos.

Tabla H-61. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de junio. Parte I.

Día del mes (junio)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	11	12	13	14	15	16
Eficiencia Clo. [%]	87,0	86,4	87,5	88,4	87,7	89,6	88,9	90,3	88,8	88,0	86,8	88,9	88,7	87,8	87,4
Eficiencia Cem. [%]	60,7	83,4	92,2	94,6	97,8	65,9	86,5	85,0	90,8	38,1	66,4	87,0	93,3	98,2	91,7

Tabla H-62. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de junio. Parte II.

Día del mes (junio)	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Eficiencia Clo. [%]	89,1	89,4	87,9	84,7	87,6	86,2	88,5	86,9	86,2	87,8	89,4	87,6	90,9	92,8
Eficiencia Cem. [%]	80,0	58,8	80,9	86,1	50,9	48,4	66,3	81,7	81,0	83,4	78,6	72,4	66,3	84,3

Tabla H-63. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de julio. Parte I.

Día del mes (junio)	05	06	07	08	09	10	11	13	14	15	16	17	18
Eficiencia Clo. [%]	93,4	94,2	93,9	93,7	0,0	94,1	96,5	95,9	92,7	91,1	91,7	90,4	93,0
Eficiencia Cem. [%]	61,4	87,8	91,6	97,6	99,4	99,1	89,8	95,2	97,5	97,0	98,1	98,4	99,5

Tabla H-64. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de julio. Parte II.

Día del mes (junio)	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Eficiencia Clo. [%]	92,4	92,3	90,1	96,1	94,0	94,4	94,8	90,9	91,6	88,4	87,6	88,5	91,4
Eficiencia Cem. [%]	99,2	91,0	83,3	82,5	87,2	64,5	82,6	93,9	97,4	98,8	99,5	83,1	83,2

Tabla H-65. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de agosto. Parte I.

Día del mes (agosto)	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15
Eficiencia Clo. [%]	93,6	91,8	92,6	91,8	92,2	92,1	91,5	91,7	90,6	90,7	85,8	93,8	96,1	95,3	94,2
Eficiencia Cem. [%]	17,3	43,7	58,5	36,0	38,6	54,7	29,7	41,0	77,4	78,5	76,2	78,7	81,7	89,8	66,5

Tabla H-66. Eficiencia de los procesos de Cloración y Cementación para el mes de agosto. Parte II.

Día del mes (agosto)	16	17	18	19	20	21	23	24	25	26	27	28	29	30	31
Eficiencia Clo. [%]	93,4	92,9	91,7	94,7	91,3	90,5	92,6	96,5	94,7	93,8	94,2	91,8	90,1	89,3	89,5
Eficiencia Cem. [%]	48,4	11,2	28,4	71,8	78,9	74,3	85,4	32,2	7,4	25,0	31,0	30,0	57,1	85,9	80,3