



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

ESTUDIO DE DISOLUCIÓN ANÓDICA DE CALCOPIRITA EN MEDIO CLORURO A 70°C

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA, MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA

EVELYN ANDREA HERLITZ FUENTES

PROFESOR GUÍA:
TOMAS VARGAS VALERO

PROFESORA CO-GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
GONZALO MONTES ATENAS
LILIAN VELÁZQUEZ-YEVENES

SANTIAGO DE CHILE

2021

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO
DE: MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCION METALURGIA EXTRACTIVA
POR: EVELYN ANDREA HERLITZ FUENTES
PROF. GUÍA: SR. TOMAS VARGAS VALERO
FECHA: 2021**

ESTUDIO DE DISOLUCIÓN ANÓDICA DE CALCOPIRITA EN MEDIO CLORURO A 70°C

En el presente trabajo se investiga la lixiviación cúprica de la calcopirita en soluciones cloruradas desaireadas conteniendo 4M NaCl y 0,1M HCl a 70°C, combinando dos métodos electroquímicos.

Por una parte, se efectuaron experimentos en una celda de 3 electrodos usando como electrodo de trabajo cristales de calcopirita masiva, Ag/AgCl (3M KCl) como referencia y platino como contra-electrodo. Mediante barridos lineales de potencial a 1 mV/s se caracterizó la cinética de la disolución anódica de la calcopirita en soluciones sin ion cúprico, y la cinética de reducción del ion cúprico sobre la calcopirita en soluciones conteniendo 0,05; 0,25 y 0,5 M de ión cúprico agregado como CuCl₂. Se pudo comprobar que la cinética de los subprocesos anódicos y catódicos de la lixiviación se pueden expresar en términos de la ecuación de Tafel. Aplicando la teoría del potencial mixto se determinó la corriente de disolución de calcopirita, cuyos valores son 0,0714; 0,0805; 0,1021 A/cm² para las concentraciones de ion cúprico 0,05; 0,25 y 0,5 M, respectivamente. La disolución anódica es electroquímicamente más irreversible que la semireacción catódica, siendo por lo tanto en todos los casos la etapa limitante del proceso.

En una segunda etapa, se efectuaron experimentos también en una celda de 3 electrodos variando solo el electrodo de trabajo, usando calcopirita particulada. La conducción eléctrica de las partículas de calcopirita se obtuvo adhiriéndolas sobre una cinta de grafito conductora montada en una lámina de platino. El contra-electrodo se ubicó en un compartimiento separado por una membrana de Nafion, de modo que el cobre disuelto no se electro-depositara sobre el platino. Este diseño experimental posibilitó determinar el número de electrones asociado a la disolución de la calcopirita y postular una estequiometría, así como analizar la cinética de disolución de las partículas de calcopirita anodizadas. Se efectuaron experimentos de disolución anódica a 500, 600 y 700 mV versus Ag/AgCl, éstos están en el rango de los potenciales mixtos obtenidos cuando la calcopirita se lixivia en presencia de 0,05; 0,25 y 0,5 M de ion cúprico.

La estequiometría obtenida en estos experimentos indica que S⁰ y CuS son los principales sub-productos sólidos de la disolución; además, se pudo observar que al subir el potencial aplicado en el rango estudiado, el número de electrones asociados a la disolución de calcopirita sube desde 2,25 a 4,63. La formación de S⁰ y CuS se comprobó también mediante análisis SEM/EDX de los residuos obtenidos. La variación de la conversión X en el tiempo t se pudo expresar en base al modelo cinético del núcleo sin reaccionar con control difusional de acuerdo a la expresión $t/\tau=1-3(1-X)^{2/3}+2(1-X)$, con valores de τ igual a 1781, 1256 y 176 días para 500, 600 y 700 mV versus Ag/AgCl, respectivamente. Este comportamiento se puede asociar a la difusión de los iones Cu⁺² y Fe⁺² hacia la superficie de la partícula de calcopirita a través de la capa de subproductos sólidos formada durante la disolución, S⁰ y CuS.

*Al amor de mi vida y a mi familia.
Por su apoyo incondicional siempre.*

Agradecimientos

Al Centro Avanzado de Tecnología para la Minería (AMTC) por el financiamiento de esta investigación.

A la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile, por haberme formado académicamente como magíster.

Al profesor Tomás Vargas, por la oportunidad y por guiarme en el transcurso de toda la investigación, por todos los conocimientos enseñados, la paciencia, el apoyo y la ayuda constante desde el inicio de esta aventura.

A los miembros de mi comisión, Melanie Colet, Gonzalo Montes y Lilian Velásquez por su ayuda y consejos en esta etapa final de mis estudios.

Al personal académico y técnico del Departamento de Ingeniería de Minas y Química por brindar las facilidades para el uso de sus equipos, herramientas e instalaciones.

A mis compañeros de trabajo por todos los momentos que compartimos durante estos años y en general a todas las personas que me brindaron su ayuda desinteresada y participaron de manera directa e indirecta en la realización del presente trabajo.

Pero especialmente, agradezco a mi familia, pareja y amigos por haber sido un apoyo constante durante todo el tiempo. Sin su apoyo, buenos deseos y motivación esto no hubiera sido posible.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Características de la Calcopirita	3
2.1.1. Propiedades de la calcopirita	3
2.1.2. Termodinámica de la calcopirita	4
2.1.3. Pasivación superficial	5
2.1.4. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro	6
2.2. Cinética de Reacción y variables importantes	6
2.2.1. Concentración de ion cloruro	6
2.2.2. Solubilidad de los cloruros de cobre	7
2.2.3. Tamaño de partícula	9
2.2.4. Temperatura	11
2.2.5. Potencial de oxidación	12
2.3. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar	13
2.3.1. Control difusional	14
2.3.2. Control químico	15
2.4. Cinética Electroquímica	16
2.4.1. Controles Cinéticos	16
2.4.1.1. Control por transferencia de carga (CTC)	16
2.4.1.2. Control por transferencia de masa (CTM)	17
2.4.1.3. Control Mixto (CM)	17
2.4.2. Teoría del potencial mixto	18
2.4.3. Voltametría	19
2.4.4. Voltametría cíclica	19
2.4.5. Voltametría de barrido lineal	20
2.4.6. Cronoamperometría	20
2.4.7. Carga electroquímica y número de electrones en la reacción	21

3. Estado del Arte	22
3.1. Justificación del presente estudio	29
3.2. Hipótesis	30
4. Objetivos	31
4.1. Objetivo general	31
4.2. Objetivos específico	31
5. Metodología	32
5.1. Pruebas con calcopirita Masiva	32
5.1.1. Preparación del Electrodo	32
5.1.2. Caracterización del Electrodo	32
5.1.3. Preparación y análisis de la solución	33
5.1.4. Celda Electroquímica	33
5.1.5. Estudios de Polarización	34
5.1.5.1. Polarización Anódica	34
5.1.5.2. Polarización Catódica	34
5.2. Pruebas con calcopirita Particulada	34
5.2.1. Pretratamiento del mineral particulado	34
5.2.2. Caracterización del mineral	35
5.2.3. Celda Electroquímica	35
5.2.4. Montaje Experimental	36
5.2.5. Experimentos de disolución	36
5.2.6. Tratamiento de datos	37
6. Resultados	38
6.1. Caracterización del mineral	38
6.1.1. Calcopirita Masiva	38
6.1.2. Calcopirita Particulada	39
6.2. Caracterización de las soluciones	40
6.3. Influencia del uso de Membrana con CPY Particulada	40
6.4. Influencia de la Cinta Conductora con CPY Particulada	41
6.5. Estudios de Polarización con calcopirita masiva	41
6.5.1. Polarización anódica	42
6.5.2. Polarización en medio con Cu(II)	42
6.5.3. Reducción del ion cúprico sobre la superficie de calcopirita	44
6.5.4. Parámetros cinéticos	45
6.5.4.1. Parámetros anódicos	45
6.5.4.2. Parámetros catódicos	49
6.5.5. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita	52

6.6.	Estudios de disolución anódica con calcopirita particulada	55
6.6.1.	Influencia del potencial aplicado sobre la densidad de corriente	55
6.6.2.	Influencia del potencial aplicado sobre la carga involucrada	57
6.6.3.	Influencia del potencial aplicado en la disolución de calcopirita	58
6.6.4.	Estequiometría de reacción de disolución de la calcopirita	62
6.6.5.	Análisis SEM y EDX	67
6.6.5.1.	Muestra Inicial	70
6.6.5.2.	Muestra Final	70
6.6.6.	Modelos Cinéticos	76
7.	Discusión	80
7.1.	Cinética de polarización de la calcopirita en medio cloruro	80
7.1.1.	Polarización anódica de la calcopirita	80
7.1.2.	Reducción de Cu(II) sobre la superficie de calcopirita	81
7.2.	Disolución anódica en medio cloruro	83
7.2.1.	Densidad de corriente y carga involucrada	83
7.2.2.	Disolución de Cobre y Hierro	83
7.2.3.	SEM y EDX	85
7.2.4.	Modelos cinéticos	86
8.	Conclusiones	88
	Anexos	91
	A. Cloro vs Sulfato	92
	B. Temperatura	94
	C. Resultados de la disolución anódica de calcopirita	95
	C.1. Resultados para el estudio del Cobre	95
	C.2. Resultados para el estudio del Hierro	97
	D. Análisis FRX	99
	E. Análisis SEM	100
	F. Análisis EDX	103
	Bibliografía	110

Índice de Tablas

2.1. Reacciones Cu - Cl y sus respectivas constantes de equilibrio.	8
6.1. Concentración de cobre (II) en las soluciones de polarización.	40
6.2. Potenciales de reposo a diferentes concentraciones de agente oxidante.	42
6.3. Potenciales de interés a diferentes concentraciones de solución lixiviante. . .	44
6.4. Parámetros anódicos en calcopirita pre-tratada con diferentes concentraciones de Cu(II).	48
6.5. Parámetros catódicos a diferentes concentraciones de solución lixiviante. . . .	51
6.6. Velocidades de disolución a diferentes concentraciones de solución lixiviante.	54
6.7. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de cobre a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.	60
6.8. Resultados globales a las 12 horas de disolución de cobre.	62
6.9. Resultados globales a las 12 horas de disolución de hierro.	62
6.10. Resultados de la dependencia de potencial para la relación Férrico/Ferroso. .	63
6.11. Resultados de la carga de n_{FeSol}	64
6.12. Comparación de cargas positivas y negativas para distintos potenciales aplicados.	65
6.13. Resultados estequiométricos para las reacciones de disolución de calcopirita a diferentes potenciales.	67
6.14. Diferencia de concentración en residuos de calcopirita con respecto a muestra inicial para dos diferentes potenciales aplicados (mV vs Ag/AgCl) después de 12 horas de disolución a 70°C en una solución 4M NaCl + 0,1M HCl.	75
6.15. Diferencia de razones molares en residuos de calcopirita con respecto a muestra inicial para dos diferentes potenciales aplicados (mV vs Ag/AgCl) después de 12 horas de disolución a 70°C en una solución 4M NaCl + 0,1M HCl.	76
6.16. Valores de τ obtenidos para cada potencial aplicado.	79
C.1. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.	95

C.2. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 600 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl	96
C.3. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 700 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl	96
C.4. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl	97
C.5. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 600 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.	98
C.6. Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 700 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.	98

Índice de Ilustraciones

2.1. Estructura de la calcopirita: a) de acuerdo a Pauling and Brockway (1932) y b) de acuerdo a Burdick and Ellis (1917).	4
2.2. Solubilidad del sistema CuCl-NaCl-H ₂ O a diferentes temperaturas en HCl. (Havlik, 2008b)	8
2.3. Distribución de clorocomplejos con ion cúprico a diferentes concentraciones de cloruro (Zhao et al., 2013).	9
2.4. Diagrama E - log [Cl ⁻] para el sistema Fe ³⁺ /Fe ²⁺ - Cu ²⁺ /Cu ⁺ a 25°C (Senanayake, 2009).	10
2.5. Efecto de distintas temperaturas en la disolución de cobre desde un concentrado de calcopirita bajo las mismas condiciones.	11
2.6. Efecto del aumento de la temperatura en la solubilidad del CuCl ₂ en agua (Havlik, 2008b).	12
2.7. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula sólida (Levenspiel, 2004).	13
2.8. Representación del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula controlada por difusión (Levenspiel, 2004).	14
2.9. Representación del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula controlada por reacción química (Levenspiel, 2004).	15
2.10. Teoría del potencial mixto para un mineral sulfurado (MS).	19
2.11. (a) Cambio del potencial en función del tiempo. (b) Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.	20
3.1. Modelo de la oxidación de la calcopirita por Fe ³⁺ con la formación de una capa interna de polisulfuro (Cp) y una capa exterior de azufre porosa (S ⁰).	23
5.1. Esquema de la celda electroquímica utilizada en los estudios de polarización.	33
5.2. Esquema de la celda electroquímica con sus compartimientos anódico y catódico.	35
6.1. Superficie del electrodo de calcopirita (cpy) con vista de las inclusiones de ganga no metálica (g) en escala de 40x.	38

6.2. Análisis SEM de partícula de calcopirita de la muestra inicial (a) y Análisis EDX de partícula de calcopirita de la muestra inicial (b).	39
6.3. Corriente vs tiempo durante 12 horas de disolución anódica de la calcopirita con uno de membrana y sin uso de membrana, para una solución de 4M NaCl + 0,1M HCl a 0,7 V vs Ag/AgCl.	40
6.4. Serie de barridos lineales sin el uso de cinta conductora (a) y serie de barridos lineales con el uso de cinta conductora (b), para una solución de 4M NaCl + 0,1M HCl con una velocidad de barrido de 1mV/s en sentido anódico.	41
6.5. Curvas de polarización anódica para las distintas concentraciones de pasivación, con una velocidad de barrido de 1 mV/s en sentido anódico desde el potencial de reposo hasta los 0,750 V vs Ag/AgCl en una solución 4 M NaCl + 0,1 M HCl.	43
6.6. Curvas de corriente para barrido en soluciones con distintas concentraciones de ión cúprico (4 M NaCl + 0,1 M HCl + Cu(II)) como agente lixivante, con una velocidad de barrido de 1 mV/s en sentido catódico desde 0,750 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo en una solución 4 M NaCl + 0,1 M HCl.	43
6.7. Resumen de potenciales de reposo, mixto y redox para las distintas concentraciones de ión cúprico.	44
6.8. Curvas catódicas para diferentes concentraciones de solución lixivante.	45
6.9. Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,05 M de Cu(II).	47
6.10. Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,25 M de Cu(II).	47
6.11. Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,50 M de Cu(II).	48
6.12. Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,05 M de Cu(II).	50
6.13. Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,25 M de Cu(II).	50
6.14. Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,50 M de Cu(II).	51
6.15. Diagrama de Evans de la calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico.	52
6.16. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,05 M de Cu(II).	53
6.17. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,25 M de Cu(II).	53
6.18. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,50 M de Cu(II).	54
6.19. Densidad de corriente vs tiempo en función del potencial aplicado durante 12 horas.	55
6.20. Densidad de corriente vs tiempo en los primeros 30 minutos.	56

6.21. Densidad de corriente vs tiempo, rango ampliado de los 30 minutos hasta el final de la medición de 12h.	56
6.22. Carga vs tiempo en función del potencial aplicado durante 12 horas.	57
6.23. Carga vs tiempo en función del potencial aplicado durante 30 minutos.	58
6.24. Concentración de cobre liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.	59
6.25. Concentración de hierro liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.	59
6.26. Cobre liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.	61
6.27. Hierro liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.	61
6.28. Número de electrones involucrados en la reacción de disolución en función del tiempo para distintos potenciales.	64
6.29. Relación molar entre disolución de cobre y hierro a distintos potenciales aplicados.	65
6.30. Análisis SEM de partícula de calcopirita en escala 70x, donde (a) corresponde a la muestra inicial y (b) a la muestra final después de 12 horas de disolución cuando se aplica un potencial de 700 mV vs Ag/AgCl.	68
6.31. Análisis SEM de partícula de calcopirita en escala 1000x, donde (a) corresponde a la muestra inicial y (b) a la muestra final después de 12 horas de disolución.	69
6.32. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.	71
6.33. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.	72
6.34. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 500 mV.	73
6.35. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 700 mV.	74

6.36. En la Figura (a y b) corresponden a la imagen SEM analizada por EDX y en (c y d) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a y b) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada.	75
6.37. Conversión de cobre en el tiempo para los potenciales estudiados.	76
6.38. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 500 mV.	77
6.39. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 600 mV.	78
6.40. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 700 mV.	78
A.1. Corriente en función del tiempo para dos soluciones ácidas, una de cloruro y otra de sulfato.	92
A.2. Carga eléctrica en el tiempo para dos soluciones ácidas, una de cloruro y otra de sulfato.	93
B.1. Influencia de la temperatura en la voltametría cíclica de la calcopirita en medio cloruro.	94
D.1. Resultados caracterización de la muestra de calcopirita inicial por FRX.	99
E.1. En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra inicial de calcopirita, escala 70x.	101
E.2. En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la calcopirita, escala 1000x.	101
E.3. En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra final de calcopirita, escala 70x.	102
E.4. En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra final de calcopirita, escala 1000x.	102
F.1. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.	104
F.2. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.	105
F.3. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX y en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada.	106

- F.4. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 500 mV. . . 107
- F.5. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 700 mV. . . 108
- F.6. En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX y en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada. 109

Capítulo 1

Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) es el sulfuro de cobre más abundante, pero a su vez el más refractario. Constituye aproximadamente el 70 % de las reservas mundiales de cobre, por lo que su relevancia para la industria del cobre es evidente (Stott et al., 2000). Los sulfuros de cobre son cada vez más abundantes, mientras los óxidos de cobre, los cuales son procesados por hidrometalurgia, son cada vez más escasos, pasa de ser un 30,8 % en el 2015 a un 12 % en el 2027 (Cochilco, 2017). Esta situación traerá consigo una subutilización de las instalaciones de hidrometalurgia que corresponden a un 38,3 % de la capacidad instalada para procesamiento de minerales de cobre. El tratamiento tradicional que se les da a los sulfuros de cobre es el de flotación y pirometalurgia, pero esta situación motiva a encontrar metas hidrometalúrgicas para tratar sulfuros de cobre y así aprovechar las instalaciones existentes. Por otro lado, la pirometalurgia está asociada a generación de relaves de flotación, generación de gases como SO_2 y arsénico, alto consumo de energía y difícil manejo de sub-productos, problemas que se podrían evitar si se procesan vía hidrometalúrgica.

Con respecto a los sulfuros primarios, específicamente calcopirita, se ha investigado su procesamiento a través de hidrometalurgia, siendo sus principales desafíos su cinética muy lenta debido a la formación de una capa pasivante. Las líneas de desarrollo tecnológico de la lixiviación de sulfuros primarios son dos, en medio sulfato y en medio cloruro. El medio sulfato tiene la ventaja de ser una tecnología probada que permitiría usar las instalaciones de SX-EW instaladas, y tiene altas recuperaciones. Sus desventajas son tener altos costos y bajo control de la oxidación en presencia de arsénico. El medio cloruro tiene la ventaja de tener cinéticas rápidas a temperatura y presión atmosféricas, puede usar las instalaciones existentes, se puede llevar a cabo usando agua de mar y tiene fácil regeneración de reactivos. Pero tiene la desventaja de que hay una excesiva corrosión, tiene problemas en etapas posteriores aunque ya ha sido probado a escala comercial.

Debido a restricciones ambientales, alto consumo energético y a los grandes costos de capital que representan las fundiciones, se hace atractiva la vía hidrometalúrgica para procesar la oferta creciente de concentrados de cobre obtenidos por flotación, en los cuales el principal mineral que los compone es la calcopirita (González, 2000). Sumado a lo anterior, las faenas mineras deberán enfrentar la problemática del agotamiento de material de alimentación a las plantas de LIX-SX-EW, además de leyes cada vez más bajas, escasez del recurso hídrico y que la única alimentación disponible a futuro será la calcopirita.

La biolixiviación o lixiviación bacteriana es un proceso de disolución establecido a nivel industrial, basado en la acción de grupos de bacterias que tienen la habilidad de oxidar minerales sulfurados, permitiendo la liberación de los valores metálicos contenidos en ellos. En Chile se utiliza la biolixiviación en pilas de minerales secundarios para extraer el cobre desde las pilas de mineral obteniéndose una solución ácida que contiene el metal en su forma soluble. Sin embargo, la necesidad de la lixiviación con agua de mar como opción sustentable a la escasez de agua dulce y las bajas concentraciones obtenidas, limita la aplicación de la lixiviación bacteriana. Esto ha gatillado el interés de implementar la lixiviación química de sulfuros en soluciones cloruradas. El alto grado de eficiencia del poder de lixiviación de los cloruros ha sido observado en numerosos estudios experimentales para el tratamiento hidrometalúrgico de los minerales sulfurados, particularmente los sulfuros complejos (Herrerros et al., 2005; Peters, 1992; Winand, 1991). Generalmente, la lixiviación de los sulfuros se produce más fácilmente en soluciones de cloruro en lugar de sulfato (Lu et al., 2000a,b). Se han realizado numerosos estudios que buscan determinar los diversos parámetros que influyen en su cinética de lixiviación, como la temperatura, el tamaño de partícula, la velocidad de agitación y el tipo de solución (Winand, 1991).

Varios sulfuros minerales se disuelven fácilmente con la tecnología del cloruro utilizando el ion cúprico como agente oxidante (Lundström et al., 2012). Esto se debe a que los iones cúpricos en un medio cloruro desempeñan eficientemente el rol de oxidante y a medida que aumenta la concentración de cloruro en el medio el ion cúprico es capaz de alcanzar un alto potencial redox (Lundström et al., 2009). Es por ello que en un medio cloruro el ion cúprico es considerado mejor agente oxidante que el ion férrico (Havlik, 2008a).

Otra de las ventajas destacadas que ofrece la tecnología del cloruro radica en que la reacción entre el ion cúprico y el mineral tiende a perdurar en el tiempo, esto se debe a que el ion cúprico es un oxidante intermedio de fácil regeneración; es decir, el ion cuproso generado en la lixiviación del mineral continuamente se oxida por acción del oxígeno que ingresa al sistema ya sea por agitación y/o burbujeo de aire en un medio cloruro (Bonan et al., 1981; Limpo, 1997; McDonald et al., 1987; Mukherjee et al., 1985). Esto constituye un sistema análogo a lo que sucede en la lixiviación bacteriana con la regeneración del ion férrico por oxidación del ion ferroso (Bobadilla-Fazzini et al., 2017; Vargas and Davis-Belmar, 2014).

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Características de la Calcopirita

La calcopirita (CuFeS_2) es un mineral sulfurado primario que representa el 70 % de las reservas de cobre en el mundo, posee una estructura tetragonal (Figura 2.1) con una densidad de $4,09 \text{ g/cm}^3$ y una dureza de 3,5 - 4,0 en la escala de Mohs (Dana and Hurlbut, 1987).

La calcopirita es un mineral sulfurado semiconductor, donde los átomos metálicos y de azufre están unidos a la red cristalina por fuertes enlaces covalentes (Donnay et al., 1958). La conductividad de los semiconductores se encuentra determinada en gran medida por la anchura del gap que en el caso de la calcopirita tiene una energía de gap alrededor de 0,6 eV y una resistividad de $10^{-3} \Omega\text{m}$ (Torma, 1991).

2.1.1 Propiedades de la calcopirita

Las propiedades electroquímicas de la calcopirita dependen en gran medida de la procedencia del mineral. Por lo tanto, presentan curvas de polarización características con diferentes magnitudes de densidad de corriente (Warren et al., 1982). Por otro lado, la conductividad del concentrado calcopiritico fue estudiado por Linge (1977) encontrando diferencias en la velocidad de lixiviación para diferentes fuentes. Hiroyoshi et al. (1997) analizaron el efecto del ion ferroso en la lixiviación de la calcopirita en solución ácida con iones férrico para cuatro diferentes fuentes, de los cuales tres obtuvieron un mayor porcentaje de extracción.

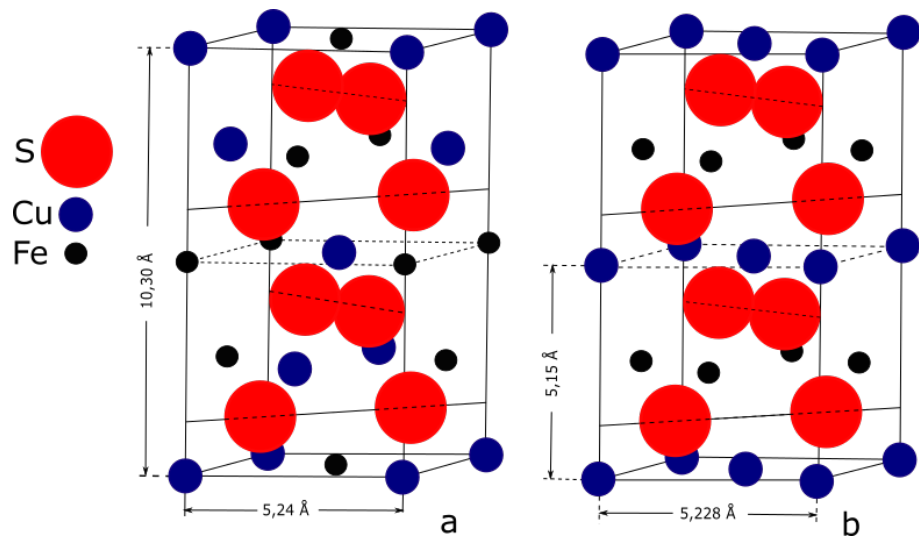


Figura 2.1: Estructura de la calcopirita: a) de acuerdo a Pauling and Brockway (1932) y b) de acuerdo a Burdick and Ellis (1917).

Los principales parámetros que tienen mayor influencia en la velocidad de lixiviación son: el potencial, la temperatura, el tamaño de partícula, la agitación, la acidez y la concentración del agente oxidante, entre otros. (Dutrizac and MacDonald, 1973; Dutrizac, 1989; Hiroyoshi et al., 1997; Tshilombo, 2004; Jordan et al., 2006; Córdoba et al., 2008)

2.1.2 Termodinámica de la calcopirita

Para poder establecer las condiciones apropiadas de la disolución de la calcopirita, es necesario recurrir a los diagramas de Pourbaix (Eh-pH). Éstos nos ayudan a identificar especies predominantes en solución y las fase sólidas intermedias presentes en el equilibrio, con respecto al potencial de reducción y a la concentración de protones. Sin embargo, el diagrama Eh-pH no puede establecer la vía de lixiviación más apropiada para la disolución de calcopirita ni la cinética de las principales reacciones involucradas en ésta. Esto es debido principalmente a que este tipo de diagramas representa sólo una condición de equilibrio y no refleja el comportamiento cinético del mineral. Para Velásquez-Yévenes (2009) esto se debe a la alta estabilidad termodinámica del ion sulfato, relativa a otras especies de azufre presentes en la solución.

Velásquez-Yévenes (2009) afirma que la mayoría de los diagramas en la literatura para sulfuros metálicos incluyen sulfato como especie estable, sin embargo considera que la incorporación de sulfato en los diagramas no refleja la química de esos sistemas en soluciones ácidas.

2.1.3 Pasivación superficial

Estudios electroquímicos han confirmado que la pasivación de la calcopirita ocurre en la región potencial asociada con la disolución oxidativa y se debe a la formación de una capa superficial que inhibe la disolución. También existe un acuerdo reciente de que la pasivación ocurre a un potencial crítico que está influenciado por la concentración de cloruro, la temperatura y la presencia de algunas impurezas. (Warren et al., 1982; Tshilombo, 2004)

Aunque muchos estudios han abordado la naturaleza de la capa pasivante y las condiciones bajo las cuales se forma, todavía es probablemente el aspecto más controvertido de la lixiviación de la calcopirita y por este motivo hay muchas explicaciones para la causa de esta pasivación. Estas incluyen la formación de una capa de azufre, un polisulfuro, una capa deficiente de metal e incluso compuestos de hierro precipitados (Ammou-Chokroum et al., 1977; Munoz et al., 1979; Córdoba et al., 2008; Velásquez-Yévenes, 2009; Nicol et al., 2017).

Para disminuir dicha pasivación, se han estudiado ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico (Al-Harashsheh et al., 2008). Se ha reportado que la cinética de disolución de calcopirita es mayor en los sistemas oxidativos que contienen especies de cloruro o ácido clorhídrico que en aquellas que contienen especies de sulfato (Velásquez-Yévenes, 2009; Almeida et al., 2016; Nicol and Zhang, 2017).

La disolución de la calcopirita está limitada por la formación de diversas capas que cubren la superficie del mineral, limitando el contacto del agente oxidante y alcanzando un punto de pasivación. Warren et al. (1982) estudiaron la pasivación y transpasivación de la calcopirita a partir de muestras obtenidas de diferentes localidades en solución de ácido sulfúrico 1 M, donde encontraron diferencias significativas de comportamiento debido a las impurezas. Sin embargo, todos mostraron una región de pasivación típica.

Munoz et al. (1979) y Dutrizac (1989) determinaron que la capa pasivante estaba compuesta por una capa de azufre elemental que cubre la superficie del mineral limitando el transporte de electrones. Dutrizac (1989) observó partículas de azufre de $\sim 2 \mu\text{m}$ de tamaño y glóbulos mayores a $20 \mu\text{m}$ de S^0 al lixiviar calcopirita en solución de ácido sulfúrico (0,3 M) con sulfato férrico (0,3 M) como agente oxidante en partículas de - 14 a + 29 μm durante 17 horas a 90°C . También determinó que el porcentaje de formación de azufre elemental es próximo a $\sim 94\%$ y sulfato $\sim 6\%$. Esta relación es independiente del tiempo de lixiviación (0-70 horas y una extracción de cobre $>90\%$), donde, las proporciones de azufre elemental y sulfato son independientes del tamaño de partícula a $<37 \text{ nm}$ y concentraciones de sulfato férrico en un rango de 0-2 M Fe^{+3} .

Warren et al. (1982) encontraron que la pasivación de la calcopirita se debe a la for-

mación de dos subproductos: primero, S_1 , el cual se descompone formando un segundo, S_2 . Propusieron que estos serían bornita y covelina, respectivamente.

2.1.4 Lixiviación de sulfuros en medio cloruro

Como se menciona anteriormente, el poder altamente solubilizante de los cloruros ha llamado la atención en muchos estudios sobre el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados, particularmente de los sulfuros complejos (Herreros et al., 2005; Winand, 1991). La mayoría de los estudios coinciden en que el tratamiento de la calcopirita con cloruro ofrece varias ventajas considerables sobre el tratamiento con sulfato.

Por un lado, se ha usado un medio lixivante con altas concentraciones de cloruro, lo cual, se logra mediante la adición de NaCl, siendo el aditivo más usado (Park et al., 2007; Dutrizac, 1992). En estos procesos el aditivo salino entrega una concentración suficientemente alta del ion cloruro, el cual garantiza la solubilidad del cobre, plomo, oro y plata, debido a la formación de cloro complejos fuertes por la alta concentración de iones cloro, los cuales se disocian completamente. Es por esto que en un medio con alta concentración de cloruro a temperaturas elevadas ($<100^\circ\text{C}$) el poder oxidante de la solución lixivante se ve potenciado, favoreciendo positivamente la disolución del mineral (Elomaa and Lundstrom, 2016).

2.2 Cinética de Reacción y variables importantes

2.2.1 Concentración de ion cloruro

La concentración de ion cloruro utilizada es una variable importante en la química de reacción de una investigación cinética, por su alta electronegatividad, se ha utilizado en diversos estudios para la disolución de minerales sulfurados sobre lixiviación en medio cloruro, permitiendo alcanzar velocidades de reacción más altas en comparación a los sistemas con sulfato especialmente en la disolución de calcopirita. En un estudio inicial, Dutrizac and MacDonald (1971) y (1973) informaron que adiciones menores de NaCl a una solución de sulfato férrico promovían la reacción de lixiviación de calcopirita por encima de los 50°C , pero a bajas temperaturas el efecto era irrelevante. Dutrizac (1978) y Palmer et al. (1981) acordaron que la tasa de lixiviación de calcopirita aumenta con un aumento en la concentración de cloruro a bajas concentraciones y que el aumento en la tasa tiende a un máximo, alcanzando el plateau con aumentos adicionales en la concentración total de cloruro.

Majima et al. (1985) encontraron resultados totalmente diferentes a los reportados por los autores anteriores. Informaron que la actividad de HCl aumenta significativamente al agregar NaCl o CaCl₂ a la solución, siendo el coeficiente de actividad iónica promedio de 1 M HCl es tres veces mayor en 1 M de NaCl y 20 veces mayor en 3 M de NaCl en ausencia de sal. Por lo tanto, las soluciones de HCl en salmuera fuerte podrían ser efectivas para la lixiviación no oxidativa de la calcopirita. Estos resultados confirmaron que la velocidad de lixiviación es sensible a la concentración de cloruro. Para resolver estas diferencias, Hirato 1986 encontró que la tasa de lixiviación se duplicó en presencia de cloruro de sodio en 0,1 M FeCl₃ a 70°C, pero su función no puede explicarse por un mecanismo electroquímico porque el cambio en el potencial de la solución fue insignificante. Sin embargo, estos autores no midieron el efecto del cloruro sobre el potencial mixto en la superficie del mineral.

Por otra parte, los mismos autores en un trabajo posterior mostraron que la tasa de lixiviación aumenta con un aumento en los iones cloruro hasta 2 M, a 70°C en 0,1 M CuCl₂ y 0,2 M HCl con una disminución a concentraciones más altas de cloruro (Hirato et al., 1987).

Cheng and Lawson (1991) postularon que el efecto de los iones cloruro es promover la formación de grandes cristales de azufre, permitiendo que los reactivos penetren la capa de azufre y haciendo que la superficie de sulfuro esté disponible para la reacción.

Lu et al. (2000a) mostraron claramente que el aumento de la concentración de cloruro por encima de 0,5 M en los medios de sulfato no aumenta la cinética de lixiviación y concluyeron que el factor importante es la presencia de pequeñas concentraciones de iones cloruro.

Skrobian et al. (2004) reportaron que el incremento de la concentración de NaCl incrementa la velocidad de disolución de cobre desde un concentrado de calcopirita, pero después de períodos largos el consumo de cloruro por otros minerales sulfurados como ZnS en el concentrado disminuye el efecto. Carneiro and Leao (2007) confirmaron la mayor tasa de lixiviación de calcopirita en presencia de cloruros y sugirieron que esto se debía a una reducción en la pasivación, el aumento del área de superficie y la porosidad de la capa de producto generada por la pasivación.

De los resultados se desprende que el efecto de los iones cloruro todavía no se ha resuelto por completo y que es necesario realizar más investigaciones para dilucidar este problema.

2.2.2 Solubilidad de los cloruros de cobre

Se ha demostrado que la adición de cloruros da lugar a un cambio en la actividad de los iones presentes, debido a la formación de complejos de cloruro. Para comprender el comportamiento de estos en medio cloruro se debe prestar atención especial a los siguientes fenómenos:

solubilidad de los cloruros de cobre, formación de complejos de cloruro y potencial de oxidación (Havlik, 2008a).

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad del CuCl aumenta linealmente con la concentración de NaCl, lo que se debe a que la solubilidad depende en gran medida del complejo Cu – Cl que se forme y del efecto del cloro como ión común. Así mismo la solubilidad incrementa al aumentar la temperatura, lo que se resumen en la Figura 2.2 (Fritz, 1980; Havlik, 2008a; Winand, 1991; Yazici and Deveci, 2013).

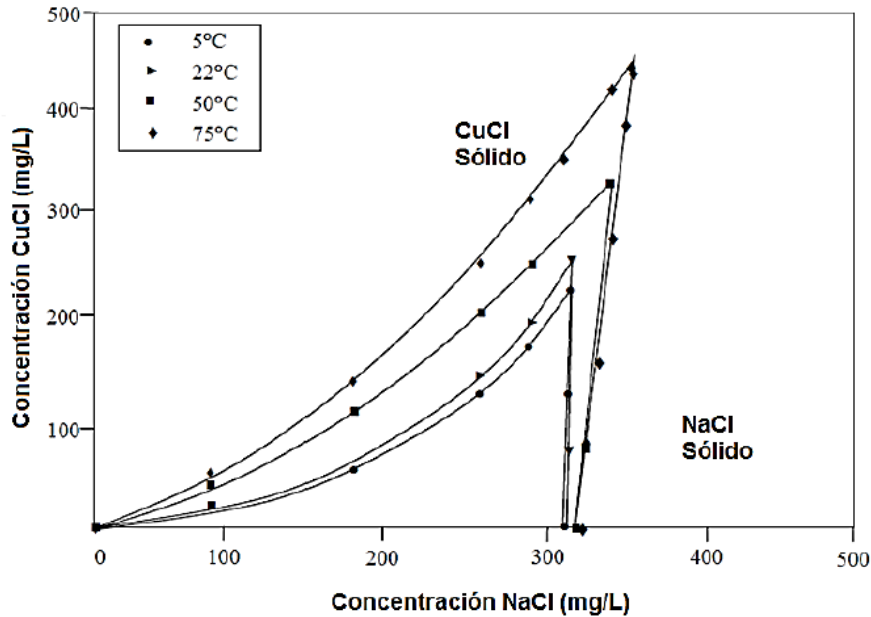


Figura 2.2: Solubilidad del sistema CuCl-NaCl-H₂O a diferentes temperaturas en HCl. (Havlik, 2008b)

Al inicio del proceso de lixiviación la distribución de especies cloruradas con ion cúprico se rige por los equilibrios de las reacciones de la Tabla 2.1. Para determinar la composición, los balances de masa de cada especie de ion cloruro y cúprico son de gran utilidad (Herreros et al., 2005).

Reacción	Constante de Equilibrio
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}^+$	$K_1 = 10^{+0,46}$
$\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_{2(\text{aq})}$	$K_2 = 10^{-0,27}$
$\text{CuCl}_{2(\text{aq})} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_3^-$	$K_3 = 10^{-2,48}$
$\text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_4^{2-}$	$K_4 = 10^{-2,30}$

Tabla 2.1: Reacciones Cu - Cl y sus respectivas constantes de equilibrio.

En la Figura 2.3 se muestra la distribución de cada cloro complejo con ion cúprico. La distribución de estos complejos solo depende de la concentración de cloruro libre que exista

en el medio más no de la concentración de cúprico. La especie que predomina cuando la concentración de cloruro es mayor o igual a 1 M es el CuCl_4^{2-} , aunque también está presente las especies CuCl_3 y CuCl_2 en pequeñas cantidades (Zhao et al., 2013).

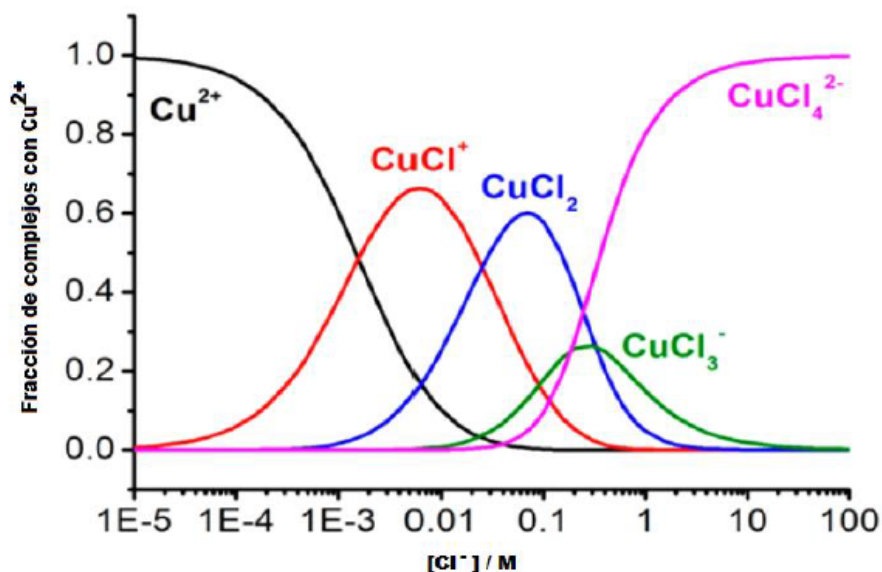


Figura 2.3: Distribución de clorocomplejos con ion cúprico a diferentes concentraciones de cloruro (Zhao et al., 2013).

La formación de cloro – complejos tiene un fuerte efecto sobre la solubilidad de los cloruros de los iones individuales y sobre el potencial redox de la solución de lixiviación. El efecto de la concentración de cloruro en la formación de cloro – complejos puede describirse mediante los diagramas de $E - \log [\text{Cl}^-]$, como se muestra en la Figura 2.4 para el caso de hierro y cobre. Según la Figura 2.4 se puede apreciar que en todo el rango de potenciales existen complejos de FeCl_n y CuCl_n . También se puede ver que a mayores potenciales los complejos con férrico son más predominantes.

A su vez, la figura también muestra que el potencial de la relación $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ disminuye gradualmente con el aumento de la concentración de Cl^- debido a la formación de cloro – complejos de hierro de carácter débil, es decir donantes de iones cloruro, mientras que el potencial de Cu^{2+} aumenta a medida que se aumenta la concentración de Cl^- , debido a que los iones de cobre aceptan iones de cloruros y forma cloro – complejos más fuertes y estables en ese rango de potencial. (Havlik, 2008a; Senanayake, 2009; Winand, 1991) y el potencial de Cu^+ disminuye a medida que se aumenta la concentración de Cl^- .

2.2.3 Tamaño de partícula

Gerlach et al. (1972) encontraron que la velocidad de reacción depende del tipo de molienda

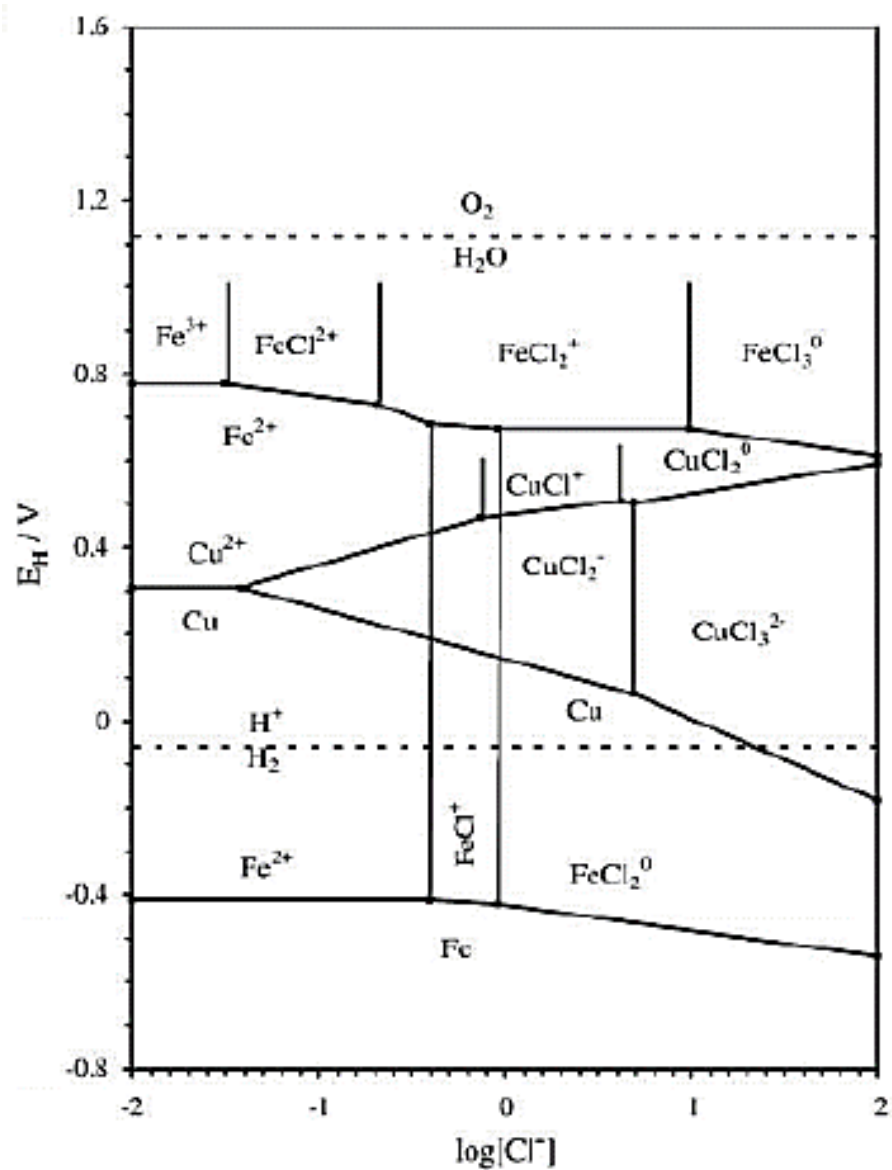


Figura 2.4: Diagrama E - log [Cl⁻] para el sistema $Fe^{3+}/Fe^{2+} - Cu^{2+}/Cu^{+}$ a 25°C (Senanayake, 2009).

que se aplica al mineral y no solo del tamaño de partícula. Ellos determinaron que la velocidad de disolución de calcopirita aumenta notablemente al utilizar molinos vibradores para reducir de tamaño el mineral en comparación a la molienda convencional, a pesar de obtener el mismo tamaño de partícula. Esto se explica debido a que el uso de molinos vibradores genera muchas dislocaciones y pliegues en el mineral, que resulta en una mayor reactividad. Munoz et al. (1979) encontraron que la velocidad de disolución del cobre desde calcopirita es inversamente proporcional al diámetro de la partícula inicial al cuadrado. Por otra parte, Parker et al. (1981) determinaron que el aumento de área de reacción por la disminución del tamaño de partícula no explica todo el aumento de la velocidad de disolución de cobre, por lo tanto, para tamaños de partícula suficientemente pequeñas ($< 5\mu\text{m}$) la película pasivante no alcanza a formar un espesor que disminuya considerablemente la velocidad.

2.2.4 Temperatura

Diversos estudios han demostrado que al incrementar la temperatura de la solución se logra un mayor grado de disolución de iones de cobre. Velásquez-Yévenes et al. (2010a) estudiaron el efecto de la temperatura en la disolución de concentrados de calcopirita en soluciones cloruradas, demostrando que al aumentar la temperatura de la solución se obtenían recuperaciones de cobre más altas en menor tiempo, como se muestra en la Figura 2.5.

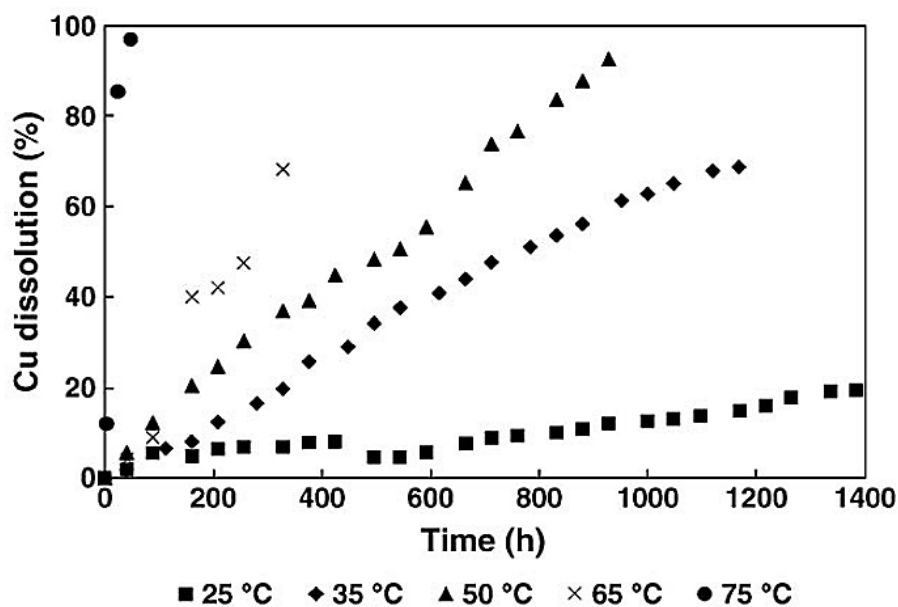


Figura 2.5: Efecto de distintas temperaturas en la disolución de cobre desde un concentrado de calcopirita bajo las mismas condiciones.

Esto se evidencia para el CuCl_2 , ya que la temperatura juega un rol muy importante debido a que aumenta en gran medida su solubilidad, como se muestra en la Figura 2.6. El

efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl_2 es mucho más fuerte que en el CuCl (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

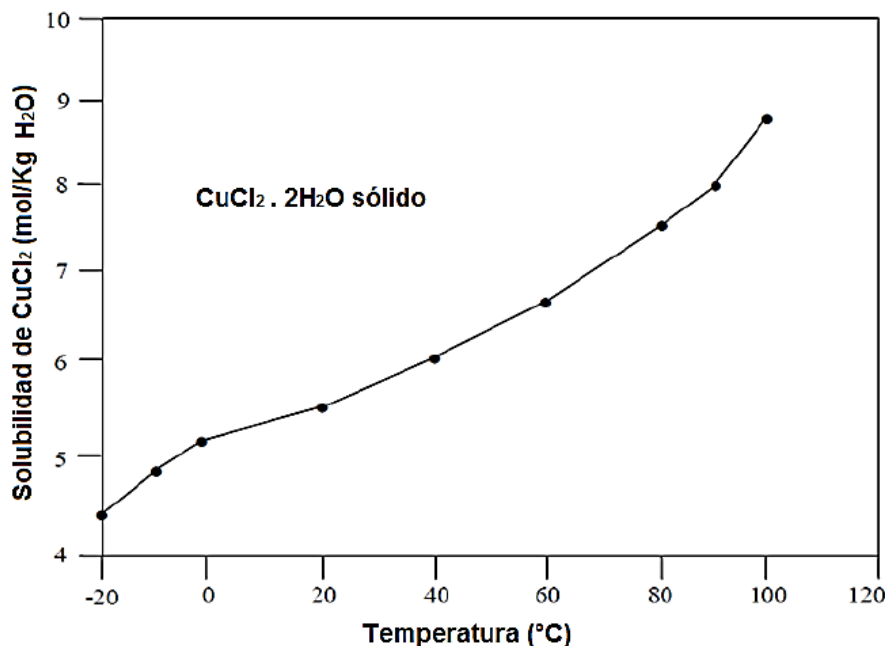


Figura 2.6: Efecto del aumento de la temperatura en la solubilidad del CuCl_2 en agua (Havlik, 2008b).

2.2.5 Potencial de oxidación

El potencial de oxidación del agente de lixiviación es un parámetro importante cuando se requieren potenciales anódicos altos para tener una velocidad aceptable de disolución. Uno de los factores que hace atractiva esta tecnología es que el potencial de oxidación del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en medio cloruro es casi cuatro veces mayor que el potencial estándar de reacción del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Por ejemplo: el potencial de oxidación del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en un medio 4 M $\text{NaCl} + 0,5$ M HCl a 30°C es de 0,584 V vs EHE mientras que en condiciones normales su potencial estándar es de 0,153 V vs EHE. Este incremento en el potencial está asociado al aumento de la fuerza iónica de la solución por la presencia de iones cloruro, en particular a $[\text{Cl}^-] > 0,1$ M. (Havlik, 2008b; Park et al., 2007).

Uno de los agentes de lixiviación más utilizados en la industria minera es Fe^{3+} por el poder oxidante que posee, sin embargo, el potencial del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tiende a disminuir con el aumento de la concentración de cloruro debido a que se forman cloro-complejos de carácter débil los cuales son donantes de iones cloruro y no se encuentran completamente disociados. Es así que en el medio cloruro (4 M $\text{NaCl} + 0,5$ M HCl , 30°C) el potencial de oxidación del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es de 0,681 V vs EHE, un potencial ligeramente mayor al potencial de

oxidación del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en medio cloruro, 0,584 V vs EHE. Inclusive a concentraciones de cloruro $\geq 4,2$ M el potencial de oxidación del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ puede llegar a superar la del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Havlik, 2008b; Yazici and Deveci, 2013).

En otras palabras, el rendimiento de oxidación del ion cúprico en medio cloruro es similar o mayor que el del ion férrico dependiendo de la concentración de cloruro en el medio. Además, la utilización de Cu^{2+} en lugar de Fe^{3+} proporciona mayores cinéticas de lixiviación y evita el exceso de contaminación por hierro de las soluciones lixiviantes. Por lo que el ion cúprico pasa a ser un agente oxidante de interés para la industria (Havlik, 2008a; Yazici and Deveci, 2013).

2.3 Modelo cinético del núcleo sin reaccionar

El modelo del núcleo sin reaccionar considera que la reacción se produce inicialmente en la superficie externa de la partícula, formándose así, dos zonas, una reaccionada y otra que no reacciona (núcleo de la partícula). La zona no reaccionada va disminuyendo su tamaño a medida que avanza el tiempo de reacción.

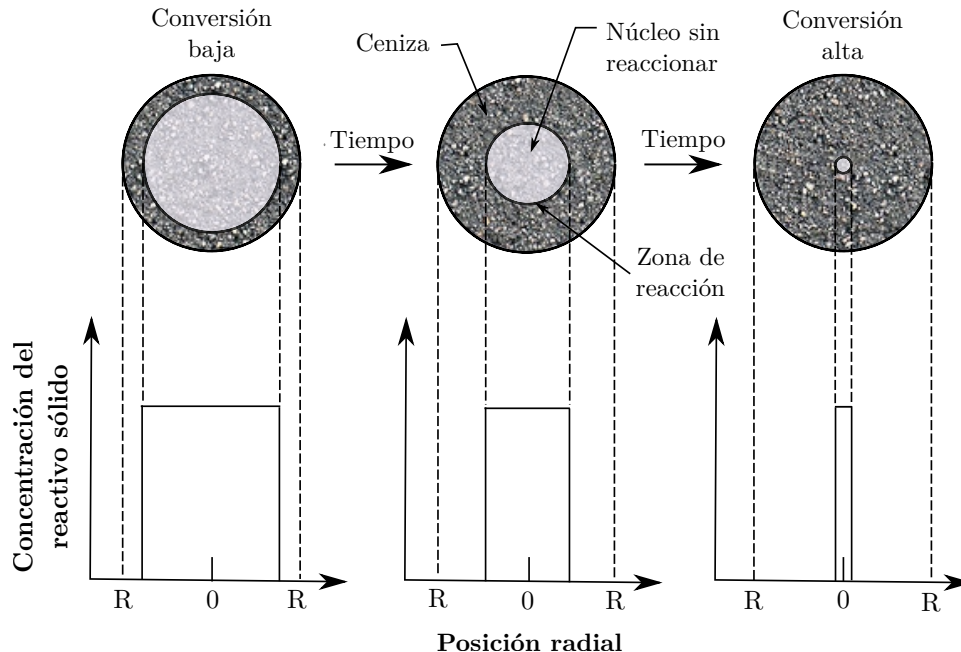
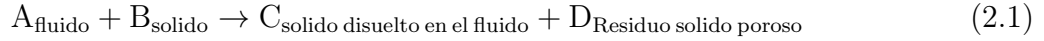


Figura 2.7: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula sólida (Levenspiel, 2004).

Para describir el comportamiento de un proceso bajo el modelo del núcleo sin reaccionar se utiliza la reacción (2.1).



donde B corresponde a la especie mineral y A el reactivo de lixiviación, produciendo un producto soluble C y un producto sólido D.

El modelo de núcleo sin reaccionar puede estar controlado por difusión o reacción química.

2.3.1 Control difusional

En la Figura 2.8 se muestra el caso en que la difusión a través de la ceniza es la que controla la velocidad de reacción, donde la ordenada corresponde a la concentración del reactivo A en la fase líquida y al interior de la partícula, y la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica B.

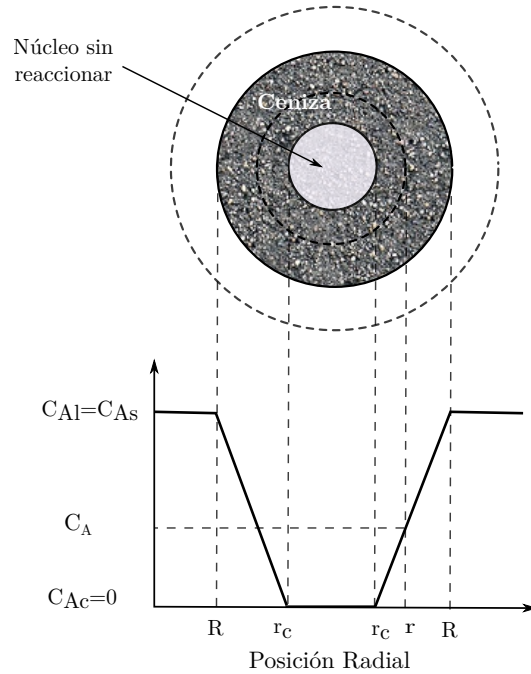


Figura 2.8: Representación del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula controlada por difusión (Levenspiel, 2004).

Para la conversión completa de una partícula, $r_c = 0$ y el tiempo necesario para llegar a conversión completa (τ) se expresa en la ecuación (2.2):

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_A} \quad (2.2)$$

donde: ρ_B es la densidad molar de B (mol/m^3), b son los moles de B consumidos por mol de A reaccionado, D_e es el coeficiente de difusión efectivo de A a través de la capa de producto (m^2/s), C_A es la concentración del agente lixivante A en el fluido (mol/m^3) y R el radio de la partícula sólida B (m).

La ecuación (2.3) describe la dependencia de la conversión con el tiempo para el caso de control por difusión. Donde X_B es la fracción de la partícula B que reacciona, t el tiempo de reacción y τ el tiempo necesario para que la conversión sea completa:

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = \frac{t}{\tau} \quad (2.3)$$

2.3.2 Control químico

En la Figura 2.9 se muestra el caso en que la reacción está controlada por la reacción química. En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo sin reaccionar. La ordenada corresponde a la concentración del reactivo A en la fase líquida y al interior de la partícula, y la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica B.

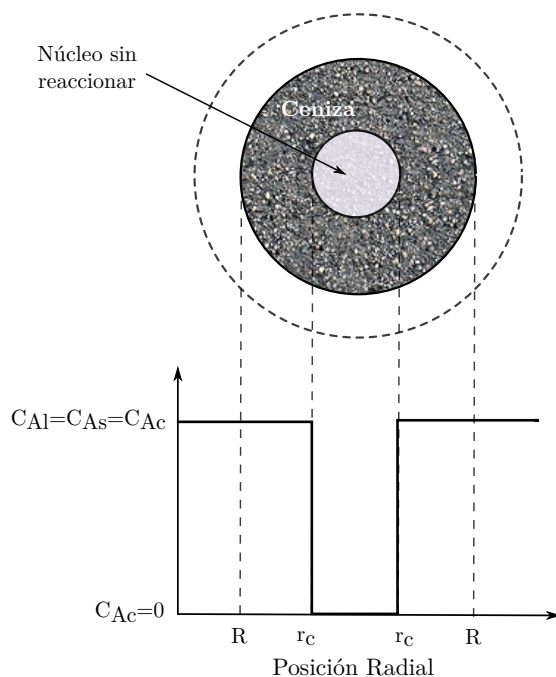


Figura 2.9: Representación del modelo del núcleo sin reaccionar de una partícula controlada por reacción química (Levenspiel, 2004).

Para la conversión completa de una partícula, $r_c = 0$ y el tiempo necesario (τ) se expresa en la ecuación (2.4):

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bKC_{AB}} \quad (2.4)$$

donde: ρ_B es la densidad molar de B (mol/m^3), b son los moles de B consumidos por mol de A reaccionado, K es la constante cinética de primer orden para la reacción superficial (m/s), C_{AB} es la concentración de A en el fluido (mol/m^3) y R el radio de la partícula sólida B (m).

La ecuación (2.5) describe el control por reacción química, donde X_B es la fracción de la partícula B que reacciona, t el tiempo de reacción y τ el tiempo necesario para que la conversión sea completa.

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = \frac{t}{\tau} \quad (2.5)$$

2.4 Cinética Electroquímica

2.4.1 Controles Cinéticos

La velocidad de una reacción electroquímica depende de la transferencia de electrones a través de la interfase sólido – líquido (transferencia de carga) y de la difusión del reactante desde el seno de la solución hacia el sitio de reacción (transferencia de masa). Esto da lugar a tres regímenes de control: control por transferencia de carga (CTC), control por transferencia de masa (CTM) y control mixto (CM). La velocidad de reacción para la transformación electroquímica estará controlada por el paso más lento (Bard and Faulkner, 2001).

2.4.1.1. Control por transferencia de carga (CTC)

La relación corriente-sobrepotencial permite caracterizar la cinética electroquímica con la ecuación de Butler-Volmer (2.6), la que describe como la corriente eléctrica en un electrodo depende del sobrepotencial del electrodo, considerando que ocurren tanto una reacción catódica como anódica en el mismo electrodo.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2.6)$$

donde, i es la densidad de corriente del electrodo (A/m^2), i_0 es la densidad de corriente de intercambio (A/m^2), T es la temperatura absoluta (K), n es el número de electrones implicados en la reacción del electrodo, F es la constante de Faraday (C/mol), R es la constante de gas universal (J/Kmol), α es el coeficiente de transferencia de carga y η es el sobrepotencial de activación (V), definido como $\eta = E - E_{eq}$ siendo E el potencial del electrodo y E_{eq} el potencial de equilibrio, ambos en voltios.

2.4.1.2. Control por transferencia de masa (CTM)

Ocurre cuando el ion se mueve hacia la superficie de reacción y el sobrepotencial no genera gran impacto en el control de la velocidad ya que la corriente depende de la capacidad de transporte difusivo de la materia hacia o desde la superficie del electrodo. La ecuación (2.7) representa el control por transferencia de masa.

$$i = nFD \left(\frac{C_b - C_s}{\delta} \right) \quad (2.7)$$

donde, n son los electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday (C/mol), D es el coeficiente de difusión (m^2/s), C_b es la concentración del reactante en el seno de la solución (mol/L), C_s es la concentración del reactante en el sitio de la reacción (mol/L) y δ es el espesor de la capa de difusión (m).

Cuando $C_s = 0$ la densidad de corriente alcanza su valor máximo, que se conoce como corriente límite. Al agitar una solución disminuye el espesor de la capa de difusión y por ende aumenta la corriente límite (Bard and Faulkner, 2001).

2.4.1.3. Control Mixto (CM)

Ocurre cuando la densidad de corriente depende de la velocidad de la transferencia de carga y de la velocidad de transferencia de masa, teniendo valores relativamente similares. Esto se expresa en la ecuación (2.8).

$$i = i_0 \left\{ \left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] - \left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (2.8)$$

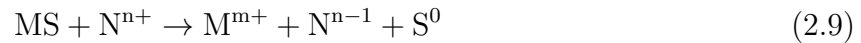
El control mixto representa una transición entre CTC y CTM. Los parámetros que definen una reacción electroquímica que se encuentra bajo este régimen de control son la densidad de corriente límite (i_L), densidad de corriente de intercambio (i_0), el coeficiente de transferencia

(α) (Bard and Faulkner, 2001).

2.4.2 Teoría del potencial mixto

La teoría del potencial mixto en procesos electroquímicos considera en su análisis dos diferentes superficies del mineral, denominados anódica y catódica, donde existe un equilibrio de cargas entre los electrones liberados por la reacción de oxidación y los aceptados por la reacción de reducción. Es decir la densidad de corriente anódica es igual a la densidad de corriente catódica (Fontana, 1987).

La lixiviación de un mineral sulfurado (MS) se puede representar por la siguiente reacción:



donde MS es el mineral sulfurado, N^{n+} agente oxidante, M^{m+} ion metálico liberado, N^{n-1} agente oxidante reducido y S^0 es el azufre elemental.

Para el estudio electroquímico la reacción (2.9) se puede representar en función de sus semi reacciones anódica (2.10) y catódica (2.11):



En la Figura 2.10 se representa las curvas de polarización catódica y anódica de la reacción (2.9), donde E_{MS} corresponde al potencial de reposo del mineral sulfurado y el E_{N} corresponde al potencial de Nernst del agente oxidante. El potencial mixto o de corrosión, E_{Mixto} , representa el potencial en el cual la corriente catódica y anódica son iguales.

Según la teoría del potencial mixto, es necesario que exista una igualdad entre la densidad de corriente total de oxidación (I_{anodica}) con la densidad de corriente total de reducción (I_{catodica}), por lo tanto:

$$\sum I_{\text{anodica}} = \sum I_{\text{catodica}} \quad (2.12)$$

el potencial donde se cumple esta condición se denomina potencial mixto y la corriente establecida en dicho potencial corresponde a la velocidad de disolución del sulfuro.

La teoría del potencial mixto ha sido útil para el estudio de la lixiviación de sulfuros, ya que permite la predicción de la velocidad de disolución en forma rápida. A partir de la densidad de corriente establecida en el potencial mixto, se puede determinar la velocidad con la que el sulfuro está siendo lixiviado. La velocidad de disolución del sulfuro y la densidad de

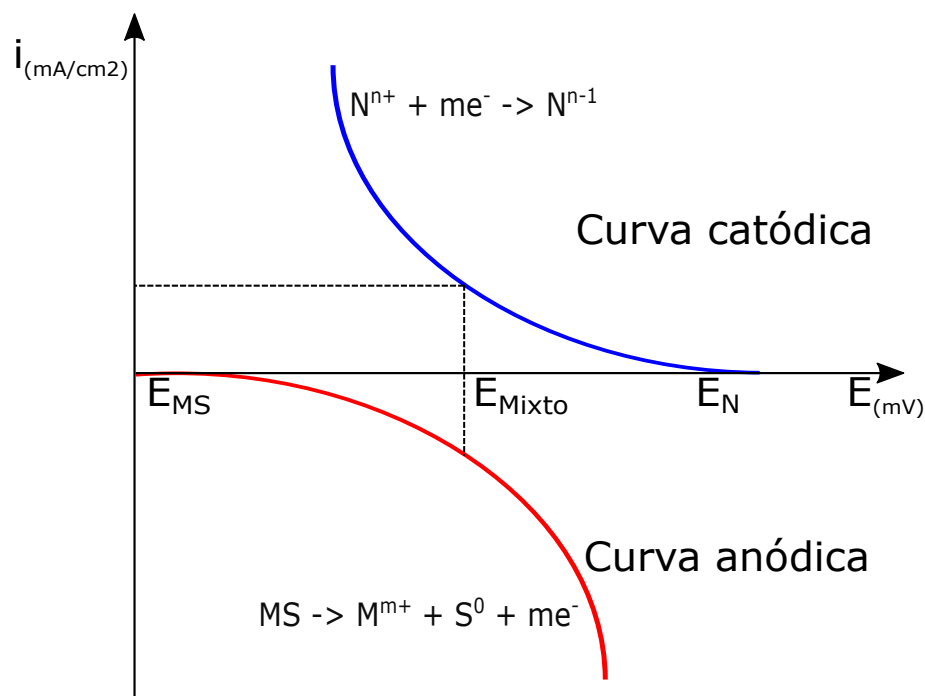


Figura 2.10: Teoría del potencial mixto para un mineral sulfurado (MS).

corriente son directamente proporcionales y se relacionan según la Ecuación (2.13) (Holmes and Crundwell, 2000; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

$$v_{MS} = \frac{i_a}{nF} \quad (2.13)$$

donde: v_{MS} corresponde a la velocidad de lixiviación, i es la densidad de corriente anódica, F es la constante de Faraday y n son los electrones involucrados en la semirreacción de oxidación.

2.4.3 Voltametría

La voltametría es una categoría de los métodos electroanalíticos usados en química analítica y varios procesos industriales. La información sobre un analito se obtiene midiendo la corriente cuando se modifica el potencial.

2.4.4 Voltametría cíclica

Técnica voltamperométrica utilizada para analizar sistemas electroquímicos que involucran una o varias reacciones electroquímicas. Consiste en hacer un cambio del potencial aplicado al electrodo de trabajo de una manera cíclica (desde un extremo de potencial hasta

otro) a una velocidad de barrido de potencial constante, donde la corriente pasa por el electrodo de trabajo en función del potencial aplicado con respecto a un electrodo de referencia en tantos ciclos como se desee. Un ejemplo de esta técnica se muestra en la Figura 2.11.

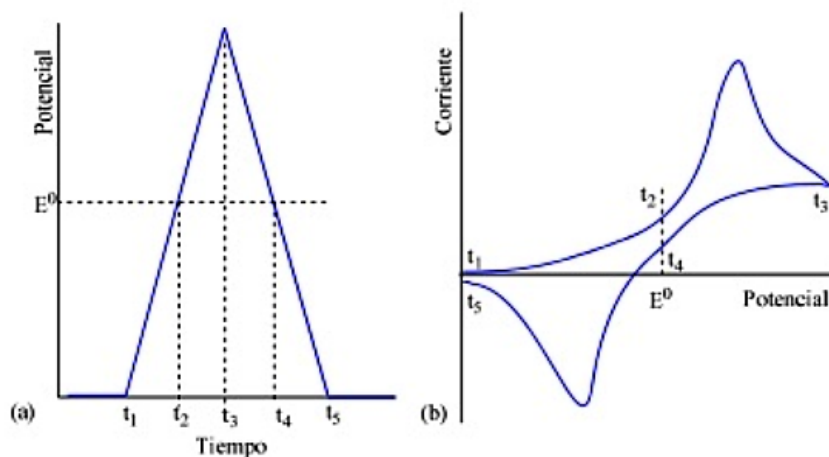


Figura 2.11: (a) Cambio del potencial en función del tiempo. (b) Curva corriente/potencial resultante en un experimento de voltametría cíclica.

2.4.5 Voltametría de barrido lineal

Técnica voltamperométrica en la que se mide la corriente en electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia.

2.4.6 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que se mide la corriente que fluye a través de un electrodo en función del tiempo cuando se aplica un potencial constante.

La ecuación de Cottrell (2.14) expresa la relación entre la corriente circulando en la celda y el tiempo de aplicación del potencial de trabajo cuando hay control difusional.

$$I = \frac{nFA\sqrt{DC^b}}{\sqrt{\pi\tau}} \quad (2.14)$$

donde n indica la cantidad de moles de electrones involucrados en el proceso, F es la constante de Faraday (96500 C/mol), A es la superficie del electrodo, D el coeficiente de difusión de la especie analítica, C^b es la concentración de analito presente en la solución y τ corresponde al potencial aplicado.

2.4.7 Carga electroquímica y número de electrones en la reacción

La integración en el tiempo de la corriente obtenida en la cronoamperometría permite determinar la carga involucrada en la disolución $Q_e(t)$, que corresponde al área bajo la curva de un gráfico densidad de corriente versus tiempo. Esta integración se desarrolla de la siguiente manera:

$$Q_e(t) = \int_0^t i(t)dt \quad (2.15)$$

Como los datos que entrega la interfase electroquímica son discretos (los datos son recolectados cada 4 segundos), esta integral se determina numéricamente utilizando el algoritmo de Simpson (2.16) , lo que se expresa como:

$$Q_e(t_n) = \sum_1^n \left(\frac{i(t_i) + i(t_{i-1})}{2} \right) (t_i - t_{i-1}) \quad (2.16)$$

donde: $Q_e(t)$ corresponde al valor de carga total obtenida desde el tiempo t_1 hasta t_n en (C/g_{cpy}), $i(t_i)$ corresponde al valor de la corriente para el tiempo t_i en (A/g_{cpy}) y t_i el tiempo (s).

Por lo tanto, con la Ecuación (2.16) se calcula la carga total que corresponde al área bajo la curva del gráfico de intensidad de corriente versus tiempo entregado en cada cronoamperometría realizada.

Conocida la carga obtenida a diferentes potenciales y la concentración de mineral [Cu²⁺] en solución es posible determinar el número promedio de electrones asociado a la reacción de disolución. El número de electrones por cada mol de un mineral disuelto queda determinado por la integración de la ecuación de Faraday (2.17):

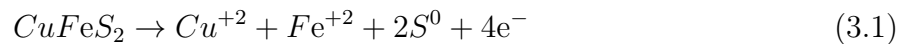
$$n_e = \frac{Q_e}{F \cdot n} \quad (2.17)$$

donde, n_e corresponde al número de electrones reaccionados, Q_e es la carga eléctrica calculada (coulombs), F la constante de Faraday (Coulombs/mol) y n es la cantidad de sustancia liberada (moles).

Capítulo 3

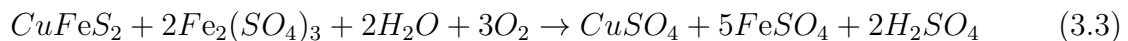
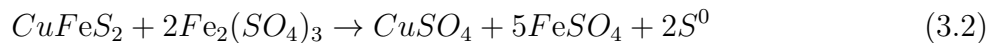
Estado del Arte

La reacción de disolución anódica de la calcopirita se puede escribir de la siguiente forma:



Esta estructura de reacción química es la más usual y en torno a esta estructura se analizan a continuación distintas configuraciones de reacción que han sido propuestas por diferentes autores sobre la base de sus resultados y metodología de estudio.

Sullivan (1933) efectuó la lixiviación de calcopirita con sulfato férrico en presencia de oxígeno a 35°C y propuso que ocurren simultáneamente las dos reacciones siguientes:



produciéndose un 25-35 % de sulfato a partir del azufre. La razón Cu:Fe:S en el sulfuro permanece constante en el tiempo, por lo cual no hay disolución selectiva de cationes o aniones en el cristal de calcopirita.

Ammou-Chokroum et al. (1977) sugirieron que la velocidad de disolución está controlada por la formación y evolución de una capa de difusión compacta de un polisulfuro de cobre de baja solubilidad, menos reactivo y con menos hierro que la calcopirita original. El espesor de esta película es el resultado de dos reacciones opuestas:

1. Formación de una capa pasiva, porque la difusión en estado sólido de los iones de cobre es más lento que los de hierro.

2. Disolución de la capa pasiva, producción de una película exterior de azufre porosa, sin efecto controlante en la velocidad de reacción.

Esto se ve expuesto en la Figura 3.1 donde podemos ver el modelo propuesto por Ammou-Chokroum et al. (1977).

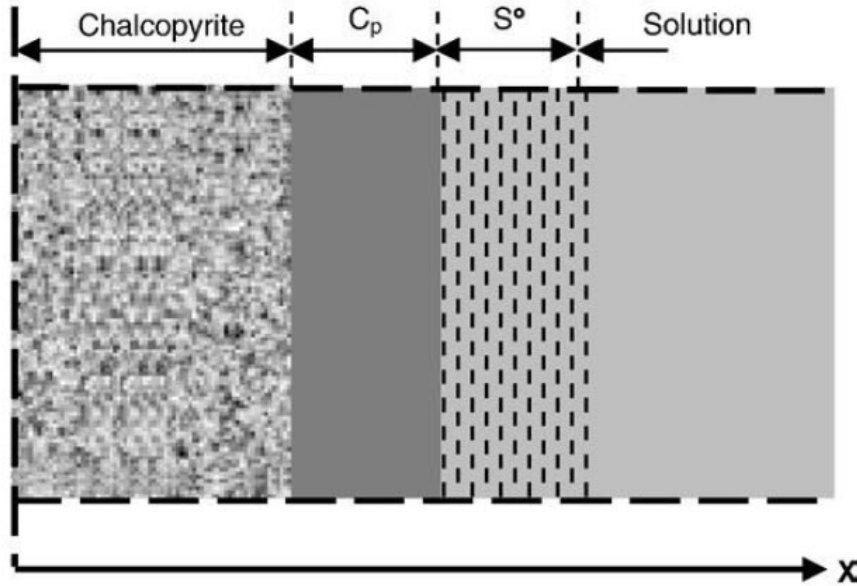
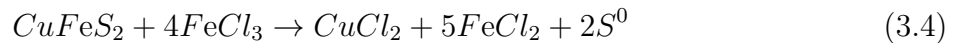


Figura 3.1: Modelo de la oxidación de la calcopirita por Fe^{3+} con la formación de una capa interna de polisulfuro (C_p) y una capa exterior de azufre porosa (S^0).

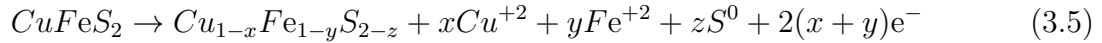
Dutrizac (1981) examinó la disolución de la calcopirita en soluciones de HCl y de $FeCl_3$ a $<100^\circ C$ (Reacción (3.4)) y concluyó que las tasas de lixiviación fueron más altas en el medio cloruro que en el medio sulfato a temperaturas mayores a $50^\circ C$. También afirma que la velocidad de disolución de la calcopirita en un medio cloruro-férrico es independiente de la temperatura (en el rango de $45-100^\circ C$) y de la concentración de ácido, pero directamente proporcional a la superficie de ésta.



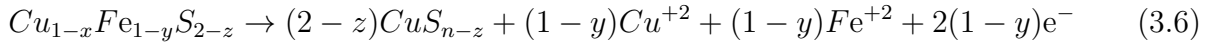
Parker et al. (1981) propuso un oxidante mixto de ion férrico y cúprico en medio cloruro, el cual resulto ser un oxidante más eficaz para la calcopirita, ya que la reducción de Cu^{2+} a Cu^+ es más rápida que la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} en la superficie de la calcopirita. Además, posteriormente el Fe^{3+} u oxígeno reaccionan con los iones cuprosos formados regenerando el ion cúprico.

Warren et al. (1982) efectuaron estudios electroquímicos de la disolución anódica de la calcopirita en soluciones de 1 M de H_2SO_4 y $25^\circ C$ produciendo una liberación inicial del

hierro en forma preferencial por sobre el cobre. Ellos proponen que la reacción anódica que ocurre a bajos potenciales anódicos (0,5 – 0,7 V vs EHE) es la siguiente:



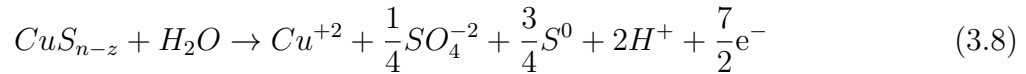
con $y > x$. Al aplicar potenciales más anódicos (0,70 - 0,75 V vs EHE), la reacción de descomposición de $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ es:



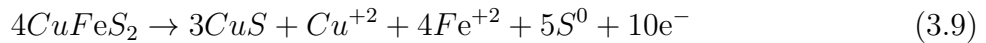
en donde el producto CuS_{n-z} se descompone a bajos potenciales anódicos según la siguiente reacción:



y en altos potenciales anódicos ($>0,9$ V vs EHE) su descomposición es:



Biegler and Horne (1985), efectuaron estudios de voltametría cíclica a 25°C y 1 M de H_2SO_4 o 1 M de HCl y proponen que la reacción anódica que ocurre en la superficie de la calcopirita es la siguiente:



Estos autores demostraron que la reacción anódica de la calcopirita en cualquier medio ácido (nitríco, cloruro, sulfato 1 M), tiene como producto una película de CuS o $Cu_{0,75}S_2$ según la razón Fe^{+2}/Cu^{+2} liberados en las primeras etapas de la oxidación de la calcopirita. La película de CuS que se forma, que es estable en circuito abierto en medio ácido, sería la responsable de la lenta velocidad de disolución de la calcopirita.

O'Malley and Liddell (1987) estudiaron la formación de especies de Cu^+ durante la lixiviación con cloruro férrico y una muestra natural de calcopirita. Los resultados mostraron que el grado de extracción de cobre dependía de la concentración inicial del cloruro férrico y que la concentración total de ion cloruro controla el grado en que el Cu^{2+} se reduce a Cu^+ en la superficie de la calcopirita, siguiendo la siguiente reacción:

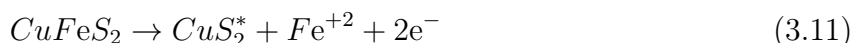


Dutrizac (1990) informó que más del 95% de la fracción de sulfuro de la calcopirita se

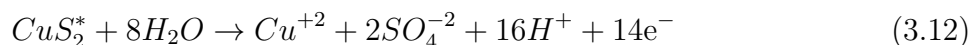
oxida a azufre elemental en medio cloruro.

Lin et al. (1991) señalaron que el cobre existía como ion cúprico en soluciones a bajas concentraciones de ion cloruro y a altas concentraciones de ion cloruro se formaban las especies de iones cuprosos, CuCl , CuCl^- , CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} y CuCl_4^{3-} , y que el potencial estándar entre los iones cuproso y cúpricos aumenta. Estos resultados fueron consistentes con los mostrados por O'Malley and Liddell (1987).

Yin et al. (1995) en 1 M de HCl y 25°C proponen una secuencia de reacciones dependientes del potencial para la lixiviación de la calcopirita. Para potenciales menores a 0,53 V vs ECE la reacción propuesta es:

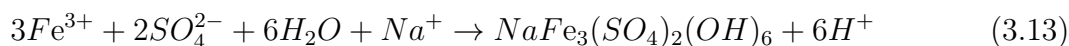


Donde CuS_2^* corresponde a un disulfuro de cobre como compuesto intermedio de la reacción anterior. Al utilizar potenciales mayores a 0,7 V vs ECE, la reacción propuesta para la disolución del CuS_2^* , es:



siendo esta última reacción concordante con los resultados de Warren et al. (1982) , ya que encontró una dependencia de la reacción con el pH.

Lu et al. (2000a) emplearon una solución mixta de cloruro-sulfato oxigenada para lixiviar calcopirita a presión atmosférica. Estos investigadores afirmaron que la adición de ion férrico no es necesaria ya que se produce a medida que avanza la reacción y que la concentración de ion férrico puede ser controlada mediante la precipitación de natrojarosita, que ocurre según la siguiente estequiometría:



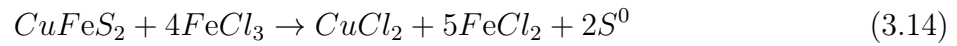
La adición de iones cloruro a un sistema sulfato cambia radicalmente la especiación de la solución, ya que tanto los iones de hierro como los de cobre pueden formar complejos con el ion cloruro ayudando a la lixiviación. Cabe mencionar que la utilización de cloruro de sodio resulta ventajosa ya que es más económica comercialmente. También indicaron que la mejora de la disolución se ha atribuido a cambios en la morfología del azufre elemental producido.

Cuando el ion cloruro está presente en la solución de lixiviación, aparece el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ resultando beneficioso para el sistema, como se ha mencionado en varios estudios. Por lo tanto, de la lixiviación de la calcopirita se pueden producir los cloro-complejos del ion cuproso por reducción debido a su mayor estabilidad en comparación con los cloro-complejos

del ion cúprico (Bonan et al., 1981). Es ampliamente aceptado que en tales sistemas con cloro-complejos la reacción redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ sea más rápida que el caso de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, aunque ambos pueden oxidar los sulfuros, es más fácil de regenerar el par de cobre (Parker et al., 1981).

Córdoba (2005) reporta una clara evidencia de que la pasivación de la calcopirita se relaciona con altos potenciales redox. Las soluciones de lixiviación en medio sulfato en presencia de iones férricos y ferrosos tienden rápidamente a alcanzar un equilibrio químico, en que las actividades de ambos iones se igualan.

Wang (2005) también propuso que las especies de Cu^+ tienen un papel en la lixiviación cloruro-férrica de la calcopirita y sugirió que las reacciones (3.14) y (3.15) son las dos principales reacciones en el sistema cloruro férrico.



Carneiro and Leao (2007) indicaron en complemento a Lu et al. (2000b), que la mejora en la disolución se atribuía a un cambio en el mecanismo de lixiviación provocado por el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Atribuyeron el aumento de la extracción de cobre en presencia de cloruro de sodio a la disminución de la concentración de hierro, a la formación de cloruro-complejos del ion cuproso y a la participación del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en la oxidación, un aumento en el área superficial y porosidad del producto de reacción del azufre.

Klauber (2008) concluyó que la presencia de polisulfuros no serían los causantes de la pasivación porque son demasiado reactivos y se oxidan produciendo azufre elemental. Sin embargo la sobrecapa de azufre elemental formado en la superficie de la calcopirita podría obstaculizar la disolución, pero posteriormente podría despegarse permitiendo una disolución adicional.

Lee et al. (2008) demostraron que en un medio cloruro la corriente catódica para la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de la covelina es mayor que para la reducción del oxígeno disuelto, lo que resulta en una disolución más rápida de la covelina en presencia de Cu^{2+} . El rápido equilibrio de la reacción (3.16) y la rápida reducción del Cu^{2+} a Cu^+ por el oxígeno disuelto racionaliza el efecto catalizador del Cu^{2+} en la oxidación de Fe^{2+} (Miki and Nicol, 2008).



Velásquez-Yévenes et al. (2010c) estudiaron varios factores influyentes en la disolución de

la calcopirita en reactores con soluciones cloruradas con Cu(II) bajo condiciones de lixiviación en pilas. La velocidad de lixiviación aumenta con aumentos de potencial en el rango 550 - 620 mV/EHE y la presencia de oxígeno es esencial para aumentar la velocidad de lixiviación en este rango. Velásquez-Yévenes et al. (2010b) estudiaron la cinética de la disolución de varios concentrados de calcopirita en soluciones de cloruro en diversas condiciones (0,2 M HCl, 0,5 g/L Cu(II) a 35°C con concentraciones de %sólidos, 1 %, 2 % y 3 %) en reactores especialmente diseñados. Demostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita en estas condiciones es en gran medida independiente de la densidad de la pulpa, de las concentraciones de hierro y de iones de cobre que podrían esperarse en una operación de lixiviación en pilas, de la acidez y la concentración de iones cloruro. Comprobaron que a medida que se aumenta la temperatura se alcanzan mayores recuperaciones de cobre, encontrando grandes mejoras alrededor de los 75°C.

Cai et al. (2012) lixiviaron cortes cúbicos de calcopirita masiva con ácido clorhídrico y utilizando Cu(II) como agente oxidante a una temperatura no superior a 100°C y observaron los residuos sólidos mediante SEM, EPMA, RAMAN y XRD. Los resultados mostraron que la calcopirita se transformó en covelina que contiene cloro ($\text{CuS}_{1-0,5x}\text{Cl}_x$), Cl-Covelina ($\text{CuS}_0,5\text{Cl}_0,5$), nantokita (CuCl), etc... Las imágenes SEM mostraron que la covelina que porta Cl estaba presente alrededor de la periferia de la muestra cuboidea o a lo largo de los lados de (micro) grietas, y Cl-covelina, con una composición de ($\text{Cu}(\text{S}_0,5\text{Cl}_0,5)$), rellenó las grietas conectadas al depósito de líquido. La Cl-Covelina fue transportada fuera de la región de muestra cuboide interna a través de grietas importantes y también encontraron fosas triangulares en la superficie. La formación de cristales de Cl-covelina y/o nantokita procedió por crecimiento de plantilla sobre la estructura de calcopirita.

Nicol and Zhang (2016) estudiaron el comportamiento anódico de la calcopirita en soluciones de cloruro para la lixiviación en pilas a temperatura ambiente mediante técnicas electroquímicas utilizando un electrodo de disco rotatorio donde el hierro (II) y el cobre (II) actúan como oxidantes para el mineral. Medidas del potencial mixto en soluciones de cloruro concentrado en presencia de hierro (II) o cobre (II) permitieron definir como la región potencial de 0,65 a 0,80 V como importante en el proceso de la lixiviación. Así mismo variaciones de potencial mixto con pH y concentraciones de oxidante sugieren que los incrementos deberían dar lugar a mayores tasas de disolución. El mismo estudio fue realizado para la reducción electroquímica de diferentes minerales por Nicol et al. (2016), encontrando que los potenciales mixtos de los diversos minerales en soluciones que contienen 4,2 M NaCl, 0,1 M HCl y 3 g/L de hierro (II) y/o 3 g/L de cobre (II) a 25°C varían con el tiempo dependiendo de la reactividad de cada mineral. También encontraron que la constante de velocidad electroquímica muestra que todos los minerales tienen una mayor reactividad para la reducción de cobre (II) que de hierro (III). Estos datos fueron analizados en términos de la cinética electroquímica convencional utilizando un enfoque modificado de Butler-Volmer que tiene en

cuenta el transporte de masa de las especies oxidadas y reducidas.

Nicol and Zhang (2017) estudiaron el comportamiento anódico de la calcopirita en medio cloruro mediante medidas potenciostáticas. Utilizaron electrodos de calcopirita en resina epoxica en una solución 5 M NaCl con HCl en distintas concentraciones hasta alcanzar soluciones pH 1, 2 y 3. Ellos sugieren que la disolución oxidativa y posiblemente también la no-oxidativa pueden dar como resultado la disolución inicial parcialmente selectiva de hierro dando como resultado una capa superficial que es microscópicamente muy delgada y que está enriquecida en cobre, conocida como capa pasivadora. La capa pasivadora o capa de polisulfuro también experimenta disolución anódica, pero a un ritmo mucho más reducido en potenciales por debajo del potencial crítico (aproximadamente 0,9 V vs EHE). Por lo tanto, continúa creciendo en espesor mientras que, al mismo tiempo, la velocidad de difusión de hierro y cobre es lenta desde el mineral. Concluyeron que la oxidación de la capa pasivadora es dependiente del potencial y esto explica el efecto de potencial, los aumentos de concentración y el incremento de los electrones reaccionados. En este mismo trabajo, se observó que los resultados de este estudio han confirmado que la llamada pasivación de la oxidación de la calcopirita en soluciones de cloruro es, de hecho, una disminución lenta de la reactividad anódica con el tiempo que se extiende más allá de 24 horas. Se sugiere que el lento crecimiento de una capa de polisulfuro de cobre menos reactiva es responsable de este comportamiento. Es muy probable que esto también sea cierto para la oxidación en soluciones de sulfato.

Almeida et al. (2016) realizaron un estudio electroquímico de la disolución de la calcopirita en diferentes medios ácidos (sulfúrico, nítrico y clorhídrico) con el objetivo de aumentar la extracción de cobre de minerales de baja ley, encontrando que el ácido clorhídrico es un agente de lixiviación más eficiente que los ácidos nítrico y sulfúrico. Estudiaron el modelo de reacción de la calcopirita mediante impedancia y hallaron que la disolución de ésta estaba controlada por difusión.

Nicol et al. (2017) estudiaron mediante técnicas voltamétricas las características anódicas de la calcopirita en medio cloruro, observando peaks característicos en la región de potencial entre 0,7 y 0,85 V vs EHE que dependían directamente de la concentración de cloruro y el pH de la solución. Encontraron que la reactividad anódica aumenta al aumentar el pH, pero muestra una dependencia compleja de la concentración de cloruro, mientras que en presencia de iones cobre (II), el potencial mixto se desplaza a potenciales más positivos, es decir, aumenta. También encontraron que las características voltamétricas de la calcopirita en este sistema parecen ser muy similares a las de la covelina.

De los antecedentes estudiados podemos concluir que la reacción de disolución es un proceso electroquímico, en donde la calcopirita se disuelve liberando cobre y hierro a la solución y que transfiere electrones a un oxidante el cual se reduce sobre su superficie, la disolución

puede generar compuestos residuales distintos al azufre y sulfato al cambiar el potencial aplicado o el Eh de la solución.

3.1 Justificación del presente estudio

Existe una tendencia al aumento del uso de agua de mar en los procesos mineros, sabiendo que el agua de mar tiene una concentración considerable de iones cloruro, lo que torna de gran importancia realizar estudios del efecto que produciría este ion en la extracción del mineral de cobre, principalmente en la calcopirita que es el mineral de mayor abundancia.

La explicación de la disolución de las especies sulfuradas se busca investigando con especies como la calcopirita con el fin de conocer su respuesta cinética y así tener mayor entendimiento de la metalurgia del proceso.

Actualmente ya se ha encontrado que la lixiviación de la calcopirita en soluciones ácidas de cloruro sería mayor que en soluciones de sulfato, se han demostrado varias ventajas asociadas al uso de iones cloruro en la lixiviación de sulfuros de cobre dentro de las cuales encontramos:

- En los sistemas cloruros, el ion cuproso es estable como complejo clorurado.
- Permite el uso del ion cúprico y sus complejos para actuar como un agente oxidante.
- Se han encontrado cambios en la morfología del azufre elemental favoreciendo la extracción.

A pesar de que ya se han realizado investigaciones para estudiar la cinética de reacción de la calcopirita en medios cloruros, todavía existen ambigüedades al respecto. En particular, se requiere caracterizar mejor los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en lixiviación de calcopirita con ion cúprico en medio clorurado. Además, se necesita determinar la influencia del potencial en la estequiometría de la reacción y sobre su cinética.

Como se menciona en la hipótesis, esta investigación plantea estudiar la disolución anódica de la calcopirita con una nueva técnica electroquímica que permitiría la medición simultánea de las tasas de disolución del cobre y de las corrientes anódicas en pequeñas partículas de calcopirita sometidas a disolución anódica. Este enfoque facilitaría determinar las reactividades de lixiviación de calcopirita representativas de las encontradas en los concentrados de calcopirita que se utilizarán en reactores de lixiviación. Al mismo tiempo, la técnica posibilitaría describir la estequiometría de la reacción de disolución y la caracterización de la cinética de disolución de la calcopirita de acuerdo con el modelo de núcleo sin reaccionar que es útil para proyectar resultados en entornos prácticos.

3.2 Hipótesis

Esta investigación plantea estudiar la disolución anódica de la calcopirita mediante una nueva metodología que permitiría la medición simultánea de la disolución de cobre, hierro y la corriente involucrada en el proceso de disolución de calcopirita particulada.

Capítulo 4

Objetivos

4.1 Objetivo general

Estudiar la cinética y mecanismos de disolución de la calcopirita con ion cúprico en medios ácidos clorurados a 70 °C.

4.2 Objetivos específico

- Diseñar una metodología experimental que permita efectuar pruebas electroquímicas con partículas de calcopirita, para medir la disolución de minerales, la corriente anódica y el número de electrones.
- Establecer el efecto del potencial aplicado en la cinética de disolución anódica de la calcopirita y el número de electrones.
- Obtener datos fundamentales sobre la estequiometría y la cinética de la disolución anódica de calcopirita en soluciones ácidas cloruradas.
- Ajustar el modelo del núcleo sin reaccionar de la reacción anódica de la calcopirita a partir de pruebas electroquímicas.

Capítulo 5

Metodología

5.1 Pruebas con calcopirita Masiva

5.1.1 Preparación del Electrodo

La metodología utilizada en estas pruebas consistió en usar una muestra de calcopirita masiva, la cual fue cortada en láminas pequeñas utilizando el equipo de corte con un disco de diamante para poder obtener un tamaño de muestra de geometría regular para la construcción de los electrodos.

La muestra de calcopirita fue montada sobre una tuerca de bronce la cual fue unida con pintura de plata para establecer la conexión. Luego se secó y se introdujo en un molde cilíndrico para agregar la resina epoxica y formar el electrodo, y se dejó reposar 24 horas. Luego se realizó una etapa de pulido manual para eliminar remanentes superficiales y obtener una capa nueva de mineral. Previo a cada prueba se pulió el electrodo en la pulidora AROTEC (modelo APL-4) con alúmina de 1 y 0,05 micrón. La alúmina remanente se eliminó lavando el electrodo con agua destilada y mediante un baño ultrasónico Cole-Parner (modelo 8851) durante 5 minutos (este procedimiento se realizó para cada prueba de polarización).

5.1.2 Caracterización del Electrodo

El electrodo de calcopirita fue analizado en el laboratorio de caracterización microscópica con el fin de determinar las impurezas e inclusiones que se puedan presentar en la superficie. El área superficial del electrodo de calcopirita fue de 0,574 cm².

5.1.5 Estudios de Polarización

5.1.5.1. Polarización Anódica

Inicialmente se realizó una inmersión por 1 minuto del electrodo de calcopirita masiva en la solución 4 M NaCl y 0,1 M HCl conteniendo ya sea 0,05 M Cu (II), 0,25 M Cu (II) o 0,50 M Cu (II). En cada caso, luego se lavó el electrodo con agua destilada. Posteriormente, se realizó la polarización anódica, en sentido positivo, en la celda electroquímica de tres electrodos en la solución base de cloruro (4 M NaCl y 0,1 M HCl) sin Cu(II), desde el potencial de reposo medido hasta 750 mV vs Ag/AgCl.

5.1.5.2. Polarización Catódica

Para la curva catódica se trabajó con las tres concentraciones de cloruro de cobre (II). Inicialmente se realizó una inmersión por 1 minuto del electrodo en la solución 4 M NaCl y 0,1 M HCl con 0,05 M Cu (II), 0,25 M Cu (II) o 0,50 M Cu (II). Luego se midió el potencial mixto y se inició el barrido en sentido negativo, desde 1200 mV hasta el potencial de reposo medido en la solución sin Cu(II). Posteriormente, se determinó la curva neta de polarización catódica del ion cúprico sobre el cloruro, como la diferencia entre la corriente obtenida en la solución con Cu(II) de la reducción de ion cúprico y la corriente obtenida en la disolución de calcopirita en la solución sin Cu(II).

Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV/s en soluciones previamente desoxigenadas mediante burbujeo de nitrógeno extra puro.

5.2 Pruebas con calcopirita Particulada

5.2.1 Pretratamiento del mineral particulado

La muestra de calcopirita proveniente de la minera Candelaria fue sometida a un proceso de reducción de tamaño para obtener el tamaño deseado (-80# +100#) y fue sometida a un proceso de limpieza para eliminar remanentes no deseados.

5.2.2 Caracterización del mineral

Para determinar la pureza del mineral, éste se caracterizó por 3 métodos:

- Espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), en un espectrómetro EDX-720.
- Análisis de Microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio marca JEOL modelo JSM-IT300LV.
- Análisis de composición elemental de la superficie mediante el espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDX) con el detector EDX AZTec Oxford que poseía el microscopio anteriormente mencionado.

5.2.3 Celda Electroquímica

La metodología experimental consiste en una celda electroquímica de tres electrodos calefaccionada dividida en dos compartimientos, uno catódico y uno anódico. El compartimiento anódico corresponde al compartimiento principal. El compartimiento catódico que está ubicado dentro del compartimiento anódico fue fabricado con un cilindro de teflón que posee una membrana de intercambio aniónico, ajustada mediante el uso de o-ring y la tapa de teflón, en su interior de modo que permite separar al anolito del catolito. El uso de la membrana evita la difusión de iones metálicos hacia el compartimiento catódico (Cifuentes et al., 2004).

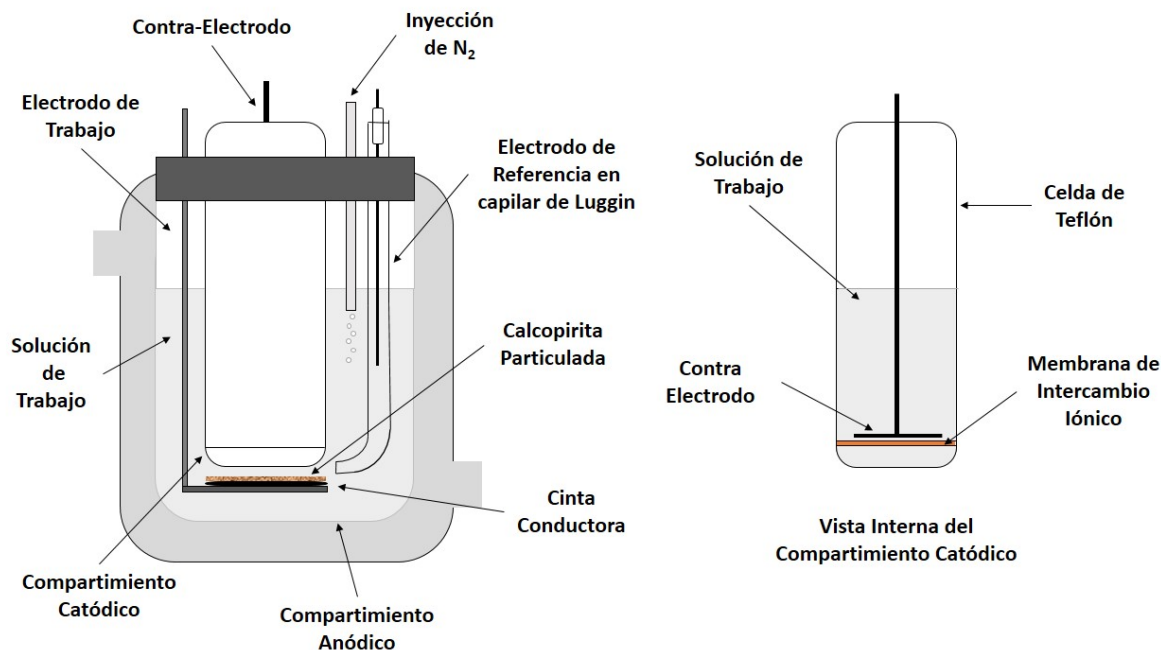


Figura 5.2: Esquema de la celda electroquímica con sus compartimientos anódico y catódico.

Como se muestra en la Figura 5.2, en el compartimiento anódico se encuentra el electrodo de trabajo que consiste en un electrodo de platino cubierto de partículas de calcopirita de tamaño -80# +100#. Éstas van adheridas al electrodo mediante el uso de una cinta conductora de doble contacto XYZ-Axis Electrically Conductive, que permite generar una película plana de calcopirita en toda la superficie del electrodo de área $7,069 \text{ cm}^2$. El electrodo de referencia que es de Ag/AgCl sumergido en una solución de KCl 3M conectado a la solución a través de un capilar de Luggings. En el compartimiento catódico se encuentra el contraelectrodo que consiste en un electrodo de cobre ubicado de forma paralela a la membrana y al electrodo de trabajo.

5.2.4 Montaje Experimental

La solución de trabajo fue preparada con agua destilada añadiendo los reactivos de NaCl y HCl, para obtener las concentraciones 4 M de NaCl y 0,1 M de HCl. En el compartimiento anódico se utilizó un volumen de 150 mL de solución de trabajo y en el compartimiento catódico un volumen de 60 mL de solución de trabajo. Se trabajaron todas las pruebas a 70°C .

Se utilizó una masa de calcopirita de 0,150 gramos para cada prueba, la cual fue lavada previamente con HCl para eliminar los óxidos remanentes, luego con agua destilada y posteriormente secada con nitrógeno puro. Previo a cada prueba se realizó una inyección de nitrógeno puro por 15 minutos para eliminar el oxígeno y se mantuvo un burbujeo constante durante toda la experiencia para tener la solución desoxigenada. Finalmente cuando el sistema se encontraba libre de oxígeno y en la temperatura adecuada se dio inicio al ensayo de disolución anódica.

5.2.5 Experimentos de disolución

La disolución anódica de la calcopirita particulada será estudiada usando una técnica electroquímica que permite mediciones directas de la corriente de disolución anódica de las pequeñas partículas de calcopirita, mientras simultáneamente se cuantifica su grado de disolución mediante análisis de Cu y Fe en solución.

Se utilizó un potenciostato EG&G Modelo 363 y un data logger que permitió registrar los datos y guardarlos mediante el uso del software RealTerm. Los ensayos se realizaron para caracterizar el transiente de la corriente obtenida al aplicar potencial constante para la disolución anódica de la calcopirita para 3 potenciales anódicos (+0,5 V, +0,6 V y +0,7 V vs Ag/AgCl (3M)). Estos experimentos se efectuaron en la celda de dos compartimientos

descrita previamente. En cada experimento se realizó un muestreo de solución (10 mL) desde el compartimiento anódico a diferentes intervalos de tiempo durante toda la duración de la experiencia y fue analizada por cobre y hierro disuelto mediante espectroscopía de absorción atómica. Por cada muestra de solución extraída se repusieron 10 mL de solución de trabajo (4 M NaCl + 0,1 M HCl).

5.2.6 Tratamiento de datos

Los puntos tomados para las mediciones de cobre y hierro se ajustaron para obtener los valores reales mediante las Ecuaciones (5.1) y (5.2):

$$mCu_t^{\text{real}} = [Cu]_t^{\text{dato}} \cdot V_{\text{total}} + \sum_{i=0}^{t-1} [Cu]_i^{\text{dato}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad (5.1)$$

$$mFe_t^{\text{real}} = [Fe]_t^{\text{dato}} \cdot V_{\text{total}} + \sum_{i=0}^{t-1} [Fe]_i^{\text{dato}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad (5.2)$$

donde mCu y mFe serán las masas reales de cobre y hierro respectivamente, $[Cu]^{\text{dato}}$ y $[Fe]^{\text{dato}}$ corresponden a las concentraciones entregadas por el análisis de espectrometría de absorción atómica. V_{muestra} es el volumen de la muestra tomada para análisis y V_{total} es el volumen total de la reacción.

El numero de electrones se calculara por cada mol de mineral disuelto, quedando determinado por la integración de la ecuación de Faraday:

$$n_e = \frac{Q_e}{F \cdot n} \quad (5.3)$$

donde, n_e corresponde al número de electrones reaccionados, Q_e es la carga eléctrica calculada (coulombs), F la constante de Faraday (Coulombs/mol) y n es la cantidad de sustancia liberada (moles).

Capítulo 6

Resultados

6.1 Caracterización del mineral

6.1.1 Calcopirita Masiva

El electrodo de calcopirita masiva montada en la resina epoxica fue analizado en el laboratorio de caracterización microscópica con el fin de determinar las impurezas e inclusiones que presentaba la superficie, encontrándose una pureza de 85 % de calcopirita, impurezas que corresponden a ganga no metálica y trazas superficiales producto del pulido realizado en cada etapa (rayas transversales a lo largo del electrodo), lo cual se aprecia en la Figura 6.1.

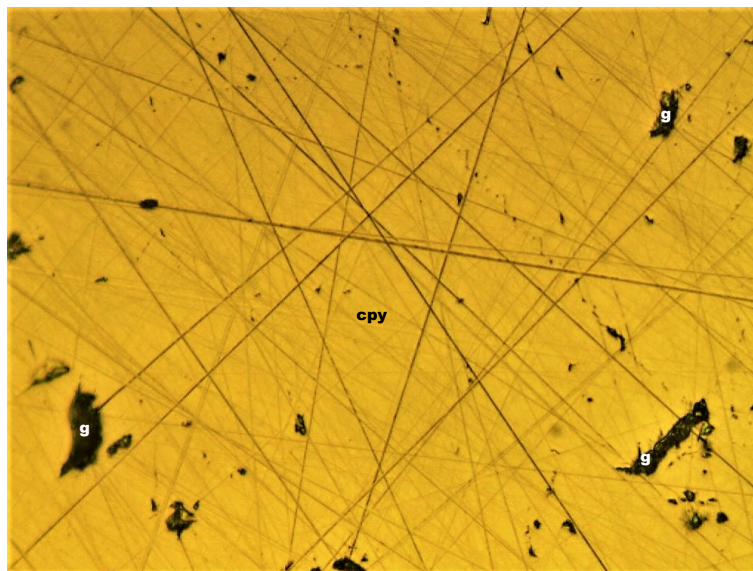


Figura 6.1: Superficie del electrodo de calcopirita (cpy) con vista de las inclusiones de ganga no metálica (g) en escala de 40x.

6.1.2 Calcopirita Particulada

La muestra de calcopirita particulada fue analizada por Fluorescencia de rayos X, con un contenido de cobre de 27,753 % y de hierro de 28,714 %. Los resultados globales se muestran en el anexo D de esta investigación.

También se analizaron las partículas por Microscopía electrónica de barrido (SEM) y por análisis EDX como se muestra en la Figura 6.2, el cual muestra el análisis de la superficie de una partícula inicial de calcopirita con su mapeo atómico, con el fin de determinar la relación atómica de Cu, Fe, S principalmente.

El EDX reveló que la muestra estaba compuesta principalmente de estos 3 elementos, cobre (22,3 %), hierro (23,0 %), azufre (50,8 %), por lo que se cumple aproximadamente la relación de Cu:Fe:S como 1:1:2, confirmando la alta pureza de la muestra. Del mismo análisis se obtuvieron las concentraciones de Cu, Fe y S siendo de 31,80 %, 29,14 % y 36,94 % respectivamente.

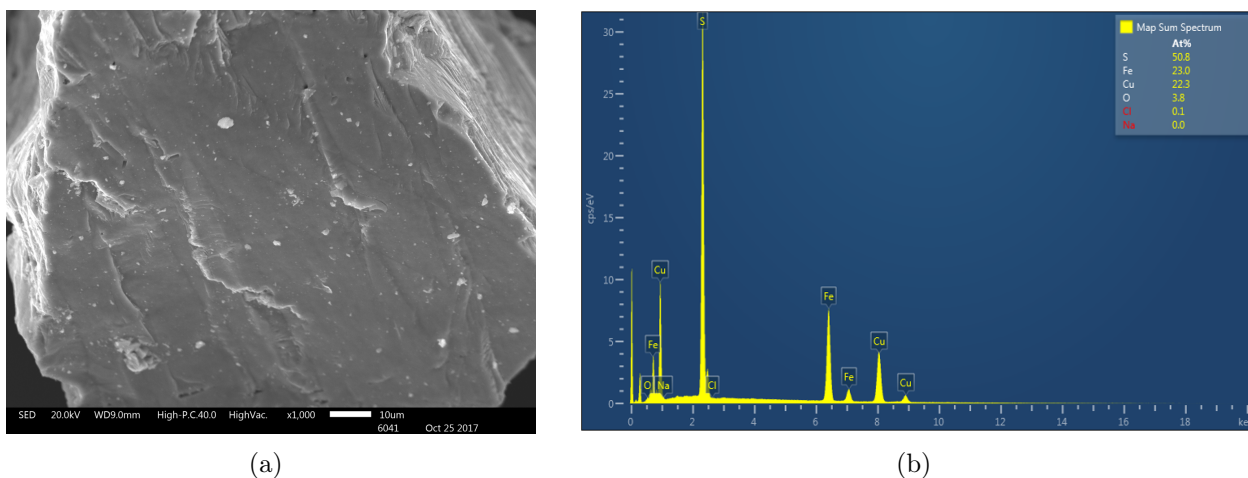


Figura 6.2: Análisis SEM de partícula de calcopirita de la muestra inicial (a) y Análisis EDX de partícula de calcopirita de la muestra inicial (b).

6.2 Caracterización de las soluciones

Inicialmente se analizaron las soluciones utilizadas mediante espectroscopía de absorción atómica. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

[Cu ²⁺] nominal (M)	[Cu ²⁺] Real (M)
0,05	0,052
0,25	0,253
0,50	0,505

Tabla 6.1: Concentración de cobre (II) en las soluciones de polarización.

6.3 Influencia del uso de Membrana con CPY Particulada

Como podemos ver en la Figura 6.3 el uso de la membrana no tiene influencia en la densidad de corriente obtenida por lo que no interfiere en las mediciones estequiométricas y permite que los iones disueltos se queden en el compartimiento catódico sin influir con el contra-electrodo.

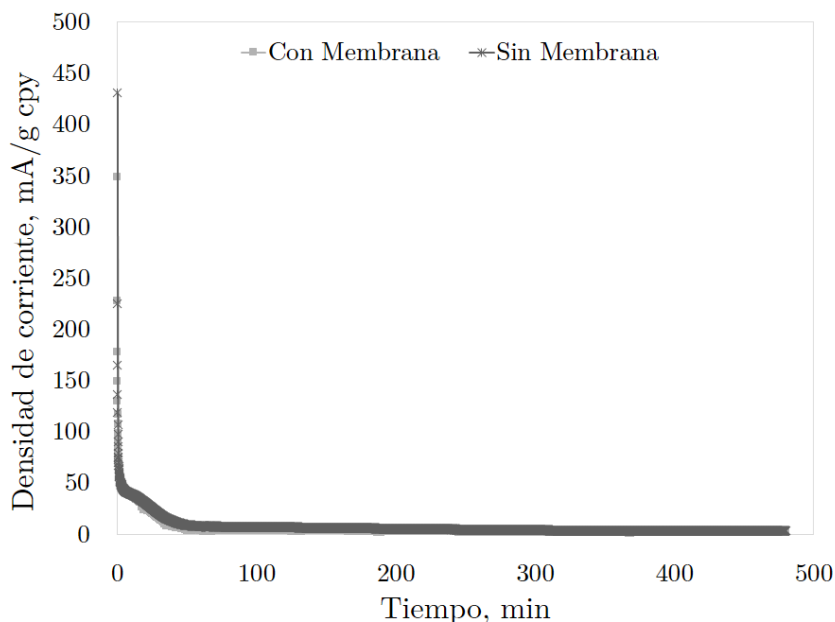


Figura 6.3: Corriente vs tiempo durante 12 horas de disolución anódica de la calcopirita con uno de membrana y sin uso de membrana, para una solución de 4M NaCl + 0,1M HCl a 0,7 V vs Ag/AgCl.

6.4 Influencia de la Cinta Conductor con CPY Particulada

Se estudio el efecto de la cinta conductora utilizada en las experiencias mediante barridos lineales consecutivos, para poder estudiar el efecto de ésta en la corriente.

En la Figura 6.4 se pueden apreciar las diferencias del uso de la cinta conductora. Al usar cinta conductora la corriente adquiere valores más estables durante el transcurso de los 8 barridos consecutivos, esto se debe principalmente a la adherencia de partículas que permite la cinta conductora. Por el contrario, cuando no se usó cinta, la corriente se fue desplazando en cada barrido, debido probablemente a la suspensión de partículas en solución y/o a la caída de éstas durante la medición.

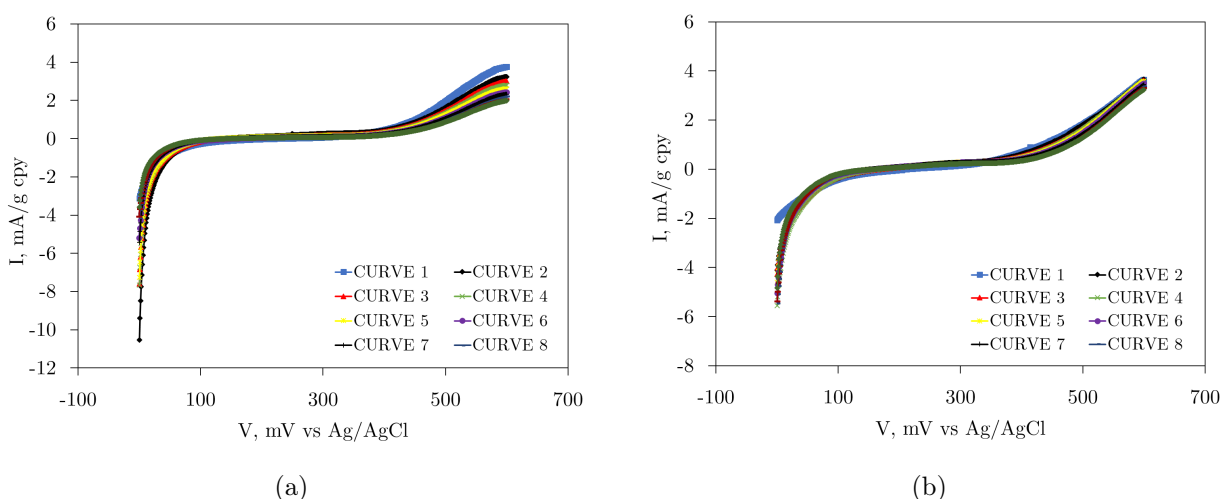


Figura 6.4: Serie de barridos lineales sin el uso de cinta conductora (a) y serie de barridos lineales con el uso de cinta conductora (b), para una solución de 4M NaCl + 0,1M HCl con una velocidad de barrido de 1mV/s en sentido anódico.

Como se aprecia en la Figura 6.4, las repeticiones (Barridos consecutivos) permiten ver que la variabilidad en el tiempo es mucho menor cuando se utiliza la cinta conductora. Por este motivo, se decide estandarizar todas las pruebas de calcopirita particulada con el uso de cinta conductora para tener una mayor adherencia de partículas y estabilidad en las mediciones de corriente.

6.5 Estudios de Polarización con calcopirita masiva

El proceso de lixiviación de calcopirita con el ion cúprico como agente oxidante contempla la presencia de dos reacciones que ocurren en forma simultánea: la disolución anódica de calcopirita y la reducción de ion cúprico sobre la superficie de calcopirita. Para conocer más

sobre la disolución anódica de la calcopirita y la reducción del ion cúprico, se estudió el efecto de la concentración de Cu(II).

Para el procedimiento se incluyó un pretratamiento de pasivación que consistió en sumergir el electrodo de cpy por 1 minuto en soluciones con distinta concentración de ion cúprico con el objetivo de formar una capa inicial pasivante que permita obtener resultados más reproducibles y representativos del proceso de lixiviación. Si realizáramos barridos de potencial con la calcopirita fresca su reactividad variaría fuertemente con la formación de las primeras capas de subproductos y afectaría la medición de potencial sobre la corriente. De este modo el pretratamiento favorece la formación de la capa pasivadora y disminuye las interferencias de medición, por esa razón para la curva de disolución anódica el electrodo se mantiene 1 min en esa concentración de Cu(II) en circuito abierto y luego el electrodo se pasa a una solución sin Cu(II) y se realiza el barrido de potencial, por el contrario para el caso de la curva catódica el pretratamiento se hace en circuito abierto en la misma solución con Cu(II) que se utilizará para realizar el barrido y estudiar la polarización.

6.5.1 Polarización anódica

Las curvas de polarización anódica de calcopirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) se muestran en la Figura 6.5. Se observa una leve diferencia entre ellas debido al efecto de la concentración de ion cúprico de la solución de pre-tratamiento del electrodo.

El potencial de reposo del electrodo de calcopirita también es afectado por la diferente concentración de cobre usada en el pre-tratamiento con las soluciones de cúprico. El potencial varía levemente, aumentando con el aumento de la concentración de Cu(II), según se detalla en la Tabla 6.2.

Concentración de Cu ²⁺ (M)	Potencial de Reposo vs Ag/AgCl (V)
0,05	0,402
0,25	0,412
0,50	0,433

Tabla 6.2: Potenciales de reposo a diferentes concentraciones de agente oxidante.

6.5.2 Polarización en medio con Cu(II)

Las curvas de polarización de calcopirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl + Cu(II)) se muestran en la Figura 6.6. Se observa una diferencia entre ellas debido al efecto de la concentración de ion cúprico de la solución (0,05 M Cu(II), 0,25 M Cu(II), 0,50 M Cu(II)).

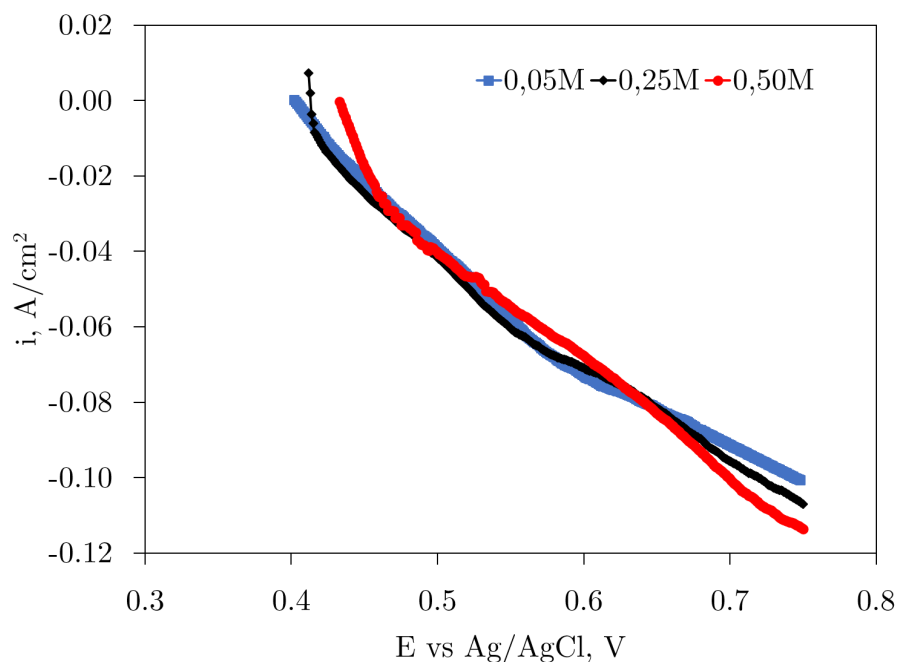


Figura 6.5: Curvas de polarización anódica para las distintas concentraciones de pasivación, con una velocidad de barrido de 1 mV/s en sentido anódico desde el potencial de reposo hasta los 0,750 V vs Ag/AgCl en una solución 4 M NaCl + 0,1 M HCl.

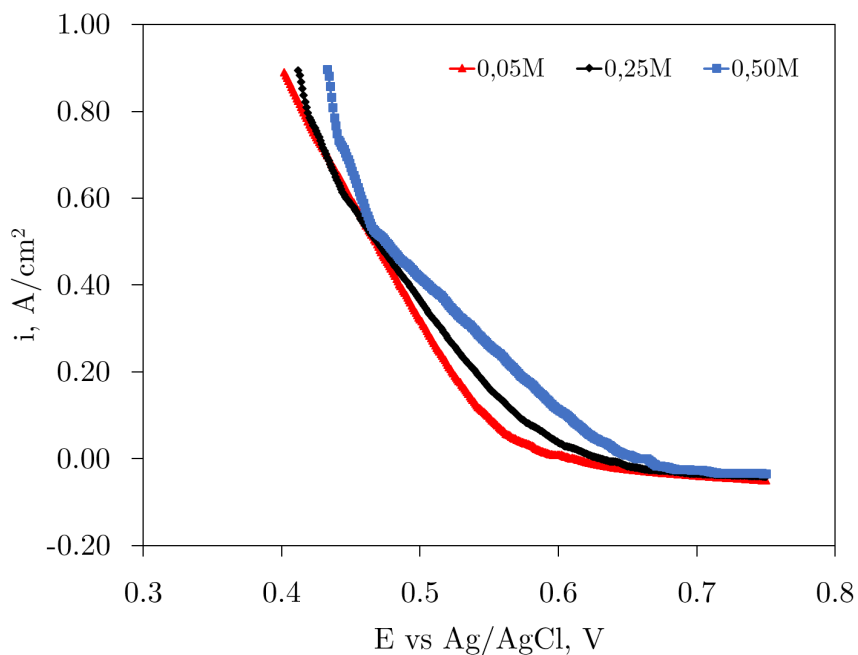


Figura 6.6: Curvas de corriente para barrido en soluciones con distintas concentraciones de ión cúprico (4 M NaCl + 0,1 M HCl + Cu(II)) como agente lixivante, con una velocidad de barrido de 1 mV/s en sentido catódico desde 0,750 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo en una solución 4 M NaCl + 0,1 M HCl.

El potencial mixto del electrodo de calcopirita en las soluciones con Cu(II) fue medido 1 minuto después de ser sumergido en la solución respectiva con el objetivo de igualar las condiciones de pasivación en la polarización anódica. Se puede observar que el potencial mixto aumenta con el aumento de la concentración de Cu(II) (Tabla 6.3). También se midieron los potenciales redox de la solución lixiviante, como es de esperar, los potenciales mixtos obtenidos son menores a los potenciales redox medidos (Tabla 6.3).

Concentración de Cu ²⁺ (M)	Potencial Mixto (V)	Potencial Redox (V)
0,05	0,615	0,691
0,25	0,652	0,717
0,50	0,689	0,745

Tabla 6.3: Potenciales de interés a diferentes concentraciones de solución lixiviante.

En la Figura 6.7 se muestra como varían los distintos potenciales al cambiar la concentración de cobre en solución.

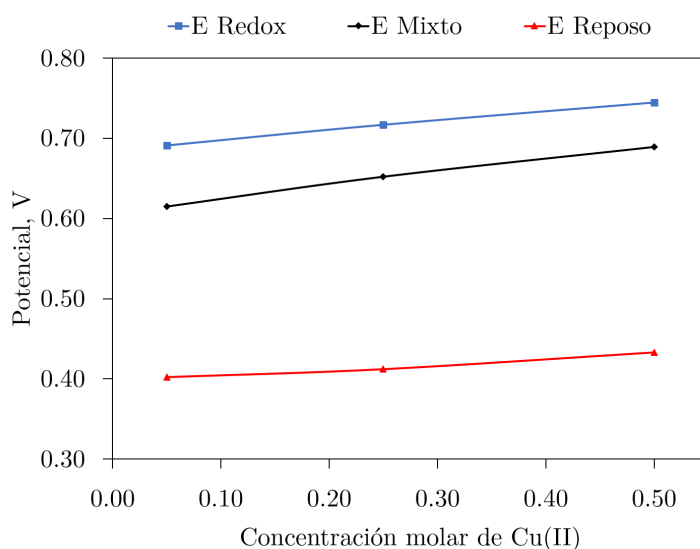


Figura 6.7: Resumen de potenciales de reposo, mixto y redox para las distintas concentraciones de ión cúprico.

6.5.3 Reducción del ion cúprico sobre la superficie de calcopirita

La densidad de corriente de la calcopirita en soluciones con Cu(II) está determinada por la sumatoria de la densidad de corriente anódica y catódica. La oxidación del sulfuro se da en la zona anódica y la reducción del ion cúprico sobre la superficie de calcopirita se da en la zona catódica. Por lo tanto, la reducción del ion cúprico correspondiente a la polarización

catódica se determina para cada potencial a partir de la diferencia de la corriente total y la corriente anódica (6.1):

$$I_{\text{catodica}} = I_{\text{total}} - I_{\text{anodica}} \quad (6.1)$$

De esta manera, se obtienen las curvas catódicas a diferentes concentraciones de ion cúprico mostradas en la Figura 6.8. Se puede observar que en las curvas catódicas hay un aumento a medida que se aumenta la concentración de cloruro de cobre (II).

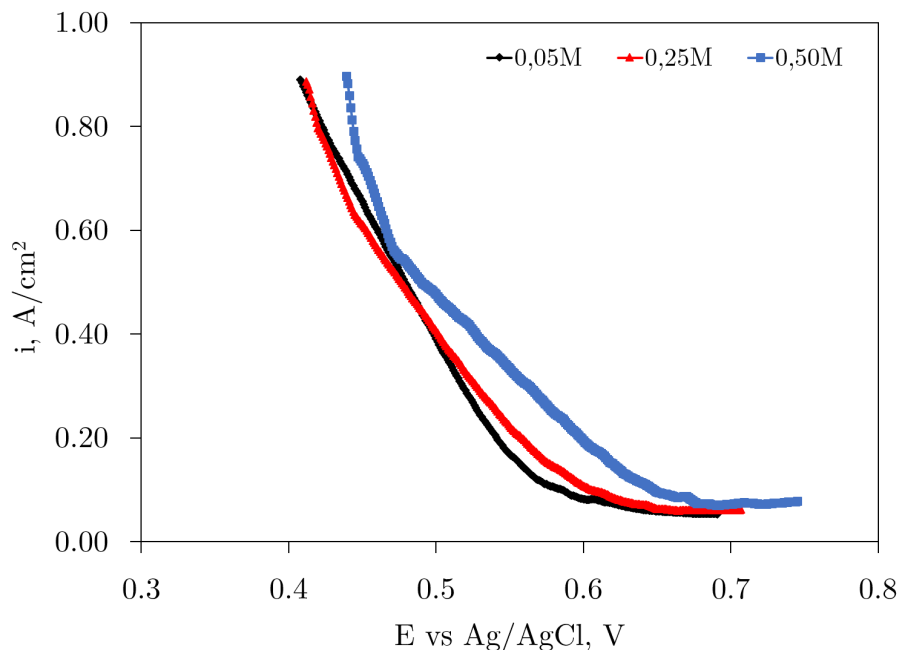


Figura 6.8: Curvas catódicas para diferentes concentraciones de solución lixivante.

6.5.4 Parámetros cinéticos

Posteriormente, se obtuvieron los parámetros cinéticos para la polarización anódica y catódica, éstos se calcularon aplicando el método de extrapolación de Tafel (Bard and Faulkner (1980)).

6.5.4.1. Parámetros anódicos

La Ecuación de Tafel 6.2 está representada por:

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (6.2)$$

Las constantes a y b para la rama anódica están representadas por:

$$a = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 \quad (6.3)$$

$$b = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot F} \quad (6.4)$$

La pendiente anódica se obtiene de la Ecuación (6.4), donde b corresponde a la pendiente anódica, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, α_a es el coeficiente de transferencia anódico, R es la constante universal de gases y T es la temperatura.

Para la linealización de las curvas de polarización se consideró el criterio de aproximación de Tafel, donde la contribución anódica deber ser menor del 1 % de la corriente. (Bard and Faulkner (1980)), lo cual se cumple para:

$$|\eta| > 118 \text{ mV} \quad (6.5)$$

Las curvas de corriente anódica neta de la calcopirita para un minuto de pre-tratamiento de la Figura 6.5 se linealizaron para el pre-tratamiento con cada concentración de Cu(II) con el fin de determinar los parámetros cinéticos, calculando la pendiente b y la intersección a.

– Pre-tratamiento con 0,05 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.9 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente anódica obtenida fue 0,737 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga anódica igual a 0,092 utilizando la Ecuación (6.4) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,402$ V) obtenida fue 1,057 a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a 27,84 A/cm² utilizando la Ecuación (6.3).

– Pre-tratamiento con 0,25 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.10 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente anódica obtenida fue 0,7633 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga anódica igual a 0,089 utilizando la Ecuación (6.4) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,412$ V) obtenida fue 1,0683 a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a 25,09 A/cm² utilizando la Ecuación (6.3).

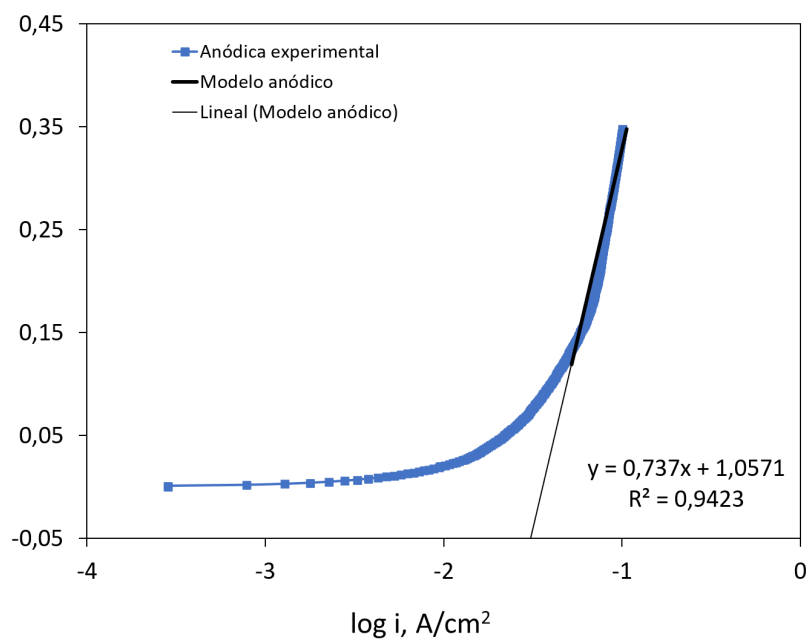


Figura 6.9: Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,05 M de Cu(II).

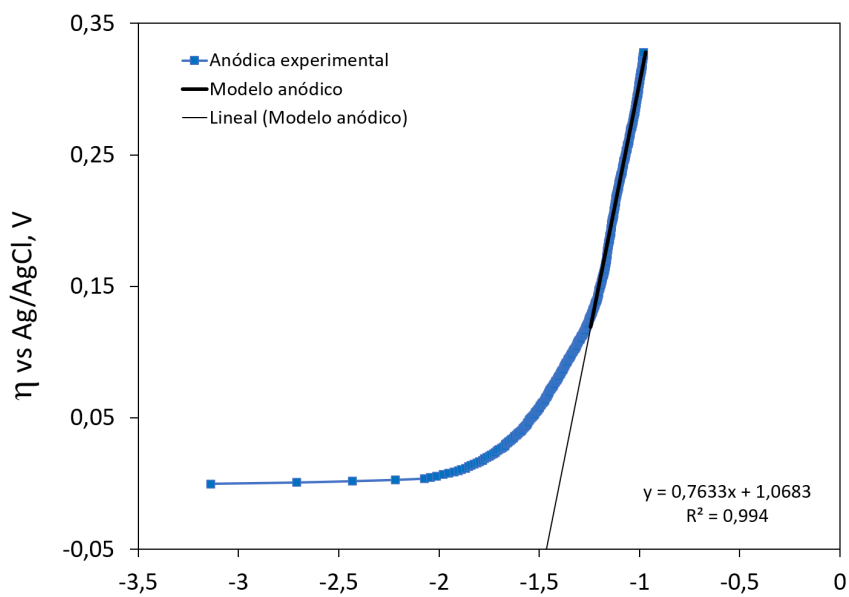


Figura 6.10: Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,25 M de Cu(II).

– Pre-tratamiento con 0,50 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.11 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente anódica obtenida fue 0,7919 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga anódica igual a 0,085 utilizando la Ecuación (6.4) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,433$ V) obtenida fue 1,0845 a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a 23,41 A/cm^2 utilizando la Ecuación (6.3).

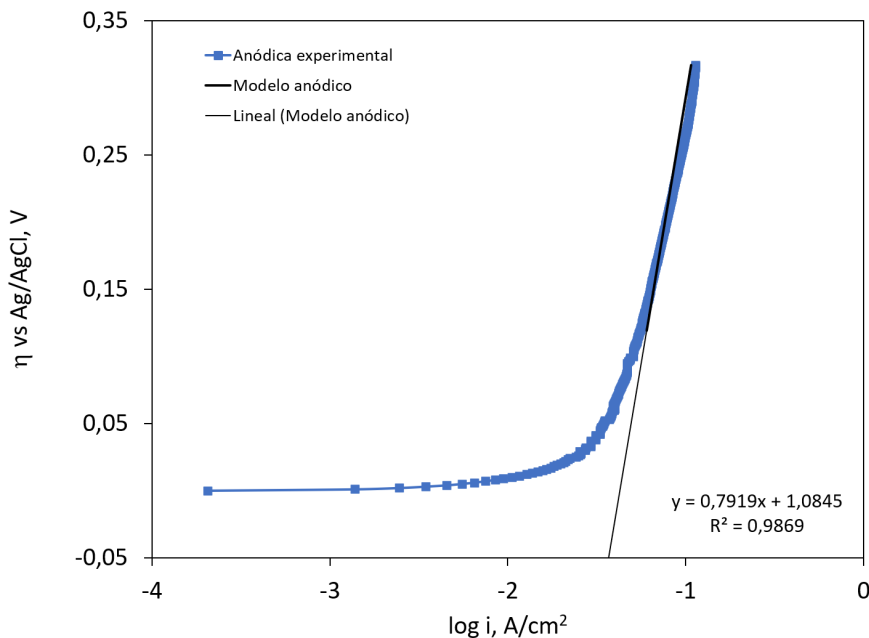


Figura 6.11: Linealización de la curva anódica de la calcopirita pre-tratada con 0,50 M de Cu(II).

En la Tabla 6.4 se presenta el resumen de los resultados de los parámetros anódicos para las tres concentraciones de cúprico estudiadas. Podemos ver que a medida que aumenta la concentración de Cu(II) en la solución aumenta levemente el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio.

Concentración de Cu ²⁺ (M)	$\alpha_{anodico}$	$i_0(A/cm^2)$
0,05	0,092	27,84
0,25	0,089	25,09
0,50	0,085	23,41

Tabla 6.4: Parámetros anódicos en calcopirita pre-tratada con diferentes concentraciones de Cu(II).

6.5.4.2. Parámetros catódicos

Las constantes a y b para la rama catódica están representadas por:

$$a = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 \quad (6.6)$$

$$b = -2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (6.7)$$

La pendiente catódica se obtiene de la Ecuación (6.7), donde b corresponde a la pendiente catódica, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, α_c es el coeficiente de transferencia catódico, R es la constante universal de gases y T es la temperatura.

Para la linealización de las curvas de polarización se consideró el criterio de aproximación de Tafel (Bard and Faulkner (1980)).

$$|\eta| > 118 \text{ mV} \quad (6.8)$$

Las curvas de corriente catódica de la calcopirita para un minuto de pre-tratamiento de la Figura 6.8 se linealizaron para cada concentración de Cu(II) con el fin de determinar los parámetros cinéticos, calculando la pendiente b y la intersección a.

– Reducción del ion cúprico 0,05 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.12 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente catódica obtenida fue -0,1756 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga catódico igual a 0,388 utilizando la Ecuación (6.7) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,615$ V) obtenida fue -0,2793 a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a 0,0257 A/cm² utilizando la Ecuación (6.6).

– Reducción del ion cúprico 0,25 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.13 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente catódica obtenida fue -0,2172 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga catódico igual a 0,313 utilizando la Ecuación (6.7) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,652$ V) obtenida fue -0,3097 a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a 0,0375 A/cm² utilizando la Ecuación (6.6).

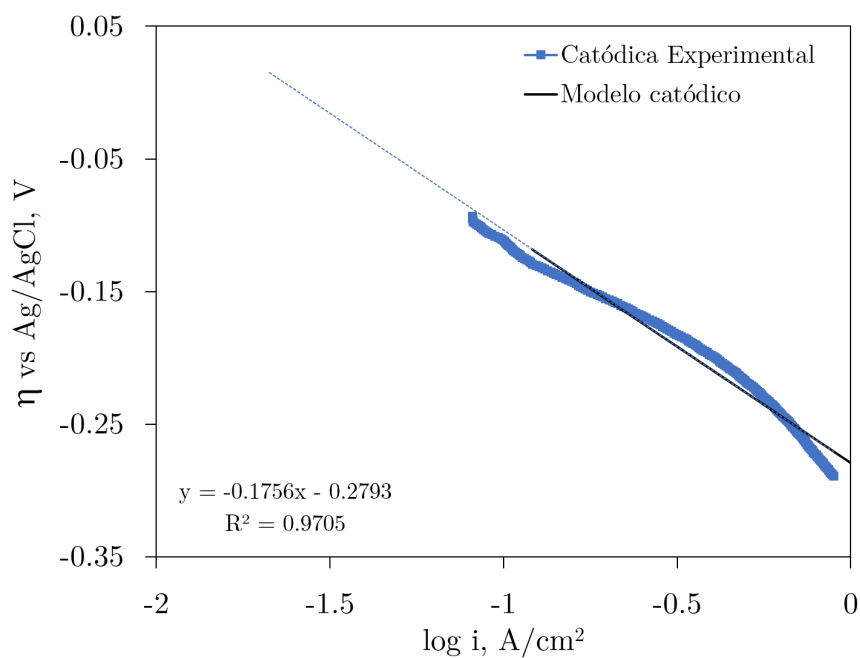


Figura 6.12: Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,05 M de Cu(II).

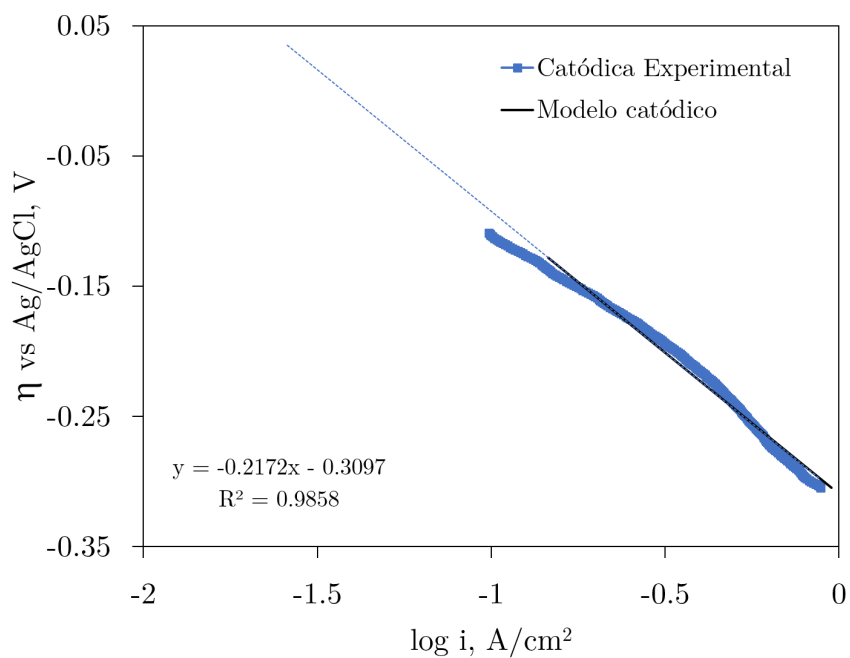


Figura 6.13: Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,25 M de Cu(II).

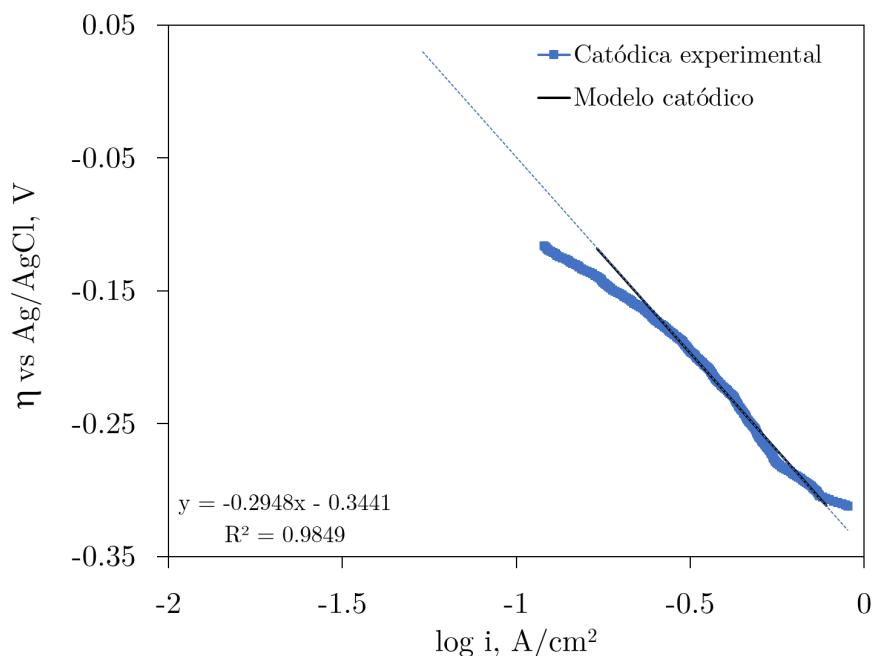


Figura 6.14: Linealización de la curva catódica de la calcopirita con 0,50 M de Cu(II).

– Reducción del ion cúprico 0,50 M Cu(II):

Como se muestra en la Figura 6.14 al modelar la curva experimental por Tafel, la pendiente catódica obtenida fue $-0,2948$ V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga catódico igual a $0,231$ utilizando la Ecuación (6.7) El valor de la intersección de la línea con el $\eta = 0$ ($E_{eq} = 0,689$ V) obtenida fue $-0,3441$ a partir del cual se obtuvo un valor de i_0 igual a $0,0680$ A/cm² utilizando la Ecuación (6.6).

En la Tabla 6.5 se presenta el resumen de los resultados de los parámetros catódicos para las tres concentraciones de cúprico estudiadas. Podemos ver que a medida que aumenta la concentración de Cu(II) en la solución disminuye el coeficiente de transferencia de carga y aumenta la densidad de corriente de intercambio.

Concentración de Cu ²⁺ (M)	$\alpha_{catodico}$	i_0 (A/cm ²)
0,05	0,387	0,0258
0,25	0,313	0,0375
0,50	0,231	0,0680

Tabla 6.5: Parámetros catódicos a diferentes concentraciones de solución lixiviante.

6.5.5 Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita

En la Figura 6.15 se muestra el diagrama de Evans para las tres concentraciones estudiadas, el cual representa las intersecciones de los modelos catódicos calculados de reducción del ion cúprico sobre calcopirita y los modelos anódicos de la calcopirita.

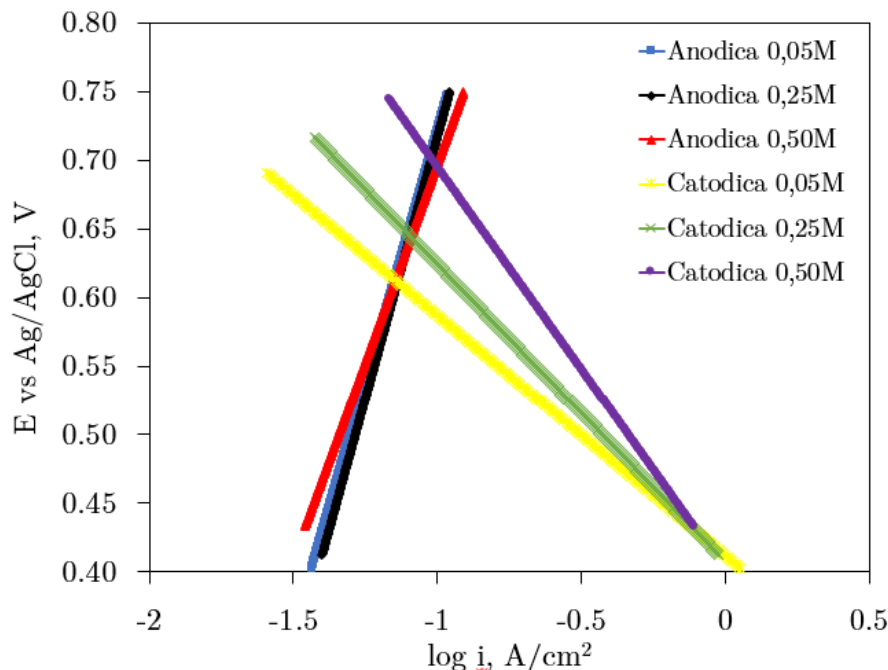


Figura 6.15: Diagrama de Evans de la calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico.

– Velocidad de disolución a 0,05 M de Cu(II):

En la Figura 6.16 se muestra la intersección del modelo catódico calculado de reducción del ión cúprico sobre calcopirita (Figura 6.12) y el modelo anódico de la calcopirita (Figura 6.9). La velocidad de disolución de la calcopirita fue determinada a partir del gráfico al prolongar el intercepto con el eje X, la cual fue -1,146 (log i), a partir del cual se obtuvo que la velocidad de disolución de la calcopirita era igual a $0,0714 A/cm^2$.

– Velocidad de disolución a 0,25 M de Cu(II):

En la Figura 6.17 se muestra la intersección del modelo catódico calculado de reducción del ión cúprico sobre calcopirita (Figura 6.13) y el modelo anódico de la calcopirita (Figura 6.10). La velocidad de disolución de la calcopirita fue determinada a partir del gráfico al prolongar el intercepto con el eje X, la cual fue -1,094 (log i), a partir del cual se obtuvo que la velocidad de disolución de la calcopirita era igual a $0,0805 A/cm^2$.

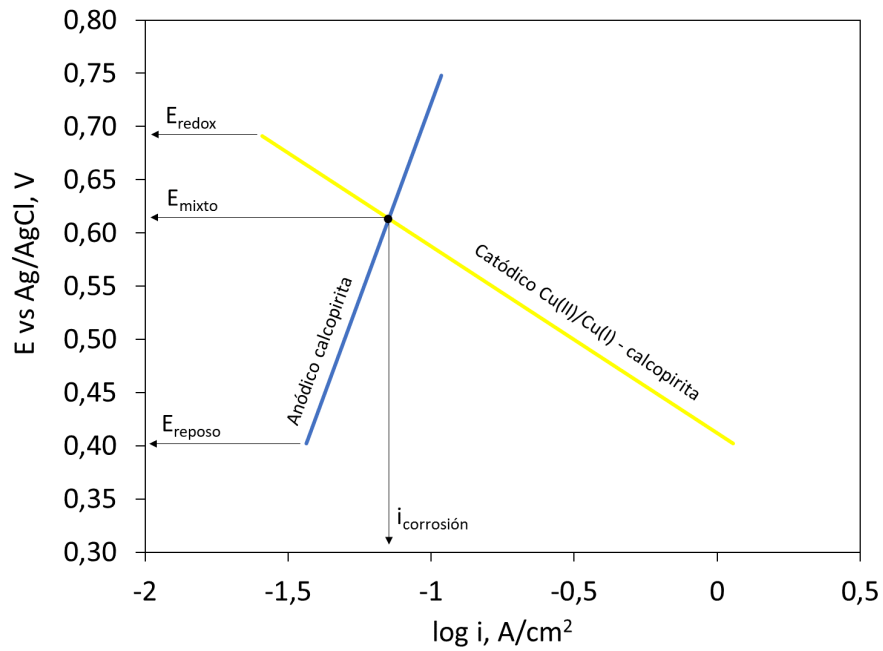


Figura 6.16: Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,05 M de Cu(II).

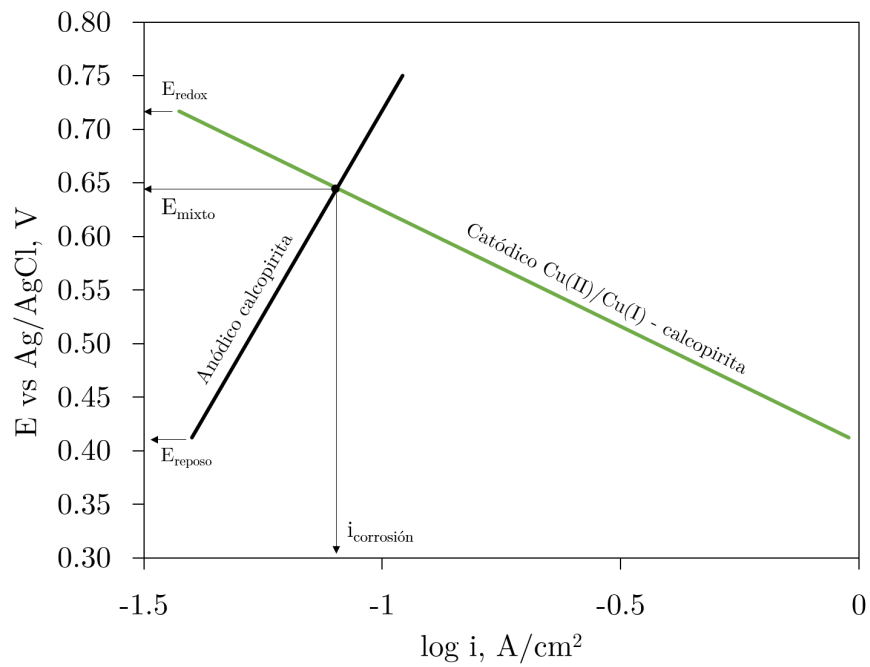


Figura 6.17: Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,25 M de Cu(II).

– Velocidad de disolución a 0,50 M de Cu(II):

En la Figura 6.18 se muestra la intersección del modelo catódico calculado de reducción del ión cúprico sobre calcopirita (Figura 6.14) y el modelo anódico de la calcopirita (Figura 6.11). La velocidad de disolución de la calcopirita fue determinada a partir del gráfico al prolongar el intercepto con el eje X, la cual fue $-0,991$ ($\log i$), a partir del cual se obtuvo que la velocidad de disolución de la calcopirita era igual a $0,1021 \text{ A/cm}^2$.

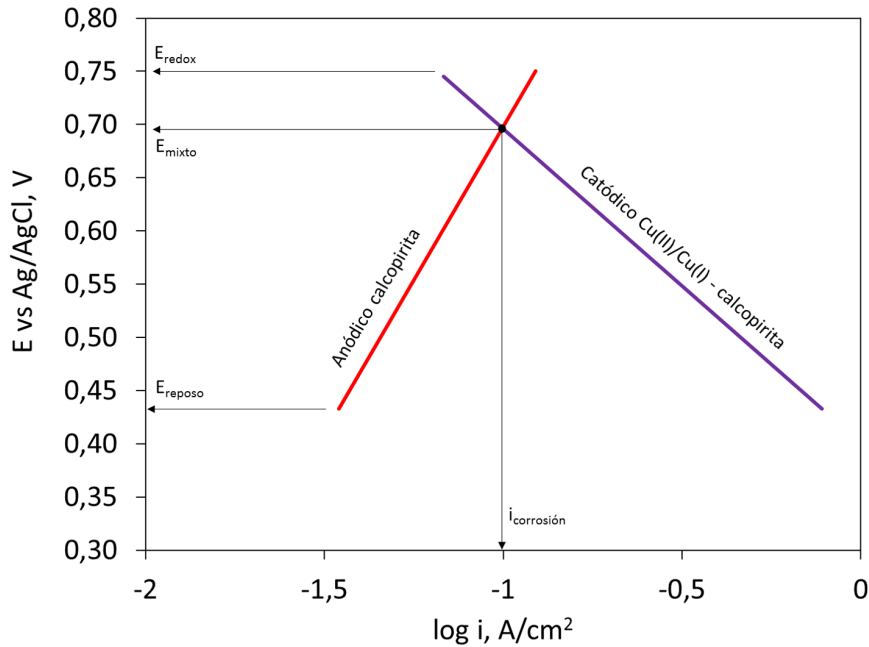


Figura 6.18: Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución con 0,50 M de Cu(II).

Según las curvas mostradas en las Figuras 6.16, 6.17 y 6.18 podemos observar que la etapa limitante de la cinética es la reacción anódica, ya que el sobrepotencial de la semi-reacción anódica es mucho mayor que el sobrepotencial de la semi-reacción catódica.

En la Tabla 6.6 se presenta el resumen de los resultados de la velocidad de disolución para las tres concentraciones de cúprico estudiadas.

Concentración de Cu^{2+} (M)	Velocidades de disolución (A/cm^2)
0,05	0,0714
0,25	0,0805
0,50	0,1021

Tabla 6.6: Velocidades de disolución a diferentes concentraciones de solución lixiviante.

6.6 Estudios de disolución anódica con calcopirita particulada

Los experimentos de disolución anódica se efectuaron con electrodos de calcopirita particulada siguiendo la metodología descrita en el capítulo 5. Se realizaron estudios del transiente de la disolución anódica los siguientes potenciales: +0,5 V; +0,6 V y +0,7 V v/s Ag/AgCl (KCl 3M), durante 12 horas en una solución de 4 M de NaCl y 0,1 M de HCl libre de oxígeno. Los resultados obtenidos para la disolución de Cu y Fe en los experimentos de 12 horas a distintos potenciales se presentan a continuación.

6.6.1 Influencia del potencial aplicado sobre la densidad de corriente

En la Figura 6.19 se muestra el gráfico densidad de corriente vs tiempo de la disolución anódica de la calcopirita a distintos potenciales aplicados vs Ag/AgCl. Se puede observar que a mayor potencial aplicado mayores son los valores de corrientes obtenidos.

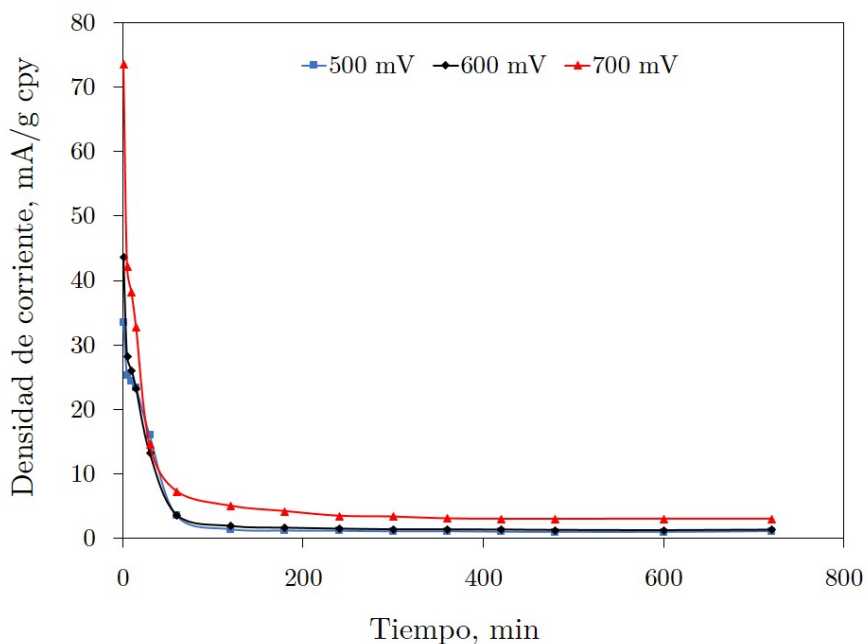


Figura 6.19: Densidad de corriente vs tiempo en función del potencial aplicado durante 12 horas.

En todas las curvas podemos apreciar el mismo comportamiento, en donde la corriente disminuye rápidamente durante los primeros 30 minutos de reacción (Figura 6.20) y posteriormente continúa reaccionando a corrientes relativamente bajas (Figura 6.21). Este decaimiento de corriente al inicio de la reacción obedece a un proceso de "pasivación" de la superficie electrodoica (Parker et al. (1981)).

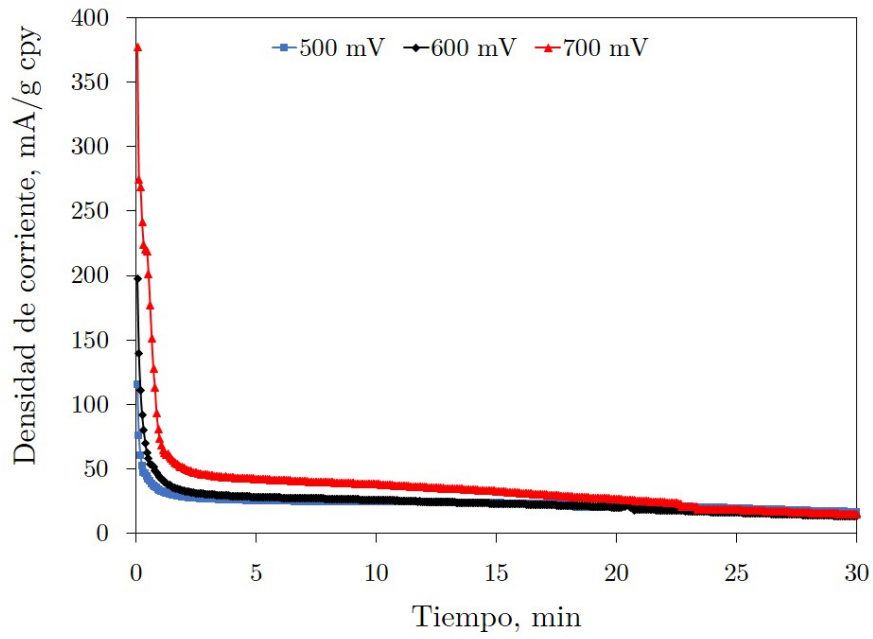


Figura 6.20: Densidad de corriente vs tiempo en los primeros 30 minutos.

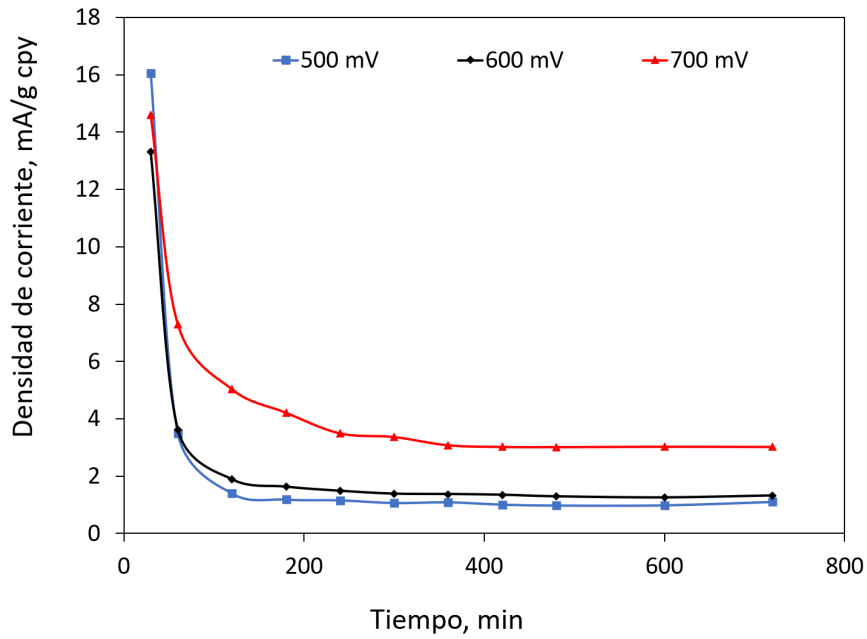


Figura 6.21: Densidad de corriente vs tiempo, rango ampliado de los 30 minutos hasta el final de la medición de 12h.

Los valores de corriente inicial y final alcanzada para los potenciales de 500, 600 y 700 mV son 33.44 y 1.10 mA/g cpy, 43.62 y 1.32 mA/g cpy y 73,58 y 3,02 mA/g cpy, respectivamente.

6.6.2 Influencia del potencial aplicado sobre la carga involucrada

La carga electroquímica producida en el proceso de disolución de la calcopirita a distintos potenciales se representa en las curvas Q vs t mostradas en la Figura 6.22. Estas curvas se obtuvieron mediante la integración de la corriente en el tiempo la cual corresponde al área bajo la curva del gráfico densidad de corriente versus tiempo (Figura 6.19). Fue calculada con la Ecuación 2.15 integrando manualmente con el algoritmo de Simpson (Ec. 2.16) puesto que la interfase utilizada entrega los datos cada 4 segundos.

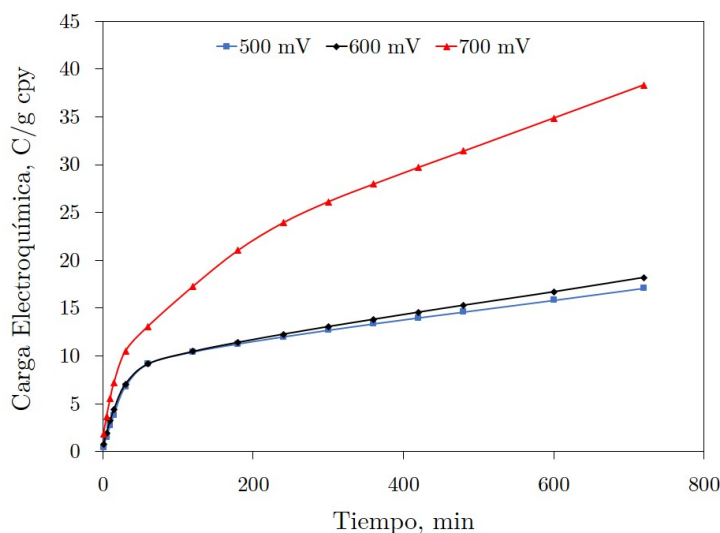


Figura 6.22: Carga vs tiempo en función del potencial aplicado durante 12 horas.

En la Figura 6.22 podemos ver que la carga va aumentando en el tiempo y es mayor a medida que aumenta el potencial aplicado. También se puede apreciar en la Figura 6.23 el comportamiento de la carga en los primeros 30 minutos donde la corriente disminuyó rápidamente, la carga aumento rápidamente y luego empieza a aumentar de manera más lenta. Es importante destacar que a 500 y 600 mV se obtienen valores similares, siendo mayor el cambio a los 700 mV debido a que sobre los 600 mV reacciona mejor la disolución de cobre. Los valores de carga electroquímica obtenidos a las 12 horas de reacción para los potenciales de 500, 600 y 700 mV vs Ag/AgCl fueron respectivamente 17,09 C/g cpy, 18,19 C/g cpy y 38,34 C/g cpy.

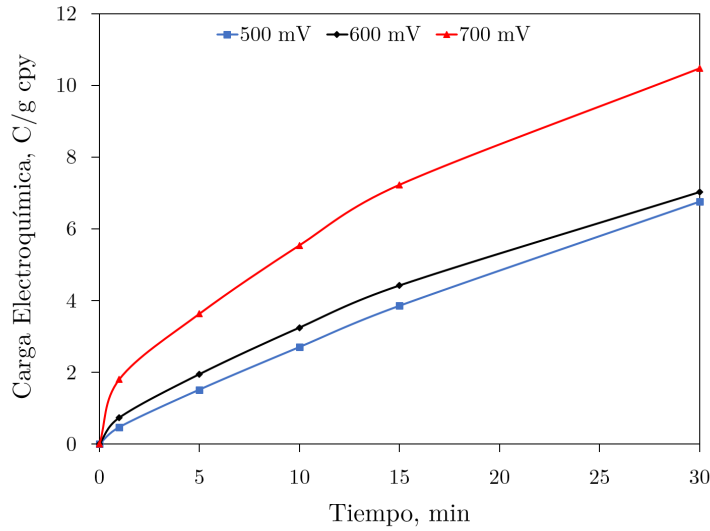


Figura 6.23: Carga vs tiempo en función del potencial aplicado durante 30 minutos.

6.6.3 Influencia del potencial aplicado en la disolución de calcopirita

Las concentraciones fueron medidas a diferentes tiempos de muestreo, como se muestra en las Figuras 6.24 y 6.25, luego se realizó el tratamiento de los datos entregados por el análisis químico (AQ) para llevarlos a su valor real, mediante las ecuaciones 6.9 y 6.10.

$$mCu_t^{\text{real}} = [Cu]_t^{\text{dato}} \cdot V_{\text{total}} + \sum_{i=0}^{t-1} [Cu]_i^{\text{dato}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad (6.9)$$

$$mFe_t^{\text{real}} = [Fe]_t^{\text{dato}} \cdot V_{\text{total}} + \sum_{i=0}^{t-1} [Fe]_i^{\text{dato}} \cdot V_{\text{muestra}} \quad (6.10)$$

donde: mCu_t^{real} y mFe_t^{real} corresponde a la masa de cobre y hierro real en el tiempo medido respectivamente, V_{total} corresponde al volumen total utilizado, $[Cu]$ y $[Fe]$ a la concentración de cobre y hierro medida por análisis químico en cada tiempo de muestra respectivamente y V_{muestra} el volumen de solución extraído en cada tiempo de muestra.

La recuperación y extracción de cobre y hierro respectivamente, se calculó de la siguiente forma utilizando los valores de masa corregidos obtenidos anteriormente:

$$\text{Recuperacion Cu}(t) = \frac{\text{Masa de cobre (t)}}{\text{Masa de cobre inicial}} \cdot 100 \quad (6.11)$$

$$\text{Recuperacion Fe}(t) = \frac{\text{Masa de hierro (t)}}{\text{Masa de hierro inicial}} \cdot 100 \quad (6.12)$$

$$\text{Extracción Cu}(t) = \frac{\text{Masa de cobre (t)}}{\text{Masa de calcopirita inicial}} \quad (6.13)$$

$$\text{Extracción Fe}(t) = \frac{\text{Masa de hierro (t)}}{\text{Masa de calcopirita inicial}} \quad (6.14)$$

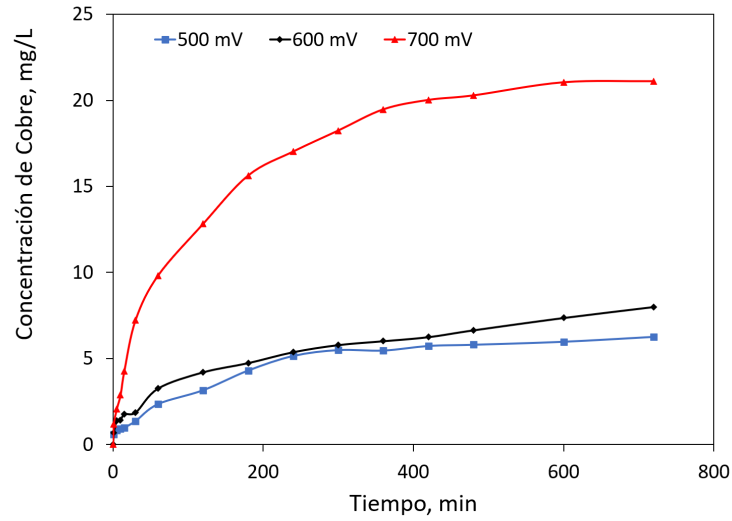


Figura 6.24: Concentración de cobre liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.

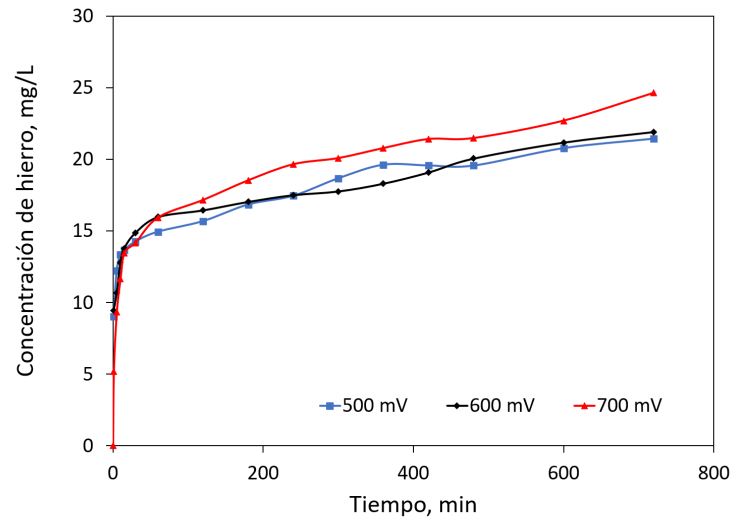


Figura 6.25: Concentración de hierro liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.

De esta forma se construye la Tabla 6.7, la cual muestra los resultados obtenidos a los distintos tiempos estudiados, las concentraciones entregadas por análisis químico con su respectiva corrección de datos para la obtención de la recuperación de cobre en solución (%) y la extracción de cobre con respecto a la calcopirita inicial (mg Cu/g cpy). En el Anexo C se encuentran el resto de los resultados analizados para los distintos potenciales estudiados.

t (min)	[Cu] _{AQ} (mg/L)	m Cu _{Real} (mg)	Recuperación	Extracción
0	0	0	0	0
1	0,60	0,090	0,20 %	0,56
5	0,83	0,122	0,27 %	0,76
10	0,90	0,135	0,30 %	0,84
15	0,99	0,143	0,32 %	0,89
30	1,36	0,197	0,44 %	1,23
60	2,36	0,330	0,74 %	2,06
120	3,16	0,482	1,08 %	3,01
180	4,31	0,619	1,39 %	3,87
240	5,15	0,764	1,72 %	4,77
300	5,50	0,856	1,92 %	5,35
360	5,47	0,908	2,05 %	5,68
420	5,74	0,995	2,24 %	6,22
480	5,81	1,061	2,39 %	6,63
600	5,98	1,140	2,57 %	7,12
720	6,67	1,282	2,89 %	8,01

Tabla 6.7: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de cobre a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.

Durante los experimentos de disolución, al aplicar distintos potenciales se produjo la reacción de disolución de cobre y hierro. Los datos presentados en las Figuras 6.26 y 6.27 fueron obtenidos desde la medición de la concentración de cobre y hierro en solución durante cada experimento mediante espectro-fotometría de absorción atómica (EAA). Ambas Figuras muestran que tanto el cobre como el hierro extraído aumentan con el tiempo y el aumento del potencial aplicado.

Por un lado, para el caso del cobre como se mencionó anteriormente la disolución de cobre tiene mayor eficiencia sobre los 600 mV, es por este motivo que a 700 mV se presentan las recuperaciones más altas.

Los valores de extracción y recuperación de cobre a las 12 horas de reacción para los potenciales de 500, 600 y 700 mV respectivamente se muestran en la Tabla 6.8.

Por otro lado, para el caso del hierro las recuperaciones obtenidas son bastantes similares mostrando un leve aumento de ésta a medida que se aumento el potencial.

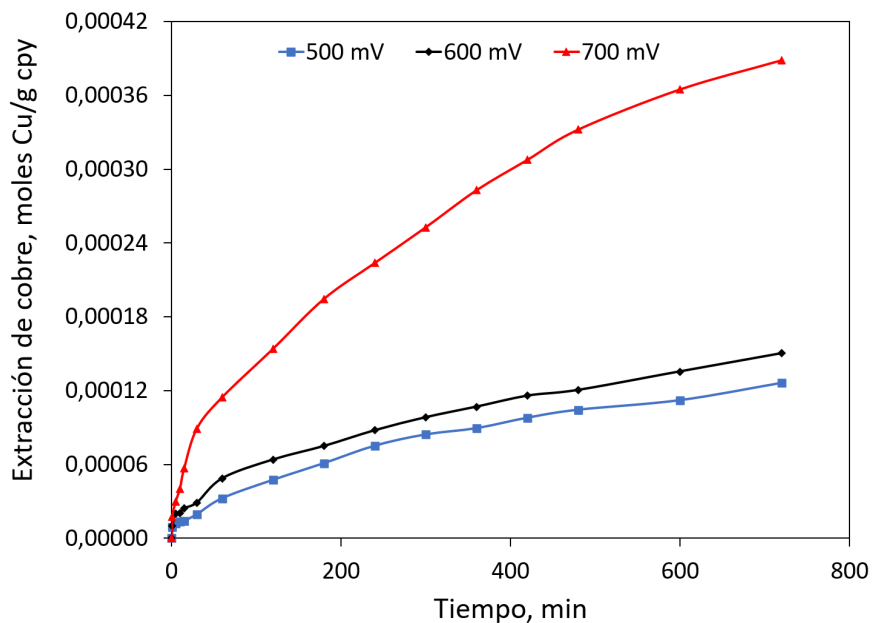


Figura 6.26: Cobre liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.

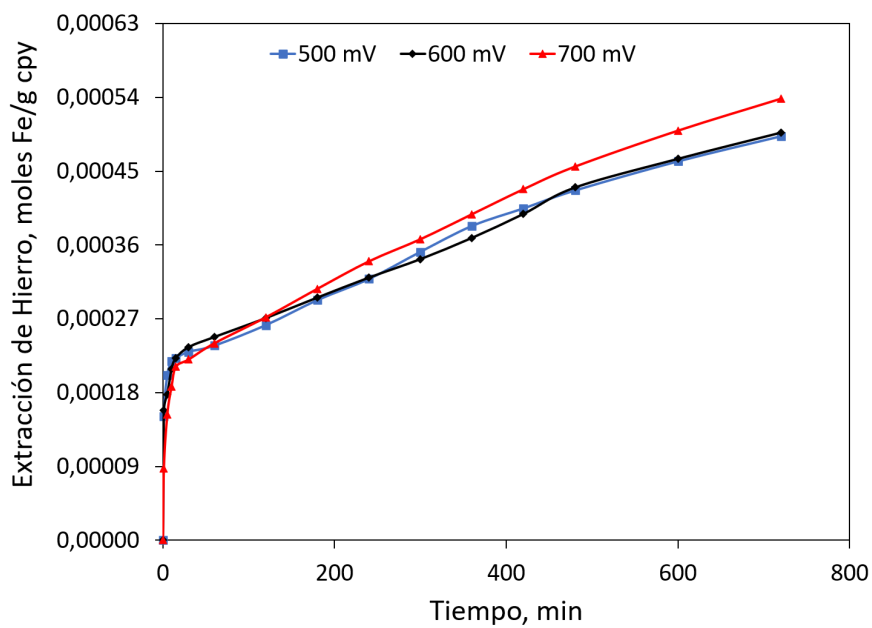


Figura 6.27: Hierro liberado en la disolución anódica para diferentes potenciales aplicados en función del tiempo.

Potencial (mV)	Extracción (mg/g cpy)	Recuperación (%)
500	8,01	2,89 %
600	9,55	3,44 %
700	24,69	8,90 %

Tabla 6.8: Resultados globales a las 12 horas de disolución de cobre.

Los valores de extracción y recuperación de hierro a las 12 horas de reacción para los potenciales de 500, 600 y 700 mV respectivamente se muestran en la Tabla 6.9.

Potencial (mV vs Ag/AgCl)	Extracción (mg/g cpy)	Recuperación (%)
500	27,51	9,58 %
600	27,76	9,67 %
700	30,07	10,5 %

Tabla 6.9: Resultados globales a las 12 horas de disolución de hierro.

Cabe señalar que estos datos están sujetos a cierta incertidumbre dada la dificultad del análisis químico preciso de trazas de cobre y hierro en soluciones de alta fuerza iónica.

6.6.4 Estequiometría de reacción de disolución de la calcopirita

Para determinar la estequiometría de la reacción de disolución anódica de la calcopirita en medio cloruro se estudió el comportamiento de ésta a diferentes potenciales y cuál era la influencia del potencial en dicha estequiometría mediante el estudio de los electrones en el tiempo para la disolución de cobre y hierro.

Para esto se realizó una comparación de carga positiva y carga negativa en la disolución de la calcopirita y como varía esta según los potenciales que se estudiaron. Por el principio de electroneutralidad, en el proceso de lixiviación de calcopirita la carga negativa (Q_e) que se extrae del sólido debe ser igual a la cantidad de carga positiva que se extrae de este. Respecto a la carga positiva medida liberada desde el sólido se puede cuantificar aquella carga asociada al cobre y hierro disuelto durante el experimento $Q_{Cu,Fe}$. De esta forma, el cálculo de $Q_{Cu,Fe}$ queda expresado como:

$$Q_{Cu,Fe}(t) = n_{CuSol} \cdot F \int_0^t dN_{CuSol} + n_{FeSol} \cdot F \int_0^t dN_{FeSol} \quad (6.15)$$

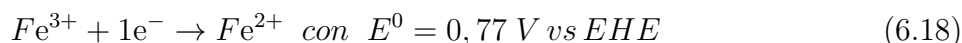
donde n_{CuSol} corresponde a la carga que presenta el ion cobre en solución y es igual a 2, n_{FeSol} corresponde a la carga que presenta los iones de hierro en solución, para determinar n_{FeSol} es necesario conocer la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} , ya que una fracción está como Fe^{2+} y otra como Fe^{3+}

(se expresa en la Ec. (6.16)) y cómo ésta razón depende del potencial aplicado su valor se calcula a partir de la Ecuación de Nernst (Ec. (6.17)):

$$n_{\text{FeSol}} = 3 \cdot [\text{Fe}^{3+}] + 2 \cdot [\text{Fe}^{2+}] \quad (6.16)$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (6.17)$$

De la Ecuación (6.17) se tiene que E corresponde al potencial aplicado en la solución y E^0 es el potencial estándar de reducción del Fe (ambos potenciales se encuentran en V vs EHE), n es el número de electrones entre Fe^{3+} y Fe^{2+} , F corresponde a la constante de Faraday expresada en C/mol, R es la constante de los gases expresada en J/molK, T es la temperatura de reacción en K y $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ la razón entre las concentraciones de férrico y ferroso. La reacción de reducción del hierro y su potencial estándar se expresa en la siguiente reacción:



De esta forma utilizando los valores de la reacción (6.18) en la Ecuación de Nernst (Ec. (6.17)) se puede despejar la dependencia de las concentraciones de ferroso y férrico, la cual queda expresada en la Ecuación (6.19), donde se obtienen los siguientes valores de y para los potenciales aplicados, éstos se muestran en la Tabla 6.10:

$$y = \frac{(E - 0,77) \cdot 96500}{8,314 \cdot 343} \quad \text{con } E = 0,7 \text{ V}; 0,8 \text{ V } 0,9 \text{ V vs EHE} \quad (6.19)$$

Potencial (V vs Ag/AgCl)	0,5	0,6	0,7
y	-2,37	1,02	4,40

Tabla 6.10: Resultados de la dependencia de potencial para la relación Férrico/Ferroso.

Considerando lo anterior se pueden calcular los valores de concentración de iones ferrosos (Ec. (6.20)) y concentración de iones férricos (Ec. (6.21)), dicha relación queda expresada de la siguiente forma:

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{1}{1 + e^y} \quad (6.20)$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{e^y}{1 + e^y} \quad (6.21)$$

Por lo tanto para calcular el aporte de la carga positiva asociada al hierro como ferroso y férrico, utilizando las ecuaciones (6.20) y (6.21) en la Ecuación que determina el aporte de

estos en la carga (Ec. (6.16)) se tiene:

$$n_{\text{FeSol}} = 3 \cdot \frac{e^y}{1 + e^y} + 2 \cdot \frac{1}{1 + e^y} \quad (6.22)$$

despejando se obtiene que:

$$n_{\text{FeSol}} = \frac{3 \cdot e^y + 2}{1 + e^y} \quad (6.23)$$

Potencial (V vs Ag/AgCl)	0,5	0,6	0,7
n_{FeSol}	2,09	2,73	2,99

Tabla 6.11: Resultados de la carga de n_{FeSol} .

Ahora los valores para los distintos potenciales se expresan en la Tabla 6.11; adicionalmente se calculo el numero de electrones para los moles de cobre y hierro disueltos para los distintos potenciales estudiados, el cual queda determinado por la Ecuación (2.17). Es importante mencionar que los moles de hierro y cobre disueltos se calcularon con las concentraciones en solución obtenidas en cada muestreo y conocida la carga (Figura 6.22) obtenida en el tiempo a diferentes potenciales es posible determinar os electrones que se encuentran reaccionando en el tiempo asociados a la reacción de disolución.

Los resultados para los distintos potenciales se muestran en la Figura 6.28 y se observa que el número de electrones aumenta rápidamente y luego de los 30 minutos comienza a estabilizarse entre 2 y 2.5 electrones para los potenciales entre 500 y 600 mV, y para el caso de 700 mV vs Ag/AgCl ocurre lo mismo pero empieza a estabilizarse entre 4 y 5 electrones.

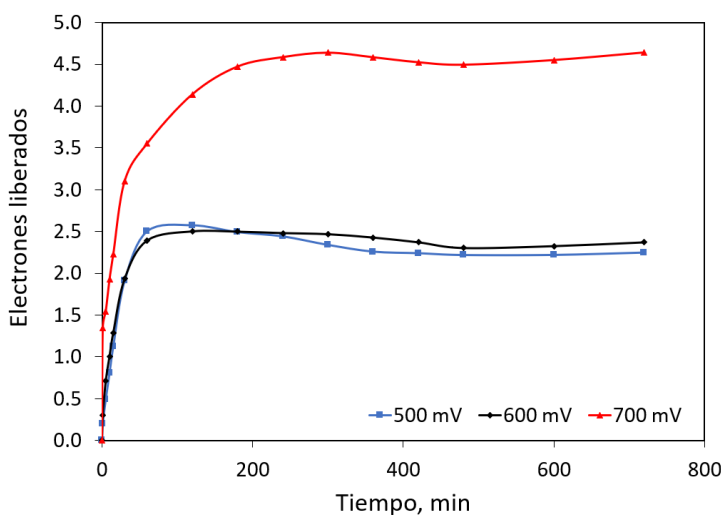


Figura 6.28: Número de electrones involucrados en la reacción de disolución en función del tiempo para distintos potenciales.

Por otro lado, como se muestra en la Figura 6.29 se puede apreciar que la disolución de hierro es mucho mayor a la disolución de cobre en el tiempo, se produce la misma tendencia al aplicar distintos potenciales.

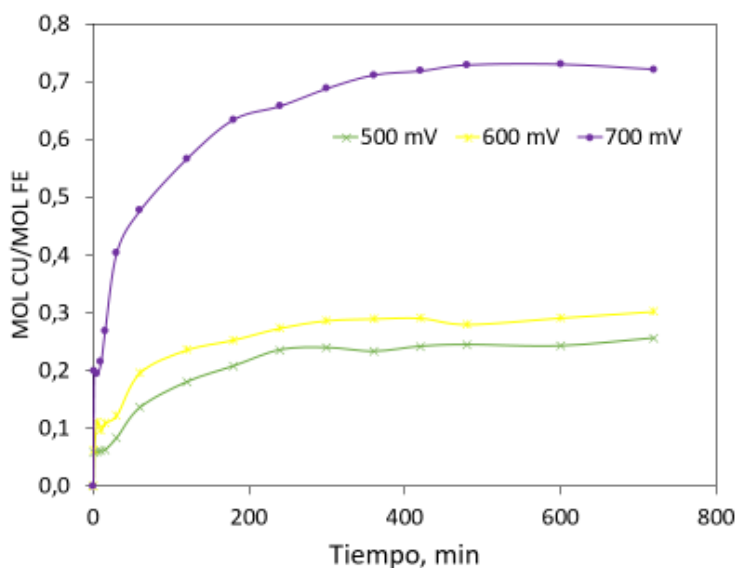


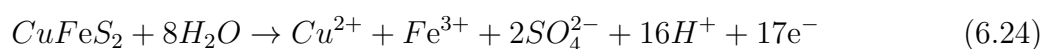
Figura 6.29: Relación molar entre disolución de cobre y hierro a distintos potenciales aplicados.

Además, se determinó la carga positiva $Q_{Cu,Fe}$ utilizando la Ecuación (6.15) con los valores de cobre y hierro disuelto después de 12 horas de disolución anódica para los distintos potenciales aplicados, y la carga negativa Q_e con la Ecuación (2.15) detallada en la sección 6.6.2 de este estudio, los cuales se muestran en la Tabla 6.12.

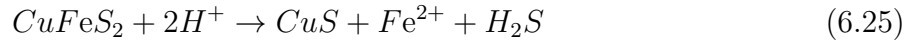
Potencial (V vs Ag/AgCl)	0,5	0,6	0,7
$Q_{Cu,Fe}$	19,76	25,62	36,61
Q_e	17,09	18,19	38,34

Tabla 6.12: Comparación de cargas positivas y negativas para distintos potenciales aplicados.

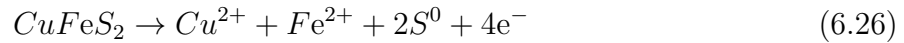
De los resultados obtenidos, al comparar para cada potencial la carga negativa Q_e , que corresponde a los coulombs asociados a la corriente (electrones removidos de la calcopirita), con la carga positiva $Q_{Cu,Fe}$, que como se menciona anteriormente corresponde a los iones positivos removidos, se observa que cuando $Q_e > Q_{Cu,Fe}$ podemos decir que salió de la calcopirita una carga positiva extra no medida, esto es indicativo de la formación de iones sulfato, que remueven S^{+6} , de acuerdo a la reacción (6.24) :



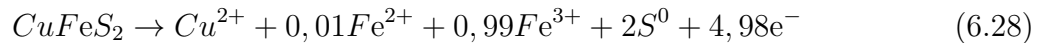
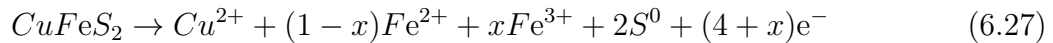
por otro lado, cuando $Q_e < Q_{Cu,Fe}$ podemos decir que a la calcopirita entro alguna carga positiva que no fue monitoreada, esto es indicativo de la reacción de H^+ con la calcopirita. Dado que el cobre se disolvió en menor cantidad que el hierro, la reacción (6.25) es la postulada:



Conforme a esto se tiene las siguientes conclusiones, para los potenciales 0,5 y 0,6 V (vs Ag/AgCl respectivamente) se tiene que $Q_e < Q_{Cu,Fe}$, lo que indica que la reacción de lixiviación ácida está ocurriendo. El número de electrones bajo indica que una fracción de la calcopirita se disuelve de acuerdo a la reacción (6.25) de lixiviación ácida que no tiene electrones, mientras otra fracción se está disolviendo electro químicamente de acuerdo a la reacción (6.26):

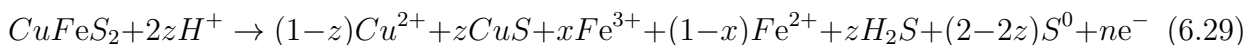


Para el potencial 0,7 V vs Ag/AgCl se tiene que $Q_e > Q_{Cu,Fe}$, lo que indica que puede haber formación de sulfato de acuerdo a la reacción (6.24). Sin embargo, el análisis químico de las soluciones finales no logro detectar la formación de sulfato; además, el número de electrones fue de solo 4,63; este número de electrones se puede explicar mas bien como producto de la formación de ión férrico de acuerdo a la reacción (6.27):



con $x=0,99$ (obtenido con la Ecuación de Nernst) se tiene la reacción (6.28), podemos ver que el valor de electrones es levemente más alto del obtenido experimentalmente por lo que se concluye que para los potenciales estudiado estaría ocurriendo una mezcla de las reacciones (6.25) y (6.27).

Se propone la siguiente estequiometría, para esto se consideró la posibilidad que existieran tanto iones férricos como iones ferrosos dependiendo del potencial aplicado al sistema y junto a eso se considero el rendimiento de cobre en el sistema según los electrones transferidos, ya que al estudiar lo anterior en relación a las cargas positivas y negativas, la reacción de disolución corresponde a una mezcla de las reacciones anteriores, por lo que esta estequiometría representa de mejor manera la reacción de disolución de calcopirita en medio cloruro de forma global para los distintos potenciales aplicados:



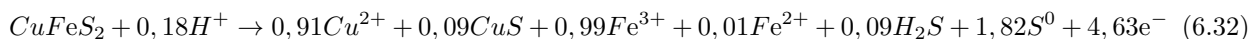
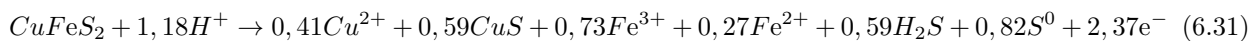
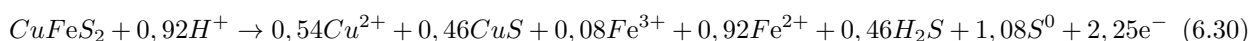
en la reacción (6.29) x está asociado a la relación entre férrico y ferroso (Ec. (6.21) y (6.20))

estimada anteriormente con la Ecuación de nernst (6.19). El factor z corresponde al rendimiento de cobre para cada reacción y depende del potencial aplicado, por lo cual quedará en función de x y de los electrones obtenidos en la reacción para cada potencial. Con lo anterior se pueden determinar los coeficientes estequiométricos de la reacción de calcopirita en medio cloruro para los potenciales estudiados y se detallan en la Tabla 6.13:

Potencial (V vs Ag/AgCl)	0,5	0,6	0,7
Factor z	0,46	0,59	0,09
Factor x	0,08	0,73	0,99

Tabla 6.13: Resultados estequiométricos para las reacciones de disolución de calcopirita a diferentes potenciales.

Finalmente se obtienen la reacción asociada a cada potencial estudiado de 0,5; 0,6 y 0,7 V vs Ag/AgCl, se representa en las reacciones (6.30), (6.31) y (6.32) respectivamente:

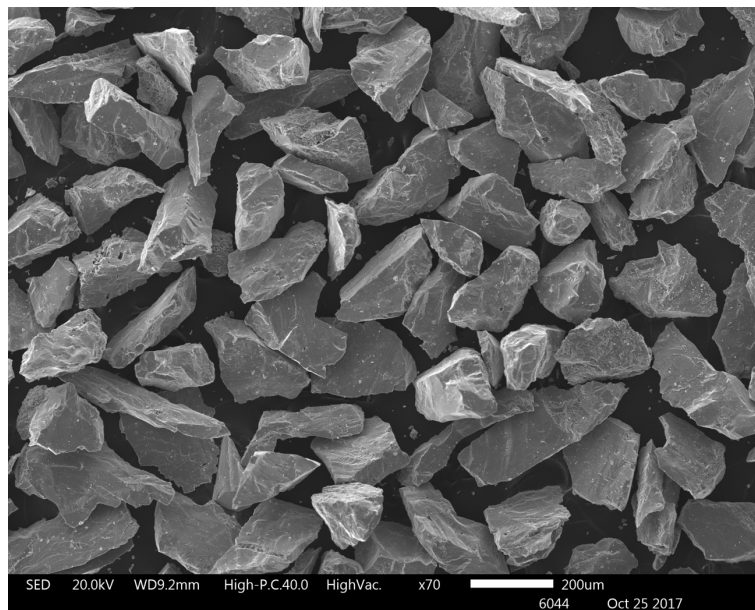


6.6.5 Análisis SEM y EDX

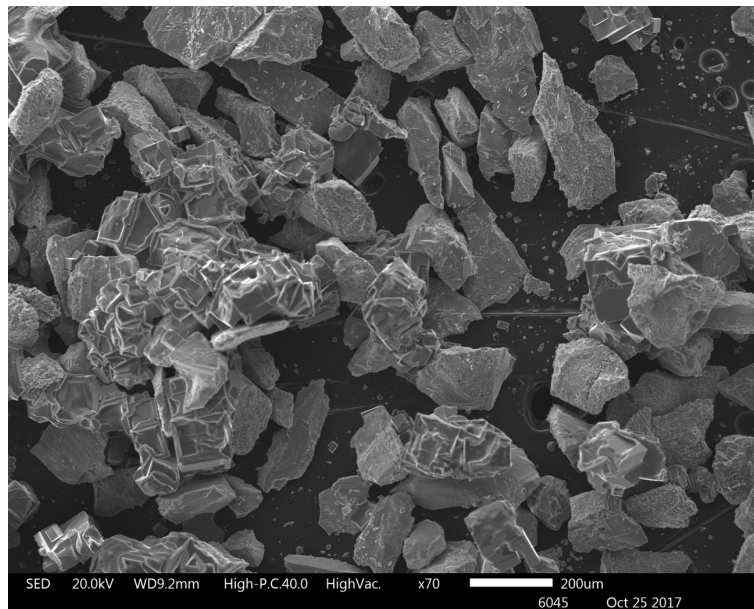
A continuación se muestran los resultados del análisis SEM y EDX realizado a las muestras iniciales de calcopirita y posteriormente a los residuos finales de la disolución de calcopirita en medio cloruro a 70°C durante 12 horas.

Los análisis de Microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un microscopio marca JEOL modelo JSM-IT300LV de la Universidad de Chile, con el mismo equipo se realizaron los estudios de SEM-EDX, esta técnica analítica proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de la superficie.

Por un lado, se puede apreciar en la Figura 6.30 los cambios que se producen tras 12 horas de disolución en el medio cloruro trabajando a 70°C cuando se aplica un potencial de 700 mV vs Ag/AgCl, en una escala de 70x aplicada al tomar la imagen SEM.

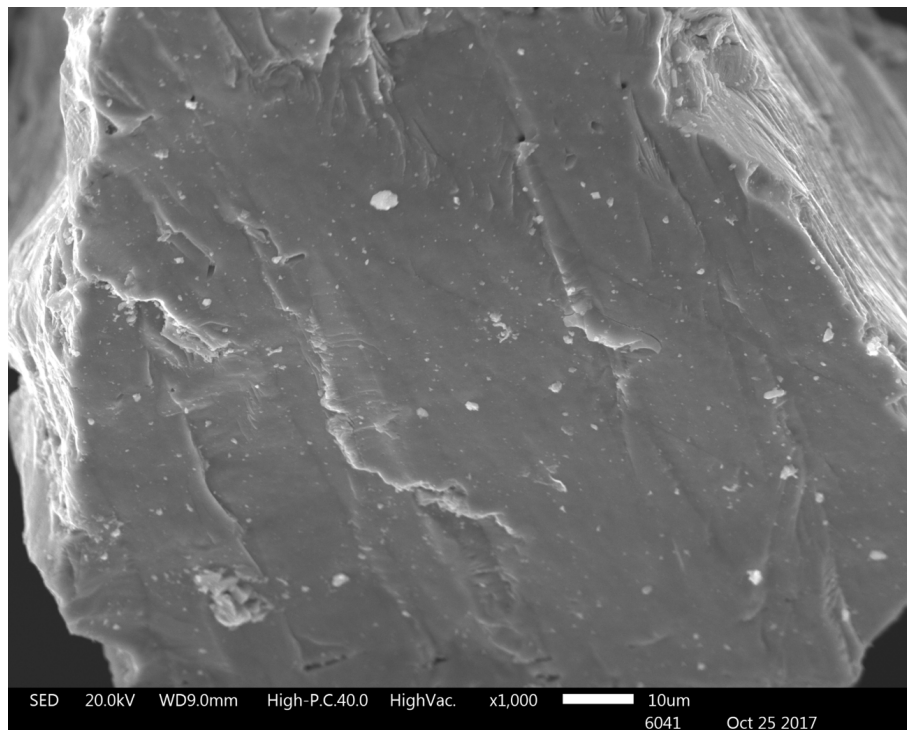


(a)

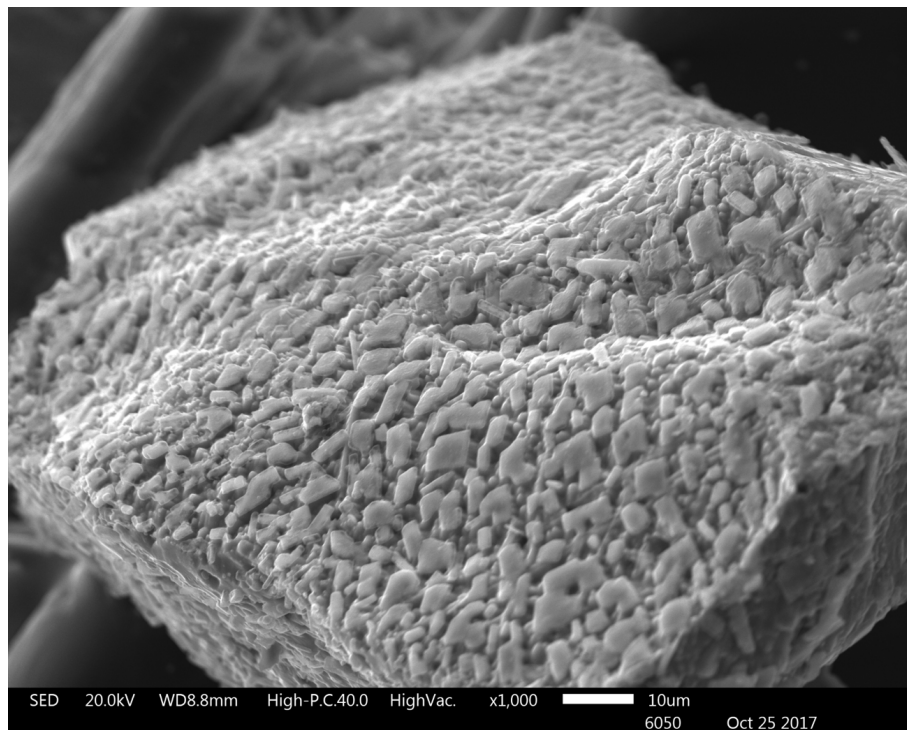


(b)

Figura 6.30: Análisis SEM de partícula de calcopirita en escala 70x, donde (a) corresponde a la muestra inicial y (b) a la muestra final después de 12 horas de disolución cuando se aplica un potencial de 700 mV vs Ag/AgCl.



(a)



(b)

Figura 6.31: Análisis SEM de partícula de calcopirita en escala 1000x, donde (a) corresponde a la muestra inicial y (b) a la muestra final después de 12 horas de disolución.

Por otro lado, se puede apreciar en la Figura 6.31 de mejor manera la formación de una capa porosa alrededor de toda la superficie de calcopirita. Estos cambios se producen tras 12 horas de disolución en el medio cloruro trabajando a 70°C cuando se aplica un potencial de 700 mV vs Ag/AgCl, en una escala 1000x aplicada al tomar la imagen SEM.

Finalmente podemos identificar la formación de una capa porosa alrededor de toda la superficie de calcopirita en ambos casos, esto se evidencia más claramente en la Figura 6.31 en donde se aprecia este efecto asociado a la pasivación de la calcopirita, el cual está posiblemente vinculado a la formación de una capa de polisulfuros.

6.6.5.1. Muestra Inicial

A continuación se muestran las análisis EDX de las imágenes SEM de la muestra inicial de calcopirita, los análisis corresponden a las capturas en escala 1000x de la partícula.

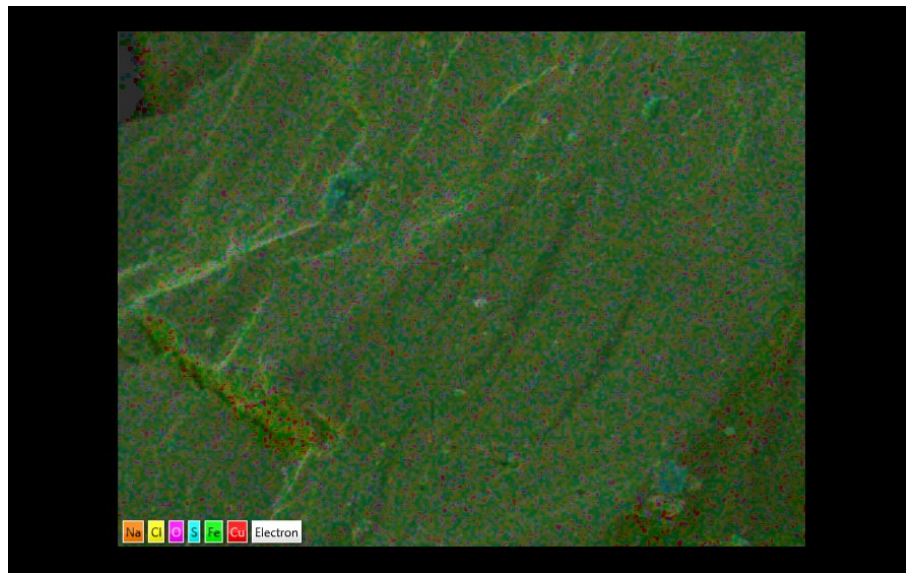
Se realizaron dos estudios de dos muestras aleatorias de la muestra inicial para tener mayor certeza de los datos, los cuales nos demuestran que la composición es prácticamente la misma. En las Figuras 6.32 y 6.33 la concentración de Cu-Fe-S fue respectivamente de 31,7%-29,1%-36,9% y 32,2%-29,2%-37,1%. Las cuales coinciden con los valores entregados por el estudio FRX realizado a la misma muestra.

6.6.5.2. Muestra Final

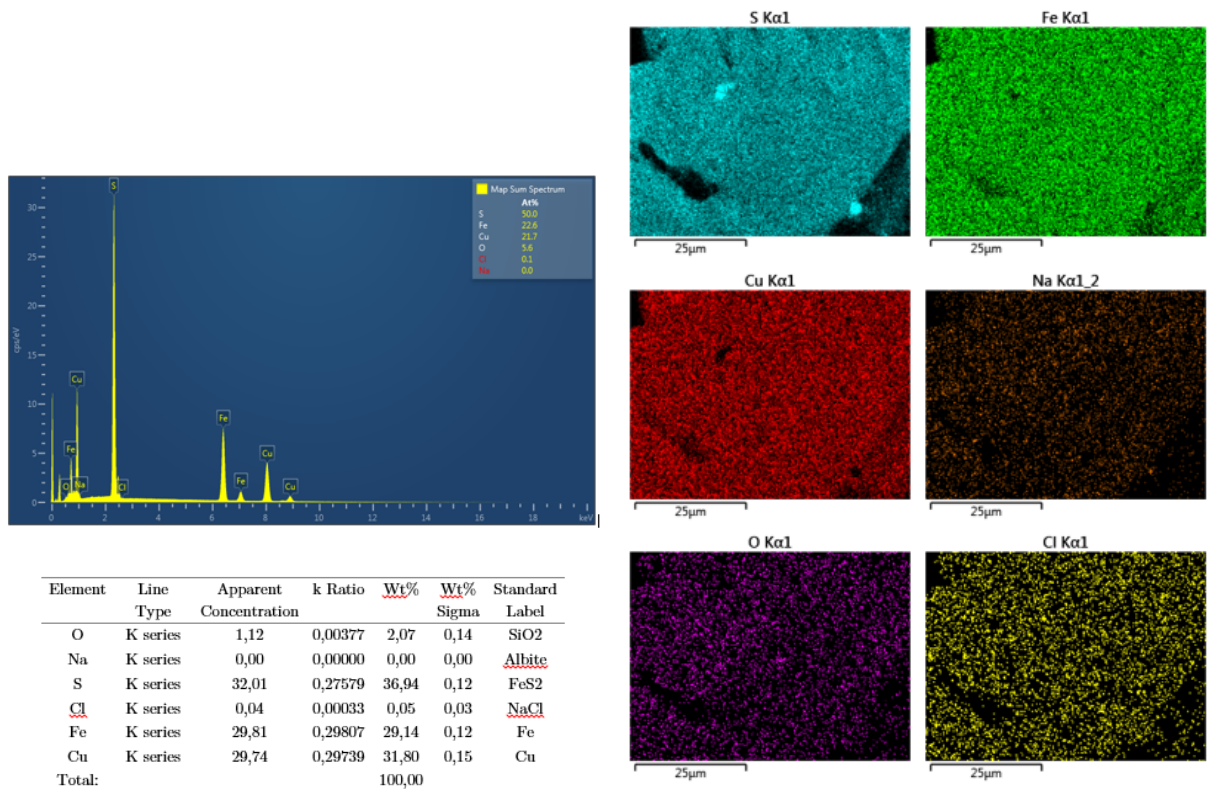
A continuación se muestran las análisis EDX de las imágenes SEM de las muestras finales de calcopirita en escala 1000x. La primera muestra (Figura 6.34) corresponde al residuo de la disolución cuando se aplicó un potencial de 500 mV vs Ag/AgCl y la segunda muestra (Figura 6.35) corresponde al residuo de la disolución cuando se aplicó un potencial de 700 mV vs Ag/AgCl, durante 12 horas en medio cloruro.

También es importante mencionar que en todos los casos estudiados, la medición EDX nos confirma que la concentración de Cu, Fe y S de la muestra final fue menor a la muestra inicial (como se muestra en la Tabla 6.14), lo que confirma la disolución del mineral, principalmente de cobre y hierro (Anexo F) y es concordante con los resultados de Cu y Fe obtenidos en solución, los cuales aumentaron a medida que se aumentó el potencial aplicado.

Lo mostrado en la Tabla 6.14 se relaciona con los residuos generados y se puede apreciar de mejor manera en la Figura 6.36 representa las zonas escogidas de las muestras anteriores para poder identificar y cuantificar la alta concentración de azufre en la superficie de las partículas de la muestra final.



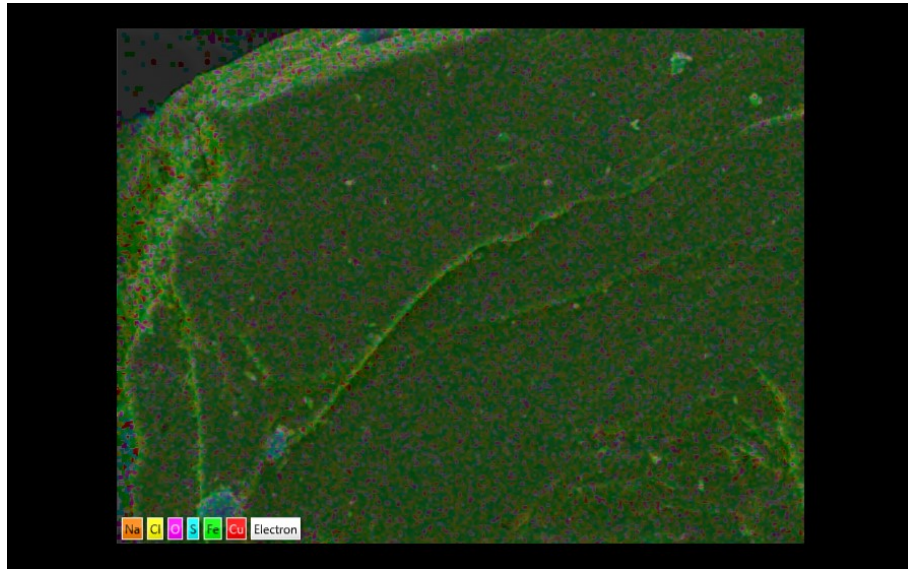
(a)



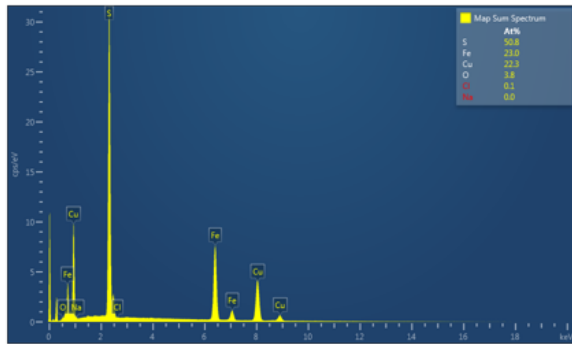
(b)

(c)

Figura 6.32: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.

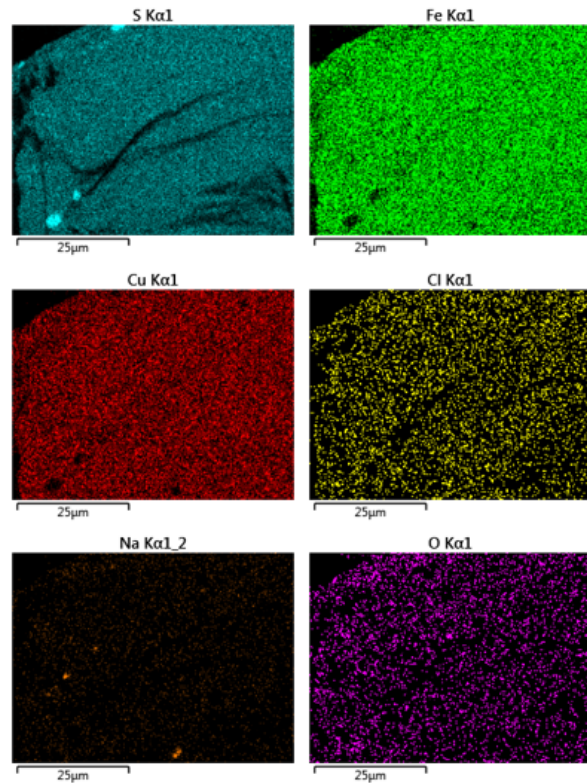


(a)



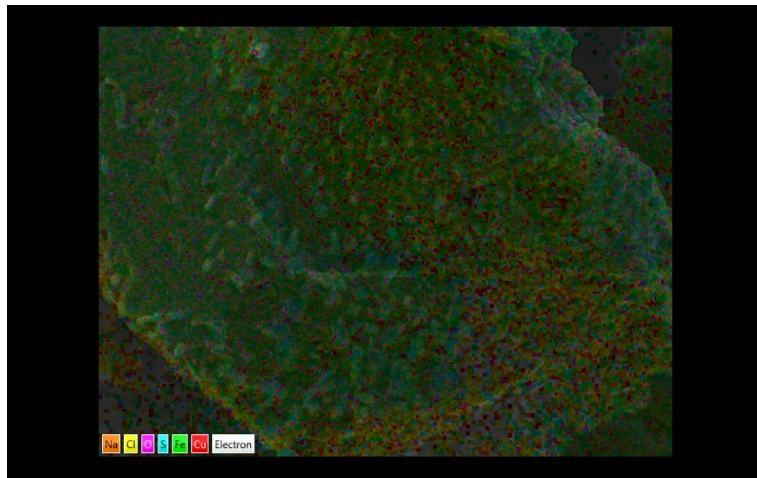
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt% Sigma	Wt% Label	Standard
O	K series	0,76	0,00255	1,38	0,14	SiO2
Na	K series	0,00	0,00000	0,00	0,00	Albite
S	K series	32,81	0,28263	37,08	0,13	FeS2
Cl	K series	0,05	0,00040	0,06	0,03	NaCl
Fe	K series	30,67	0,30666	29,28	0,13	Fe
Cu	K series	30,82	0,30820	32,20	0,16	Cu
Total:				100,00		

(b)

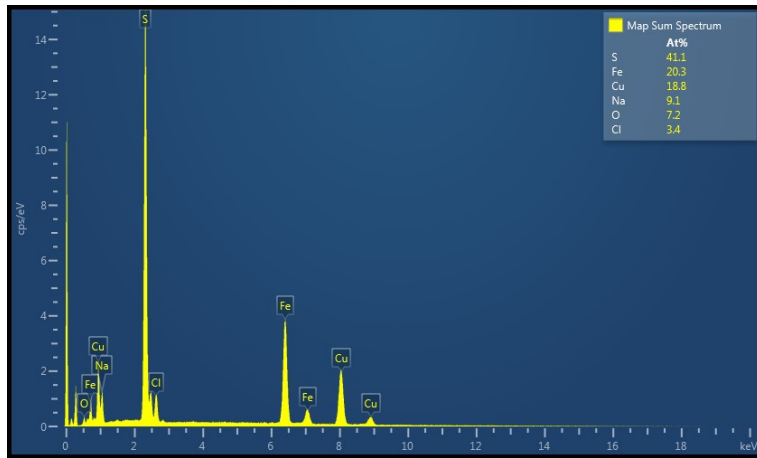


(c)

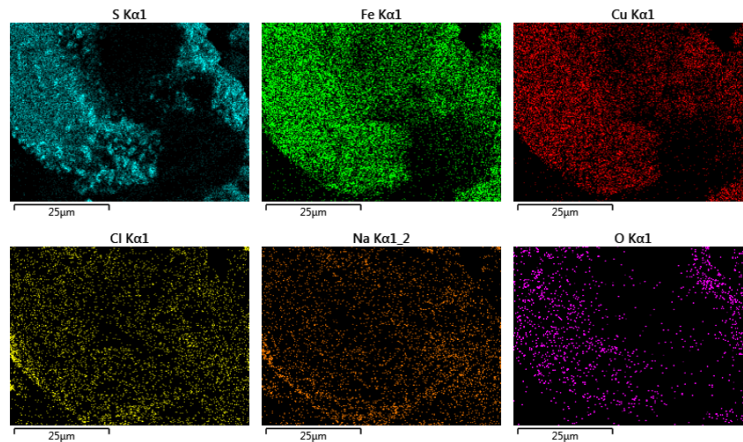
Figura 6.33: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.



(a)

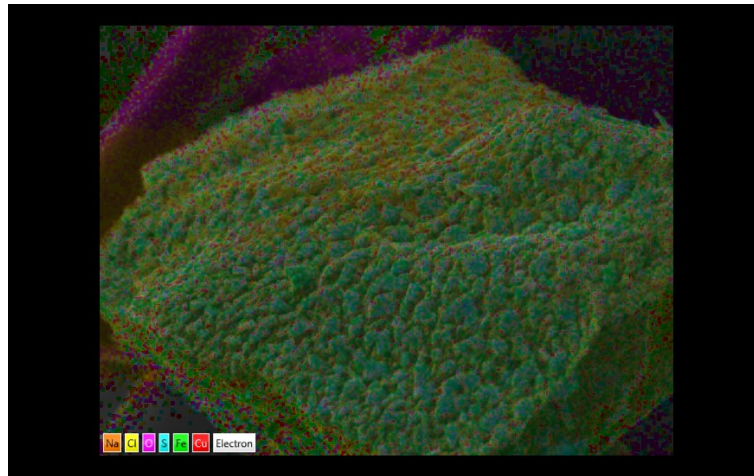


(b)

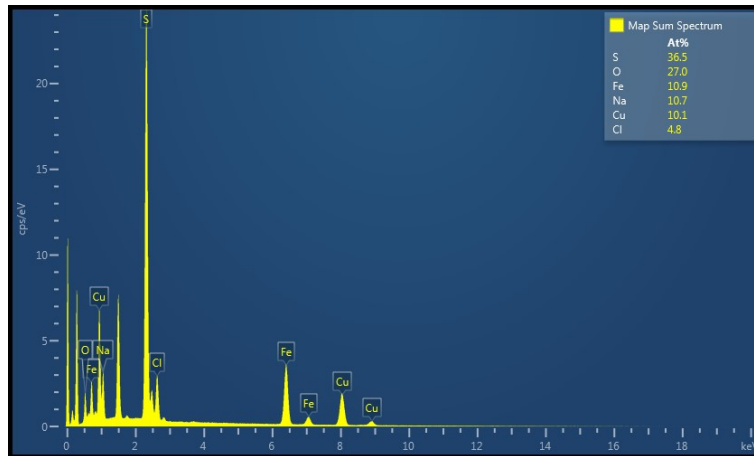


(c)

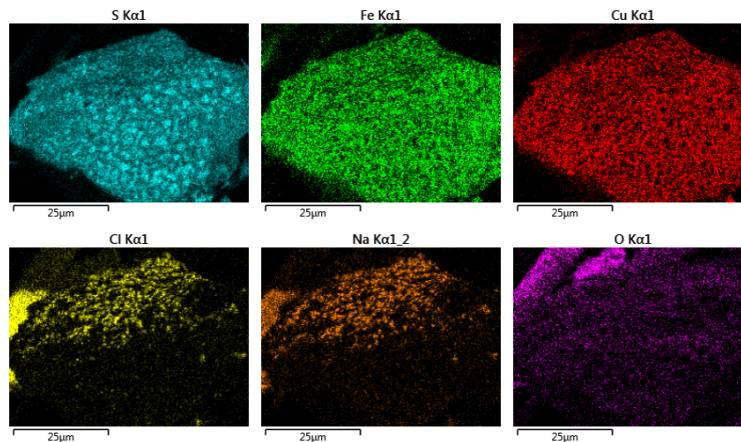
Figura 6.34: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 500 mV.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.35: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 700 mV.

	Muestra Inicial	Muestra Final (500 mV)	Muestra Final (700 mV)
Cu	31,79 %	29,20 %	19,63 %
Fe	29,10 %	27,71 %	18,62 %
S	36,96 %	32,21 %	35,80 %
Na	0,00 %	5,11 %	7,52 %
Cl	0,08 %	2,95 %	5,21 %
O	2,07 %	2,82 %	13,21 %

Tabla 6.14: Diferencia de concentración en residuos de calcopirita con respecto a muestra inicial para dos diferentes potenciales aplicados (mV vs Ag/AgCl) después de 12 horas de disolución a 70°C en una solución 4M NaCl + 0,1M HCl.

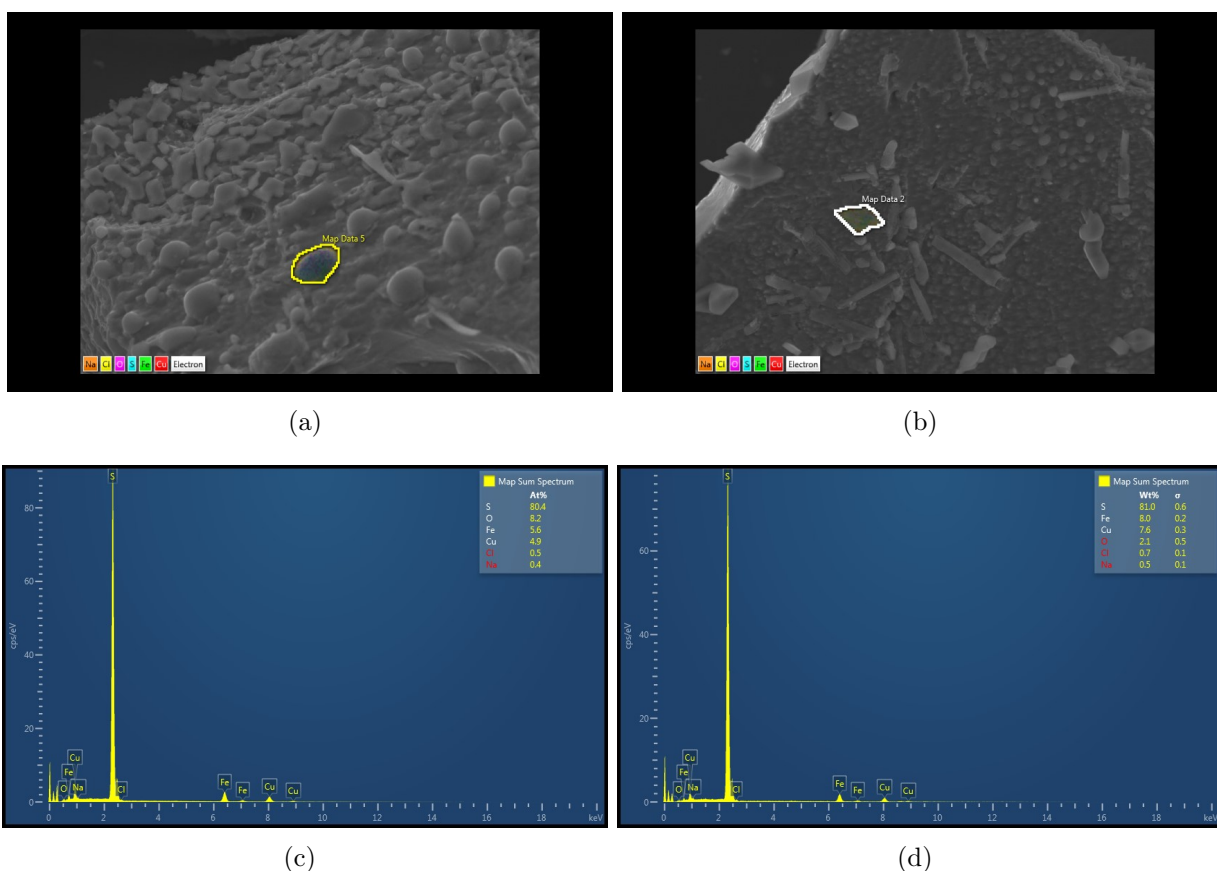


Figura 6.36: En la Figura (a y b) corresponden a la imagen SEM analizada por EDX y en (c y d) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a y b) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada.

En resumen, los resultados obtenidos por medio de los análisis SEM y EDX nos permiten vincular la formación de la capa polisulfurada con la pasivación de la calcopirita, ya que se encontraron altas concentraciones de azufre, tanto en la superficie general como en el estudio de la capa porosa formada individualmente. La Tabla 6.15 nos permite identificar que especies se han lixiviado preferencialmente y podemos ver como el azufre predomina en la muestra tratada a 700 mV vs Ag/AgCl.

	Muestra Inicial	Muestra Final (500 mV)	Muestra Final (700 mV)
Cu/Fe	0,96	0,93	0,93
S/Cu	2,30	2,19	3,61
S/Fe	2,21	2,02	3,35

Tabla 6.15: Diferencia de razones molares en residuos de calcopirita con respecto a muestra inicial para dos diferentes potenciales aplicados (mV vs Ag/AgCl) después de 12 horas de disolución a 70°C en una solución 4M NaCl + 0,1M HCl.

6.6.6 Modelos Cinéticos

En base a los resultados de recuperación de cobre obtenidos se calculó la conversión en el tiempo, la cual se muestra en la Figura 6.37 y se aplicó los modelos de núcleo sin reaccionar, el control por difusión aplicado a la Ecuación (2.3) y el control por reacción química aplicado a la Ecuación (2.5).

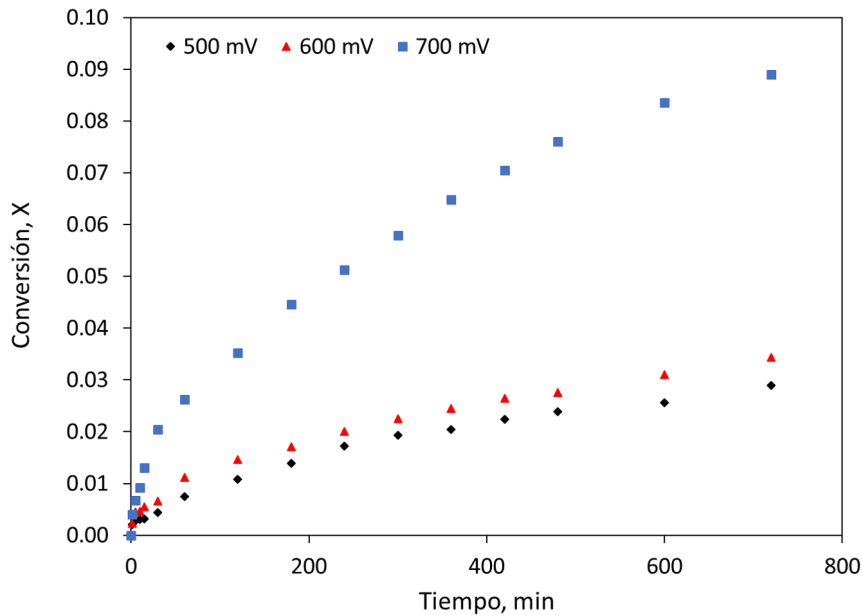


Figura 6.37: Conversión de cobre en el tiempo para los potenciales estudiados.

En las Figuras 6.38, 6.39 y 6.40 se evaluó la aplicación de los dos modelos cinéticos estudiados. Podemos ver que a los tres potenciales aplicados el control predominante es el control difusional, ya que es el que mejor se ajusta a cada proceso de disolución. En cada gráfica se agregó la Ecuación de la pendiente para obtener τ y el coeficiente de correlación R^2 del modelo de núcleo sin reaccionar controlante, difusión.

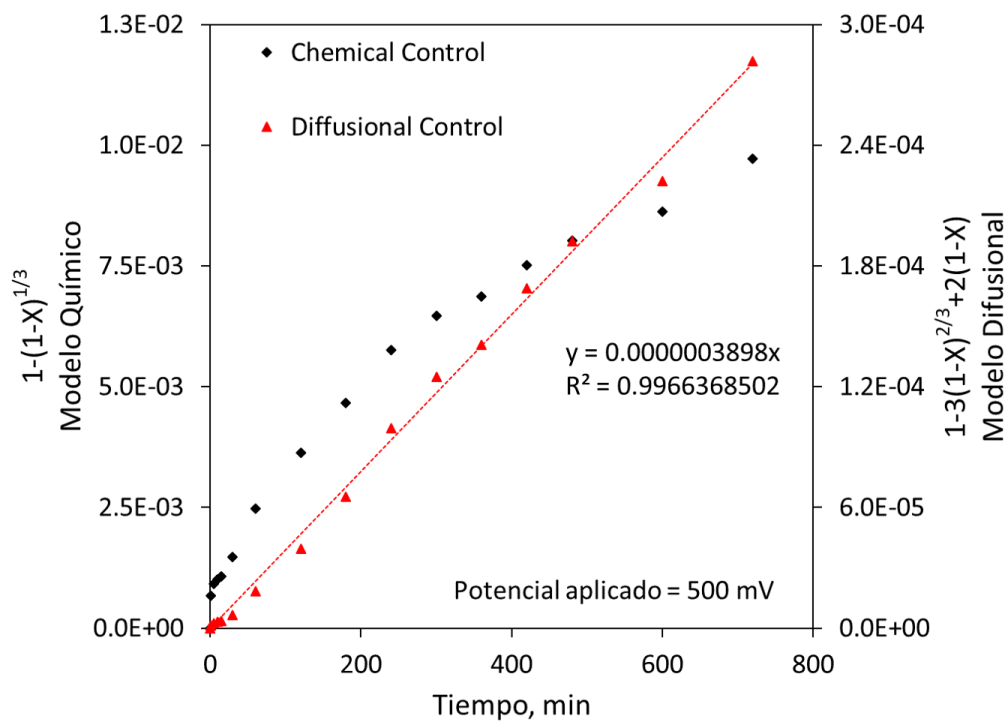


Figura 6.38: Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 500 mV.

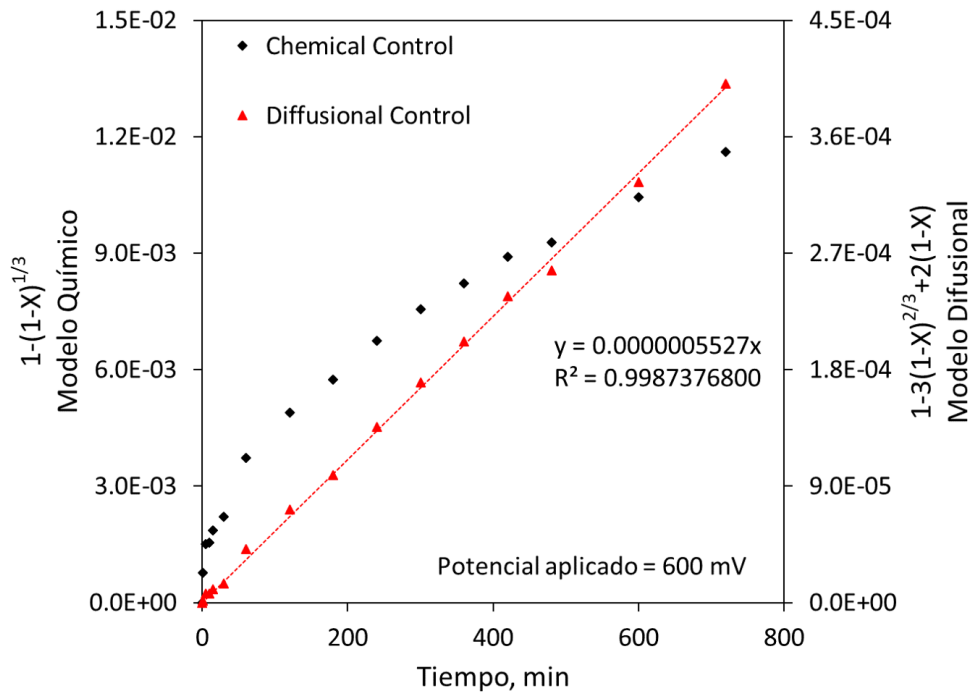


Figura 6.39: Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 600 mV.

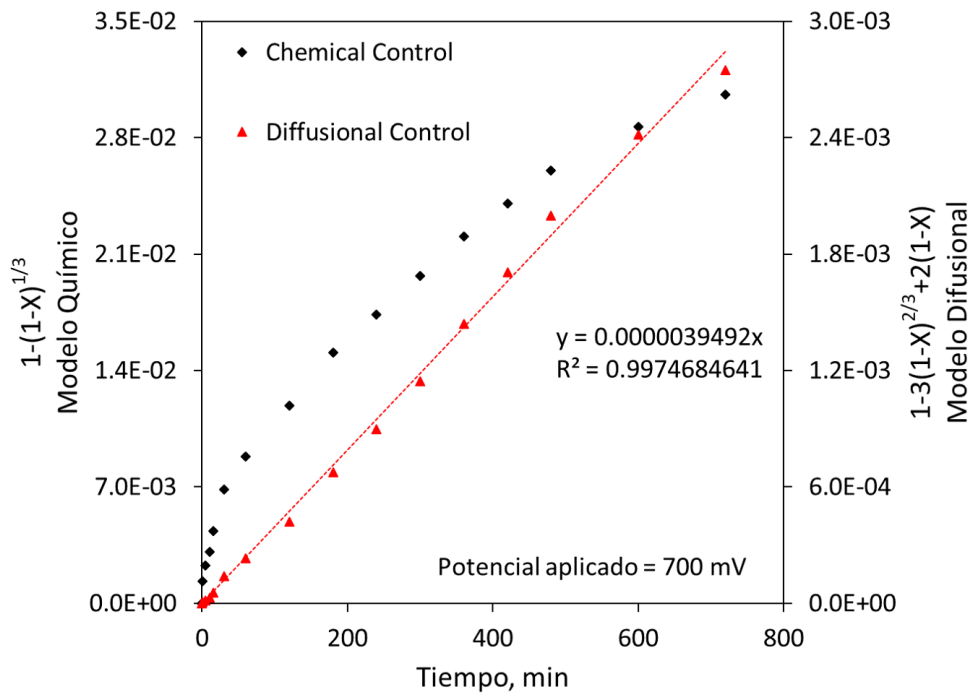


Figura 6.40: Modelo cinético del núcleo sin reaccionar a 700 mV.

A partir de las pendientes de las gráficas 6.38, 6.39 y 6.40 obtenemos los valores de $1/\tau$, donde finalmente se obtuvieron los siguientes valores de τ para cada potencial, los cuales se muestran en la Tabla 6.16:

Potencial aplicado	$1/\tau$ [min^{-1}]	τ [min]
500 mV	$3,90 \times 10^{-7}$	$2,57 \times 10^6$
600 mV	$5,53 \times 10^{-7}$	$1,81 \times 10^6$
700 mV	$3,95 \times 10^{-6}$	$2,53 \times 10^5$

Tabla 6.16: Valores de τ obtenidos para cada potencial aplicado.

Finalmente, el control cinético difusional para los distintos potenciales estudiados (500mV, 600mV y 700mV respectivamente) estará representado por las siguientes ecuaciones:

$$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = \frac{t}{2,57 \times 10^6} \quad (6.33)$$

$$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = \frac{t}{1,81 \times 10^6} \quad (6.34)$$

$$1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X) = \frac{t}{2,53 \times 10^5} \quad (6.35)$$

Capítulo 7

Discusión

Con el objeto de estudiar del mecanismo de disolución anódico de la calcopirita, el desarrollo de este trabajo incorpora resultados de la lixiviación electroquímica de calcopirita, mediante el estudio de una nueva metodología propuesta que permite medir simultáneamente la disolución de cobre/hierro y la corriente asociada en el proceso de disolución de calcopirita identificando así los electrones que reaccionan durante el proceso. Esto se complementó utilizando técnicas electroquímicas (barridos lineales de voltaje y cronoamperometrías) y técnicas de caracterización (SEM y EDX) para obtener resultados más concluyentes sobre el proceso estudiado. Se discuten aquí los resultados obtenidos con miras a proponer una explicación unificadora, diciendo los resultados en tres tipos de experimentos: polarización anódica y catódica, disolución de calcopirita particulada y estudio del núcleo sin reaccionar.

7.1 Cinética de polarización de la calcopirita en medio cloruro

En el presente estudio se caracterizaron las curvas anódicas y catódicas ya que representan una radiografía del proceso de disolución de la calcopirita que complementan los resultados de la caracterización con calcopirita particulada.

7.1.1 Polarización anódica de la calcopirita

En las curvas de polarización anódica de la calcopirita en medio cloruro con el electrodo pre-tratado en soluciones lixiviantes de ion cúprico a diferentes concentraciones desde el potencial de reposo hasta 750 mV vs Ag/AgCl, esto se realizó para mantener un equilibrio en todas las pruebas y producir una capa pasivadora que nos permitiera medir la influencia del ión cúprico en la curva anódica de la calcopirita.

Se distingue una leve diferencia en éstas a medida que se varió la concentración. La pendiente de las curvas de polarización anódica fue disminuyendo y así su coeficiente de transferencia anódico, de la misma forma la densidad de corriente anódica disminuyó a medida que se aumentó la concentración de ion cúprico.

En las curvas de potencial anódicas presentadas por Nicol et al. (2017) se observa que a medida que aumenta la concentración de cobre en la solución, aumenta el potencial de ésta, lo cual es acorde con las curvas determinadas en este estudio (Figura 6.5) que muestran la influencia de la concentración y su desplazamiento con el aumento de ésta y el efecto de la concentración de Cu(II) sobre la corriente de corrosión (Figuras 6.16, 6.17 y 6.18). Lo mismo ocurre con los parámetros cinéticos, son influenciados directamente por la concentración de ion cúprico (Tabla 6.4).

El potencial de reposo de la calcopirita medido experimentalmente fue aumentando a medida que se aumento la concentración de Cu(II) en la solución de pretratamiento lixivante, obteniéndose los valores de 402, 412 y 433 mV vs Ag/AgCl después de haber sido acondicionadas en soluciones cloruradas con ion cúprico de 0,05; 0,25 y 0,50 M respectivamente a 70°C. Resultados similares se obtienen en el estudio de oxidación anódica de Nicol and Zhang (2016), donde la calcopirita tiene un potencial de reposo aproximado de 350 mV vs Ag/AgCl para una concentración de 0,047 M Cu(II). Esta posible variación se puede deber a que se midió a los 25°C. Sin embargo el comportamiento de la curva anódica es bastante similar al encontrado en este estudio.

En base a los resultados obtenidos de las curvas de polarización anódica de la calcopirita en medio cloruro, se comprueba el comportamiento lineal en donde se produjo un leve aumento de pendiente a medida que aumento la concentración de ion cúprico de la solución lixivante, cuando existía control por transferencia de carga.

A partir de estas comparaciones se verifica que tanto el pre-tratamiento de pasivación en soluciones a diferentes concentración de ion cúprico y la alta concentración de NaCl favorecen la velocidad de disolución de la calcopirita.

7.1.2 Reducción de Cu(II) sobre la superficie de calcopirita

Las curvas de reducción de Cu(II) sobre la superficie de la calcopirita en medio cloruro realizada a diferentes concentraciones de ion cúprico desde los 750 mV vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo medido para la calcopirita en soluciones sin Cu(II), permiten distinguir una leve diferencia en éstas a medida que se varió la concentración.

En base a los resultados (Tabla 6.5) se encontró que la velocidad de reducción aumentó

a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico, por el contrario su coeficiente de transferencia catódico disminuye con el aumento de la concentración. Por lo que se puede comprobar que el aumento de la concentración de Cu (II) favorece la reducción de ion cúprico sobre la superficie de calcopirita.

Nicol et al. (2016) obtuvo un potencial mixto de la calcopirita de 680 mV en una solución 3 g/l de Cu(II), es decir, aproximadamente 0,5 M Cu(II), muy similar al valor encontrado en este estudio. Por otro lado, el potencial mixto fue aumentando a medida que se incrementaba la concentración de ion cúprico. Nicol et al. (2017) señala que se produjo un aumento de 20 mV cada 10 g/L de iones de cobre (II) añadidos, los cuales son concordantes con los resultados obtenidos en este estudio en donde se presentó un aumento del potencial mixto de 30 mV cada 15 g/L de iones de cobre (II) agregados bajo las condiciones trabajadas.

En base a los resultados obtenidos de las curvas de reducción de Cu(II) sobre la superficie de calcopirita en medio cloruro, se observa un comportamiento exponencial en donde se produjo un leve aumento de pendiente a medida que aumento la concentración de ion cúprico en la solución lixivante, cuando existía control por transferencia de carga.

A partir del ajuste de los datos experimentales se determinó los parámetros cinéticos electroquímicos para cada reducción de Cu(II) sobre la superficie de la calcopirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico mediante las Ecuaciones (6.6) y (6.7). En el estudio de la reducción catódica de la calcopirita (Nicol et al., 2016) encontró que la calcopirita también seguía un comportamiento Tafel y el rango de potenciales de la curva fue bastante similar, lo cual le da validez a los resultados obtenidos en este estudio.

Los modelos planteados tanto para la zona anódica como catódica fueron representados en un diagrama de Evans (Figura 6.15) que permitió determinar el potencial y la densidad de corriente de corrosión. En todos los casos los valores experimentales de potencial y densidad fueron similares a los valores determinados mediante los modelos planteados. De esta manera se pudo validar las ecuaciones propuestas en esta investigación y además comprobar que la disolución de calcopirita en medio cloruro se basa en los fundamentos de la teoría del potencial mixto.

Se puede concluir que el control está en el proceso anódico ya que la diferencia de potencial anódico vs la diferencia de potencial catódico es mucho mayor; de esta forma podemos proponer que la lixiviabilidad intrínseca de la calcopirita está dada por la polarización anódica, puesto que limita la velocidad de lixiviación de la calcopirita y por ende la influencia de la reducción de Cu(II) en la reacción global de la calcopirita es menos influyente. Sin embargo se debe seguir estudiando sobre el tema para poder concluirlo.

7.2 Disolución anódica en medio cloruro

A partir de los estudios de disolución anódica de calcopirita en medio cloruro se determinó que el potencial aplicado influye positivamente sobre la disolución de cobre. A mayor potencial aplicado se logran mejores recuperaciones de cobre y el cambio es considerable sobre los 600 mV vs Ag/AgCl, no así el Fe cuya disolución es prácticamente la misma en el rango de potenciales estudiados de 500 a 700 mV vs Ag/AgCl.

Nicol and Zhang (2017) encontraron resultados similares al estudiar los transientes de potencial en el tiempo para electrodos de calcopirita a distintos potenciales de trabajo. A medida que se aumentó el potencial, las densidades de corriente obtenidas fueron más grandes a medida que el pH disminuía al aumentar las concentraciones de cloruro. Sin embargo no se evidencian cambios considerables entre 1-5M de cloruro y no se logra la pasivación completa despues de 24hrs de reacción.

7.2.1 Densidad de corriente y carga involucrada

Como se pudo ver en las Figuras 6.20 y 6.19, se produce un decaimiento de la corriente en los primeros instantes de la reacción y esto obedece a un proceso de “pasivación” de la superficie electródica (Parker et al., 1981) y luego tiende a un valor relativamente constante. Nicol and Zhang (2017) encontraron que el potencial influía directamente en la formación de la capa pasivadora de polisulfuros, que subsecuentemente se disolvía y por ende influía en la forma de la curva de densidad de corriente y así mismo su efecto en la carga involucrada, obteniendo resultados similares a los de este estudio.

A partir del área bajo la curva I vs t se pudo establecer la carga involucrada en el sistema y a su vez se pudieron cuantificar los electrones reaccionados durante el transcurso de la disolución. La carga involucrada fue aumentando con el incremento del potencial como se ve en la Figura 6.22, esto evidencia la influencia del potencial en la disolución de la calcopirita.

7.2.2 Disolución de Cobre y Hierro

Warren et al. (1982) efectuaron estudios electroquímicos de la disolución anódica de la calcopirita en soluciones ácidas, obteniendo una liberación mayor de hierro que de cobre, similar a lo que ocurre en esta investigación. Aunque el potencial aplicado permite un aumento en la disolución de cobre a medida que aumenta el potencial, para el caso del hierro éste aumento es menos considerable pero siempre la disolución de hierro es mucho mayor en comparación a la de cobre. Resultados similares obtuvo Carneiro and Leao (2007) al encontrar

que la adición de NaCl produce un aumento considerable en la extracción de cobre no así en la de hierro.

La disolución de cobre y hierro en solución ácida se incrementa constantemente en el tiempo, indicando que hay un ataque ácido del mineral. Como el mineral libera constantemente iones positivos (cobre y hierro) a la solución, el balance de carga en el sólido indica que debería haber una difusión de protones desde la solución a la superficie de reacción y una posterior adsorción de protones en la superficie de la calcopirita, de tal forma de mantener la electroneutralidad del sólido. Estos protones están ligados con los sulfuros presentes en la superficie del mineral formando compuestos del tipo H_2S tal como lo propone Dutrizac (1989).

Warren et al. (1982) también proponen la formación de un polisulfuro de cobre y hierro a potenciales bajo los 700 mV vs Ag/AgCl. Biegler and Horne (1985) también efectuaron estudios con HCl y demostraron que la reacción anódica de la calcopirita tiene como producto una película de CuS o $Cu_{0,75}S_2$ según la razón de Fe^{+2}/Cu^{+2} liberados en las primeras etapas de oxidación y es la responsable de la lenta velocidad de disolución de calcopirita. Su hipótesis concuerda con los resultados obtenidos en esta investigación ya que la formación de una película de CuS lo que se refleja en la mayor liberación de hierro que de cobre encontradas y en las reacciones estequiométricas propuestas para los tres potenciales aplicados (Ec. (6.30), (6.31) y (6.32)). De la misma forma, otros autores han estudiado las variables que conllevan a esta particularidad, los cuales se muestran con mayor detalle en el estado del arte de esta tesis.

En base a los resultados obtenidos se asocia el comportamiento de los electrones en el tiempo (Figura 6.28) debido a la pasivación que se genera al principio de la disolución y luego comienzan a tener un valor más estable. Lo que queda comprendido con el comportamiento de la corriente y carga en el tiempo (Figuras 6.20, 6.19 y 6.22). Este comportamiento afecta de mayor forma en la cinética del cobre y no así en la de hierro, la cual al estudiarla por separado nos permite ver un comportamiento más estable (similares recuperaciones a los distintos potenciales aplicados), esto permite entender que la composición de la capa de pasivación es más afectada por el cobre de la calcopirita y por ende se asocia a la formación del polisulfuro CuS y la relación entre Fe^{3+} y Fe^{2+} liberados.

La medición de los electrones en el tiempo nos permitió entender el comportamiento de la pasivación de la calcopirita y su dependencia con el potencial, en potenciales menores a 0,70 V vs Ag/AgCl, la carga total negativa (Q_e) removida desde el sólido como electrones es menor que el total de carga positiva ($Q_{Fe,Cu}$) removida como Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} . Como la calcopirita debe mantener su electroneutralidad, esta diferencia de carga indica que una carga positiva (protones) esta siendo simultáneamente incorporada en la estructura cristalina

de la calcopirita mientras se disuelve. Por lo tanto, este comportamiento puede ser explicado en términos del mecanismo de disolución con la formación de compuestos polisulfuros como compuesto intermediario propuesto por Sand et al. (2001), en el cual la calcopirita es anódicamente disuelta mientras reacciona con protones, los cuales remueven iones sulfuros para formar el catión radical $\text{H}_2\text{S}^{\text{n}+}$. Este radical formado puede permanecer ligado a la superficie de la calcopirita dando eventualmente origen a diferentes compuestos polisulfuros, esta reacción involucra solamente 2 electrones, lo cual es consistente con el número de electrones calculado para la disolución en un potencial cercano a 0,5 y 0,6 V vs Ag/AgCl (Figura 6.28) y la estequiometría propuesta para estos potenciales (Ec. (6.30) y (6.31)).

Diferente es la situación para potenciales sobre 0,70 V vs Ag/AgCl, donde la carga negativa (Q_e) asociada a la remoción de electrones desde la calcopirita es mayor que la carga positiva ($Q_{\text{Fe,Cu}}$) asociada a la remoción de cationes desde la calcopirita. El desbalance de carga observado en este caso indicaría que hay una liberación de azufre asociado a la formación de polisulfuros ya que no fue detectable concentración de sulfato en solución. Además, el número promedio de electrones calculados para la disolución de calcopirita en potencial igual a 0,7 V vs Ag/AgCl no supera los 5 electrones (ver Figura 6.28); esto indica que predomina la formación del ión ferrico sobre la formación del polisulfuro CuS (ver estequiometría propuesta en Ec. (6.32)).

Finalmente se puede concluir que a potenciales bajos, la disolución anódica de la calcopirita implica una reacción con dos electrones y la formación de compuestos polisulfuro intermedios, por otro lado a potenciales altos, los compuestos de polisulfuro intermedios continúan produciéndose, pero se oxidan continuamente a azufre elemental, similares resultados se obtuvieron al estudiar el comportamiento en el mismo rango de potencial en medio ácido ((Jordan et al., 2006)).

7.2.3 SEM y EDX

En los análisis SEM de las partículas iniciales y lixiviadas se pudo visualizar que la disolución del mineral ocurrió por toda la superficie de la partícula de forma difusiva. Además, se determinó que la disolución de la calcopirita ocurre en sitios localizados y el número de ellos depende del potencial aplicado (Biegler and Swift, 1979). Carneiro and Leao (2007) estudiaron el efecto de la adición de NaCl a la lixiviación de la calcopirita en medio ácido y realizaron una caracterización morfológica de los productos de reacción por análisis SEM, confirmando que el NaCl aumenta el área superficial y la porosidad de la capa de producto, lo que corrobora las elevadas extracciones de cobre observadas y concuerda con los resultados obtenidos al analizar el producto de reacción en este estudio.

Esto se puede apreciar con los resultados EDX que muestran la composición elemental de la superficie de las partículas lixiviadas, en donde se identifican los sitios de disolución y la posible formación de una capa polisulfurada con menor cantidad de Cu-Fe y mayor cantidad de S, esto se identifica en las Figuras F.3, 6.35, Donde se aprecia la formación de zonas con alto contenido en azufre (Figura 6.36) y se contrasta con los resultados iniciales (Figura 6.2). Estos resultados postulan una explicación a que la capa pasivante podría ser de CuS debido al remanente de Cu observado y es importante mencionar que probablemente el S restante debe encontrarse como azufre elemental. Cai et al. (2012) encontraron la formación de una capa de compuestos de Cu-Cl-S analizados con SEM después de lixiviar calcopirita masiva con ácido clorhídrico y evidenciaron la formación de grietas alrededor de la periferia de la superficie lixiviada. Las cuales se ajustan a los resultados encontrados en los análisis SEM realizados a los residuos de la disolución anódica. Almeida et al. (2016) también encontraron presencia de covelina en los residuos de la calcopirita después de la disolución anódica.

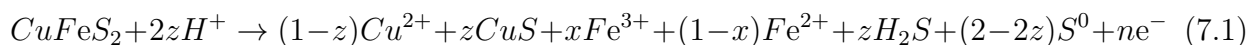
En base a lo anterior, relacionando polarización anódica y disolución de partículas, resulta limitante la polarización anódica debido a que desde un inicio se aprecian resultados muy similares en cuanto a la capa pasivante generada sobre la superficie de la calcopirita cuando se aplica corriente mediante distintos potenciales.

7.2.4 Modelos cinéticos

El modelo cinético de lixiviación del núcleo sin reaccionar fue aplicado a los ensayos de disolución anódica de la calcopirita en medio cloruro. Es importante destacar que la mayoría de los estudios de los modelos cinéticos que caracterizaban la disolución de calcopirita utilizaban la mezcla de los procesos catódicos con los anódicos, lo cual no permite encontrar los parámetros intrínsecos de la calcopirita.

Por una parte, hay muchos trabajos que desarrollan estudios electroquímicos, pero que por la pequeña área de calcopirita expuesta que utilizan, no es posible medir en el tiempo la disolución de cobre. Por otra parte, en los trabajos en los cuales se considera que el número de electrones varía, sólo se considera que depende del potencial aplicado y no del tiempo (Silvester et al., 1994).

Los resultados de este estudio muestran la variación de los electrones en el tiempo (Figura 6.28) los cuales presentaron la siguiente estequiometría general:



en la cual se encuentra la formación del polisulfuro creado por la pasivación de la calcopirita y la disolución de cobre y hierro al aplicarse un potencial de trabajo. La importancia de este

modelo es que nos permite conocer cuanto cobre y hierro se está disolviendo y la relación de esa disolución con los electrones reaccionados en un instante de tiempo dado, puesto que se puede medir durante todo el transcurso de la disolución.

En los modelos cinéticos presentados por Carneiro and Leao (2007) y Almeida et al. (2016) también predomina el control difusional sobre el control químico al lixiviar calcopirita en medio ácido con 1 M NaCl a 95°C. Resultados similares a los obtenidos en este estudio, en donde para los 3 potenciales estudiados predomino siempre el control difusional, como se ve en las Figuras 6.38, 6.39 y 6.40.

Capítulo 8

Conclusiones

En el presente trabajo se estudio la lixiviación cúprica de la calcopirita en una solución de cloruro de sodio y ácido clorhídrico por medio de técnicas electroquímicas con el fin de determinar el potencial mixto y la densidad de corriente a partir de sus reacciones elementales anódica y catódica, llegando a las siguientes conclusiones.

- La polarización anódica de la calcopirita en un medio cloruro oxidada a diferentes concentraciones de ion cúprico se encuentra controlada por transferencia de carga (CTC) mediante el modelo de la Ecuación (2.6), ocurre lo mismo para la reducción de cobre(II) sobre la superficie de calcopirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.
- La concentración de ion cúprico tiene un efecto positivo sobre la lixiviación de calcopirita, contribuyendo a que se alcancen potenciales más altos en el sistema puesto que el pre-tratamiento con la solución lixivante de Cu(II) actúa como determinante en la velocidad de disolución de la calcopirita.
- Aumenta la tasa de oxidación de Fe(II) si se aumenta la concentración de Cu(II) y la tasa de oxidación de Cu(I) y Fe(II) aumentan con el incremento de la concentración de iones cloruro.
- Los parámetros cinéticos electroquímicos determinados para la la reducción de Cu(II) sobre la superficie de calcopirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico indicaron que la velocidad de reducción del ion cúprico en la superficie de la calcopirita aumenta a medida que se incrementa la concentración de ion cúprico y su coeficiente de transferencia disminuye.
- El efecto catalítico del Cu(II) se debe a la combinación del rápido equilibrio de $\text{Cu(II)} + \text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Cu(I)} + \text{Fe(III)}$.
- El control de la disolución de la calcopirita está en el proceso anódico y resulta ser la

etapa limitante de la reacción siendo mucho mayor la diferencia de potenciales anódicos es mucho mayor a los catódicos.

- La polarización permite evaluar la reacción como una radiografía del proceso, tanto anódico como catódico, pero presenta la desventaja de que solo se pueden evaluar las corrientes involucradas.

En el presente trabajo se estudio la disolución anódica de la calcopirita en una solución de cloruro de sodio y ácido clorhídrico por medio experiencias cronoamperométricas con el fin de determinar la influencia de los iones cloruro en la disolución de cobre y hierro, los electrones involucrados en la reacción y los mecanismos de reacción principales, llegando a las siguientes conclusiones.

- El potencial aplicado influye de manera mucho más considerable en la disolución de cobre que en la de hierro al aumentar el potencial. Se incrementó la disolución de cobre de 2,89 % a 8,90 % cuando se trabajo con potenciales entre 500 y 700 mV vs Ag/AgCl respectivamente.
- Para el caso del hierro la influencia del potencial es menos notoria, aunque también se produjo un aumento de disolución del hierro de 9,58 % a 10,5 % cuando se trabajo con potenciales en el mismo rango, este cambio no fue tan evidente como el encontrado en el cobre.
- Aunque la influencia del potencial impacta de mayor manera en la disolución de cobre, la disolución de hierro fue mayor en todos los potenciales estudiados, siendo su disolución predominante sobre la liberación de cobre desde las partículas de calcopirita y asociando esto a la formación de polisulfuros de cobre.
- La presencia de iones cloruros tiene un efecto positivo sobre la disolución de la calcopirita. Al comparar con el medio sulfato la extracción de cobre se incremento de 0,47 % a 8,90 % y la extracción de hierro se incremento de 0,60 % a 10,5 % cuando se trabajo a 70°C con un potencial aplicado de 700 mV vs Ag/AgCl (3M) durante 12 horas en ambos casos.
- El número de electrones involucrados en la reacción de disolución aumenta de 2 a 5 aproximadamente cuando el potencial aplicado aumenta de 0,5 a 0,7 V vs Ag/AgCl.
- Se determino el mecanismo de reacción de disolución de calcopirita y su dependencia con el potencial aplicado, en donde a bajos potenciales anódicos la reacción más favorable cinéticamente es la de formación de un compuesto polisulfuro que se acumula en la superficie de la calcopirita. Al aumentar el potencial aplicado sobre la calcopirita, este compuesto polisulfuro se descompone para formar azufre elemental.
- La estequiometría propuesta para la disolución de calcopirita en medio cloruro relaciona el rendimiento de disolución de cobre con la formación de un polisulfuro de CuS y al hierro disuelto, teniendo como dependencia el potencial aplicado para conocer la

proporción entre Fe^{3+} y Fe^{2+} liberado, con los electrones transferidos en el sistema de disolución ácida de calcopirita.

- Se determinó adicionalmente, mediante la reacción propuesta, que el compuesto polisulfuro que se forma en la superficie de la calcopirita interactúa con la solución captando cationes (protones H^+) para así mantener la electroneutralidad de la película superficial formada (del sólido).
- La cinética de la disolución de la calcopirita está controlada por fenómenos de difusión a través de las capas de polisulfuro, cuyo espesor varía con el potencial aplicado.
- Los estudios SEM y EDX realizados demuestran la formación de una capa polisulfurada con altas concentraciones de azufre, los cuales estarían asociados principalmente a formación de una capa de CuS y el azufre remanente estaría presente como azufre elemental.
- Los 3 tipos de experimentos estudiados permiten respaldar diferentes estudios existentes y validar la influencia de los cloruros en la disolución de la calcopirita, generando una sinergia de resultados entre ellos.

Anexos

Apéndice A

Cloro vs Sulfato

Adicionalmente se realizaron pruebas comparativas con una solución de H_2SO_4 a 70°C , para determinar la influencia de la solución en la disolución de cobre y hierro. Se midió la corriente en el tiempo como se muestra en la Figura A.1, en la cual se puede ver que se alcanzan corrientes mayores en medio cloruro en comparación a las obtenidas en medio sulfato bajo las mismas condiciones de trabajo.

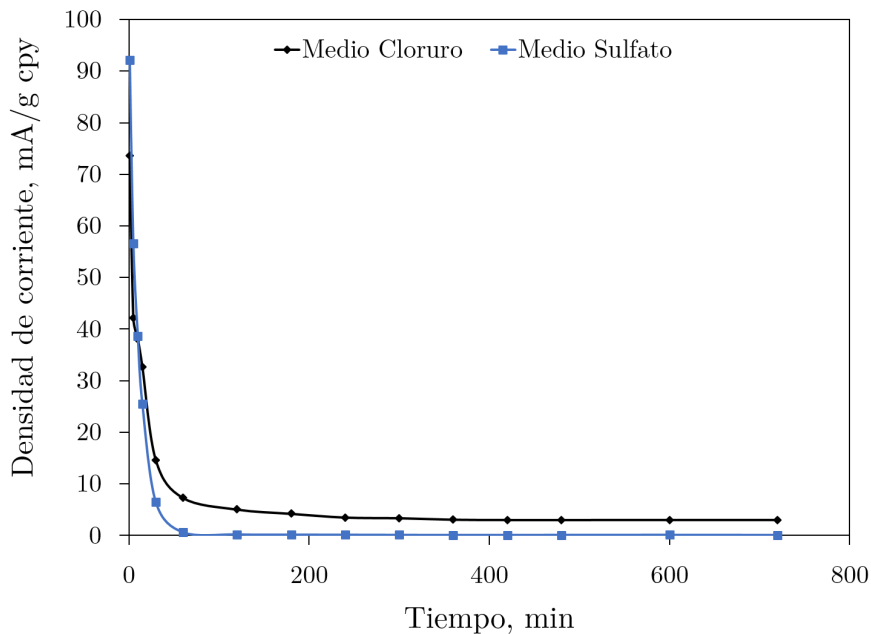


Figura A.1: Corriente en función del tiempo para dos soluciones ácidas, una de cloruro y otra de sulfato.

Del mismo modo se midió la carga eléctrica involucrada en la reacción, obteniéndose los resultados que se muestran en la Figura A.2, donde se puede apreciar una gran diferencia en

la carga participante de la disolución de minerales.

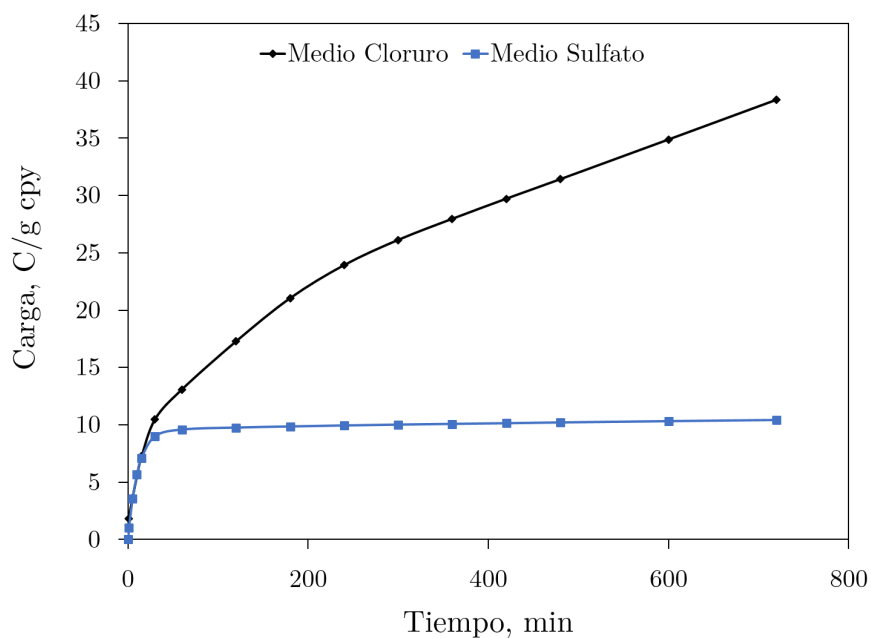


Figura A.2: Carga eléctrica en el tiempo para dos soluciones ácidas, una de cloruro y otra de sulfato.

Podemos notar que cuando se estudió el comportamiento del medio sulfato, el mineral comienza a pasivarse tras los primeros 30 minutos de reacción teniendo un aumento prácticamente insignificante al transcurrir las 12 horas de la prueba. Sin embargo, en el caso del medio cloruro, esta pasivación ocurre de maneras más lenta, siendo el cloruro el medio más idóneo para dicho estudio.

Asimismo, se obtuvieron recuperaciones más altas tanto en cobre como en hierro en el medio con cloruro.

Apéndice B

Temperatura

Se estudió la influencia de la temperatura en la electroquímica de la calcopirita, muchos estudios han demostrado que a mayor temperatura se obtienen mejores resultados de disolución. Esto se ve reflejado en el barrido voltamperométrico realizado a 25°C y a 70°C (Figura B.1), en el cual es posible identificar una notoria diferencia al aumentar la temperatura de trabajo.

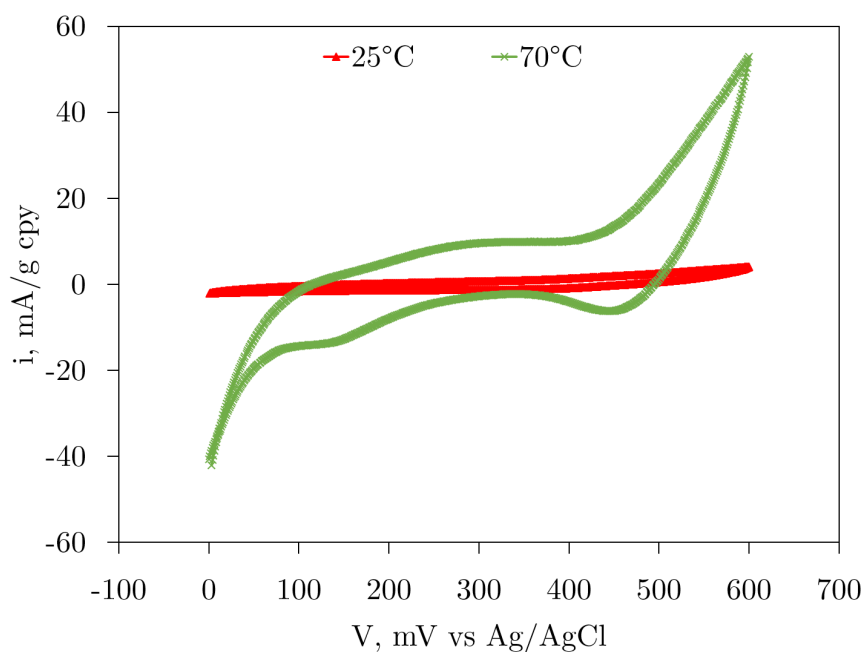


Figura B.1: Influencia de la temperatura en la voltametría cíclica de la calcopirita en medio cloruro.

Apéndice C

Resultados de la disolución anódica de calcopirita

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cada una de las pruebas de disolución anódica de la calcopirita a 70°C en medio cloruro.

C.1 Resultados para el estudio del Cobre

t(min)	$[Cu]_{AQ}$ (mg/L)	mCu_{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	0.60	0.09	0.20 %	0.56
5	0.83	0.12	0.27 %	0.76
10	0.93	0.13	0.30 %	0.84
15	0.99	0.14	0.32 %	0.89
30	1.36	0.20	0.44 %	1.23
60	2.36	0.33	0.74 %	2.06
120	3.16	0.48	1.08 %	3.01
180	4.31	0.62	1.39 %	3.87
240	5.15	0.76	1.72 %	4.77
300	5.50	0.86	1.93 %	5.35
360	5.47	0.91	2.05 %	5.68
420	5.74	0.99	2.24 %	6.22
480	5.81	1.06	2.39 %	6.63
600	5.98	1.14	2.57 %	7.12
720	6.67	1.28	2.89 %	8.01

Tabla C.1: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.

t(min)	$[Cu]_{AQ}$ (mg/L)	mCu_{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	0.68	0.10	0.23 %	0.63
5	1.39	0.20	0.45 %	1.26
10	1.42	0.21	0.46 %	1.28
15	1.76	0.25	0.56 %	1.54
30	1.85	0.29	0.66 %	1.83
60	3.26	0.49	1.11 %	3.09
120	4.20	0.65	1.46 %	4.06
180	4.74	0.76	1.71 %	4.76
240	5.37	0.89	2.01 %	5.57
300	5.79	1.00	2.25 %	6.24
360	6.01	1.09	2.45 %	6.79
420	6.25	1.18	2.65 %	7.36
480	6.65	1.22	2.76 %	7.65
600	7.36	1.38	3.10 %	8.61
720	8.00	1.53	3.44 %	9.55

Tabla C.2: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 600 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl

t(min)	$[Cu]_{AQ}$ (mg/L)	mCu_{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	1.18	0.18	0.40 %	1.11
5	2.06	0.30	0.68 %	1.89
10	2.88	0.41	0.92 %	2.56
15	4.27	0.57	1.30 %	3.61
30	7.24	0.90	2.04 %	5.66
60	9.82	1.16	2.62 %	7.28
120	12.82	1.56	3.53 %	9.79
180	15.63	1.97	4.45 %	12.36
240	17.02	2.26	5.12 %	14.22
300	18.24	2.55	5.79 %	16.06
360	19.47	2.86	6.48 %	17.98
420	20.02	3.11	7.04 %	19.55
480	20.28	3.36	7.61 %	21.11
600	21.04	3.69	8.35 %	23.18
720	21.10	3.93	8.90 %	24.69

Tabla C.3: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Cobre a un potencial aplicado de 700 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl

C.2 Resultados para el estudio del Hierro

t(min)	[Fe] _{AQ} (mg/L)	mFe _{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	9.01	1.35	2.94 %	8.45
5	12.22	1.80	3.92 %	11.26
10	13.36	1.95	4.24 %	12.18
15	13.67	1.99	4.32 %	12.41
30	14.27	2.05	4.47 %	12.83
60	14.95	2.12	4.62 %	13.25
120	15.69	2.34	5.10 %	14.65
180	16.85	2.62	5.70 %	16.35
240	17.46	2.85	6.20 %	17.79
300	18.68	3.14	6.84 %	19.64
360	19.63	3.42	7.45 %	21.40
420	19.58	3.62	7.87 %	22.60
480	19.57	3.81	8.29 %	23.82
600	20.79	4.13	8.99 %	25.80
720	21.45	4.40	9.58 %	27.51

Tabla C.4: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 500 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl

t(min)	$[Fe]_{AQ}$ (mg/L)	mFe_{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	9.46	1.42	3.09 %	8.87
5	10.67	1.59	3.46 %	9.93
10	12.8	1.87	4.06 %	11.66
15	13.79	1.98	4.32 %	12.40
30	14.88	2.10	4.58 %	13.15
60	15.98	2.21	4.82 %	13.84
120	16.45	2.42	5.27 %	15.13
180	17.04	2.64	5.76 %	16.53
240	17.51	2.86	6.23 %	17.89
300	17.77	3.06	6.67 %	19.14
360	18.31	3.29	7.17 %	20.59
420	19.09	3.56	7.74 %	22.22
480	20.06	3.84	8.37 %	24.02
600	21.18	4.16	9.05 %	25.98
720	21.92	4.44	9.67 %	27.76

Tabla C.5: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 600 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.

t(min)	$[Fe]_{AQ}$ (mg/L)	mFe_{Real} acum(mg)	Recuperación (%)	Extracción (mg/g cpy)
0	0.00	0.00	0.00 %	0.00
1	5.18	0.78	1.70 %	4.89
5	9.34	1.36	2.98 %	8.55
10	11.68	1.66	3.64 %	10.46
15	13.46	1.88	4.11 %	11.81
30	14.18	1.96	4.29 %	12.30
60	15.94	2.13	4.67 %	13.41
120	17.16	2.41	5.29 %	15.18
180	18.53	2.72	5.96 %	17.12
240	19.65	3.02	6.61 %	18.99
300	20.08	3.26	7.14 %	20.50
360	20.78	3.53	7.73 %	22.20
420	21.41	3.80	8.33 %	23.91
480	21.48	4.05	8.86 %	25.44
600	22.69	4.44	9.72 %	27.90
720	24.64	4.78	10.47 %	30.07

Tabla C.6: Resultados para cada muestreo durante las 12 horas de disolución de Hierro a un potencial aplicado de 700 mV vs Ag/AgCl en una solución 4M NaCl+0,1M HCl.

Apéndice D

Análisis FRX

Se caracterizó la muestra de calcopirita mediante la técnica de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), en un espectrómetro EDX-720. Los resultados se muestran a continuación.

Sample : EHerlitz
Operator:
Comment : Analisis estandar de muestras polvos LabEDX
Group : M-Polvo Estandar
Date : 2018-01-26 16:34:37

Measurement Condition

Instrument: EDX-720	Atmosphere: Vac.	Collimator: 1(mm)	Spin: Off				
Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time (sec)	DT (%)
Ti-U	Rh 50	990-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 99	40
Na-Sc	Rh 15	1000-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 100	7

Quantitative Result

Analyte	Result	(Std.Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
====[No. 1 Layer]====< Layer1 >=====					
Layer1	6.000 um	(-----)	Fix	-----	-----
C10H8O4	100.000 %	(-----)	Fix	-----	-----
====[No. 2 Layer]====< Base >=====					
S	36.076 %	(0.129)	Quan-FP	S Ka	0.7808
Fe	28.714 %	(0.031)	Quan-FP	FeKa	8.7991
Cu	27.753 %	(0.031)	Quan-FP	CuKa	7.9647
Si	4.009 %	(0.110)	Quan-FP	SiKa	0.0175
Zn	2.476 %	(0.009)	Quan-FP	ZnKa	0.8362
P	0.912 %	(0.073)	Quan-FP	P Ka	0.0081
Re	0.060 %	(0.016)	Quan-FP	ReLa	0.0102

Figura D.1: Resultados caracterización de la muestra de calcopirita inicial por FRX.

Apéndice E

Análisis SEM

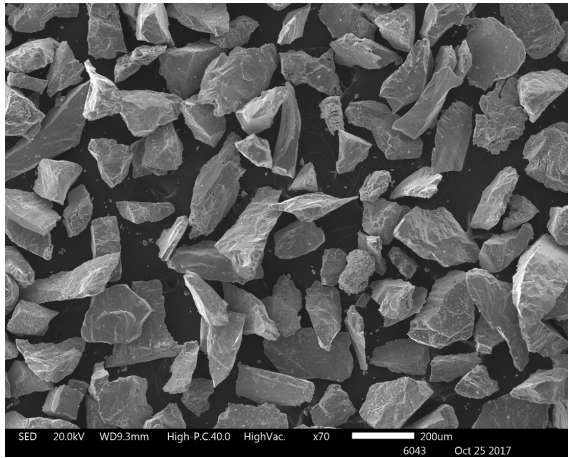
A continuación se muestran los resultados del análisis SEM realizado a las muestras iniciales de calcopirita y posteriormente a los residuos finales de la disolución de calcopirita en medio cloruro a 70°C durante 12 horas.

Muestra Inicial

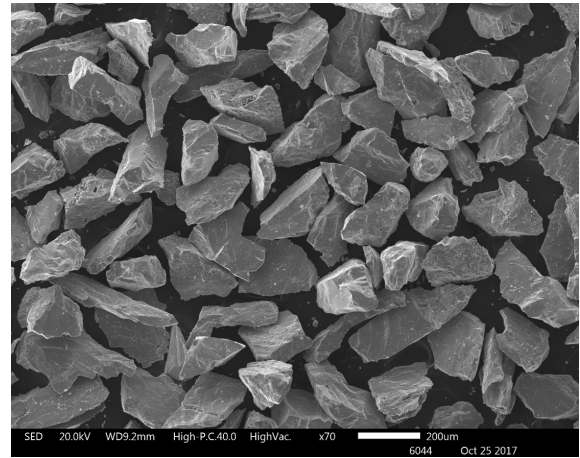
Las Figuras E.1 y E.2 muestran las imágenes SEM de la muestra inicial de calcopirita en dos diferentes escalas (70x y 1000x) para poder apreciar de mejor manera los cambios que tendrá después de ser tratada.

Muestra Final

Las Figuras E.3 y E.4 muestran las imágenes SEM de la muestra final de calcopirita en dos diferentes escalas para poder apreciar de mejor manera los cambios que se obtuvieron después del tratamiento de 12 horas en medio cloruro a potencial constante de 700mV vs Ag/AgCl.

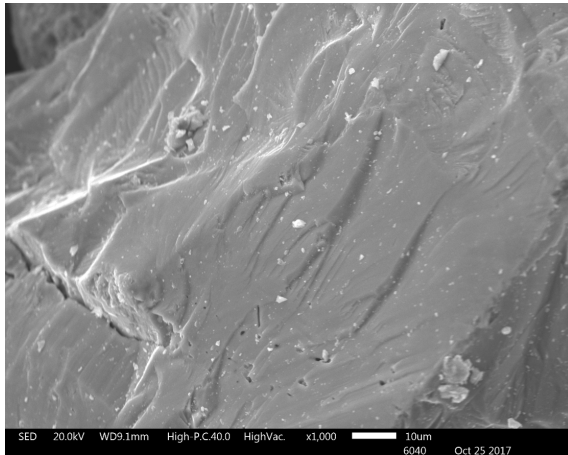


(a)

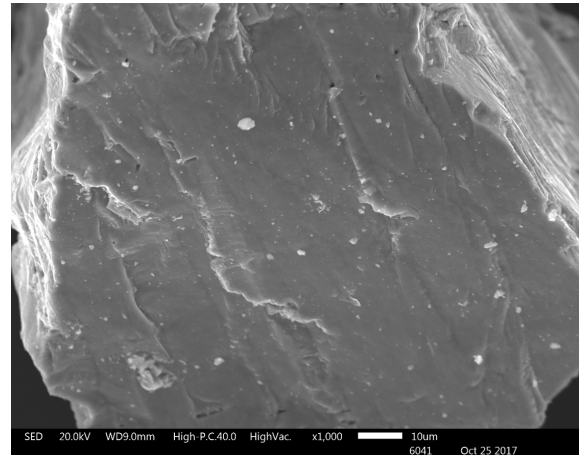


(b)

Figura E.1: En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra inicial de calcopirita, escala 70x.

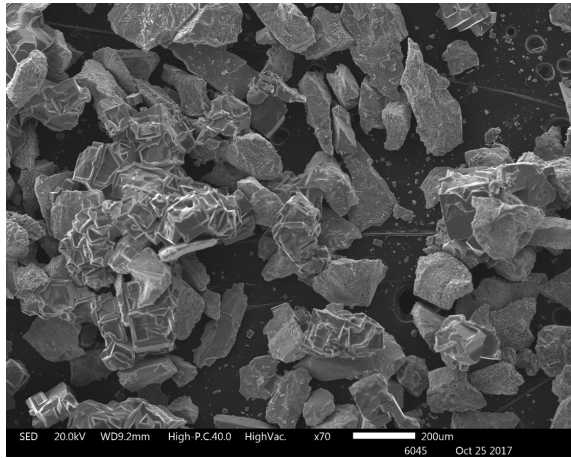


(a)

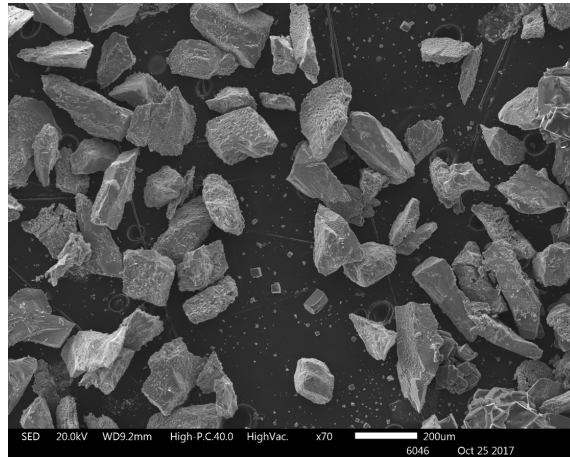


(b)

Figura E.2: En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la calcopirita, escala 1000x.

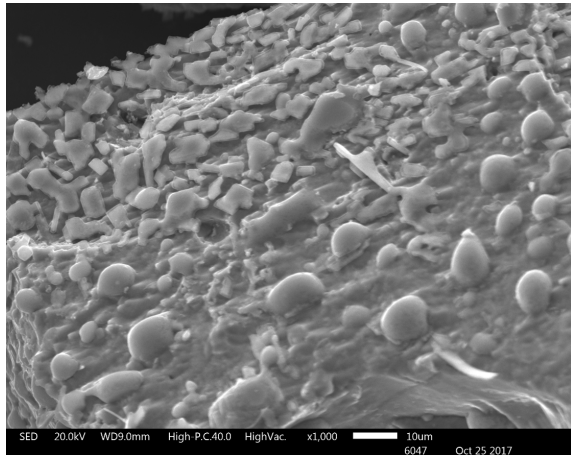


(a)

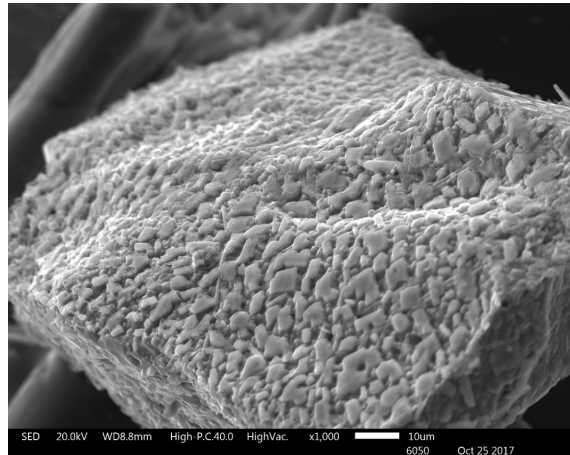


(b)

Figura E.3: En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra final de calcopirita, escala 70x.



(a)



(b)

Figura E.4: En la Figura (a) y (b) corresponden a dos capturas de la muestra final de calcopirita, escala 1000x.

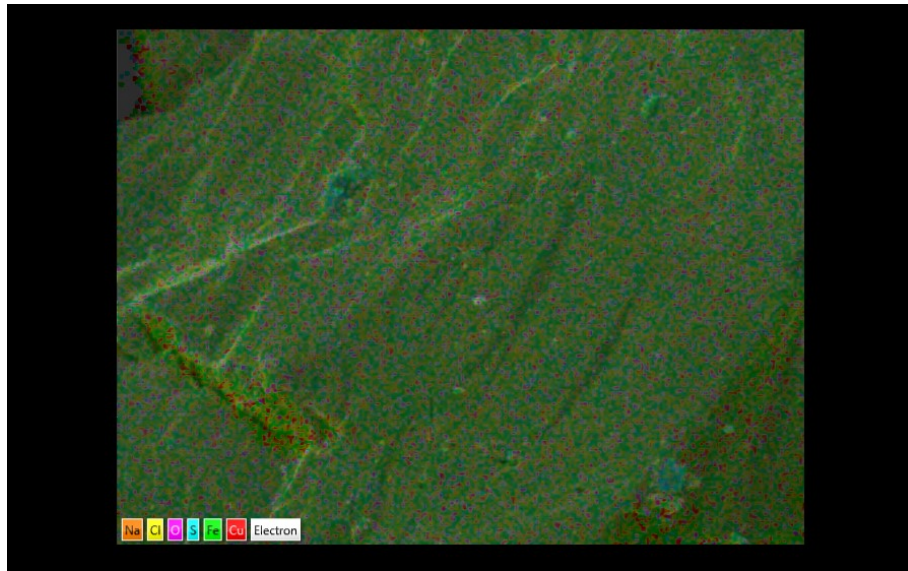
Apéndice F

Análisis EDX

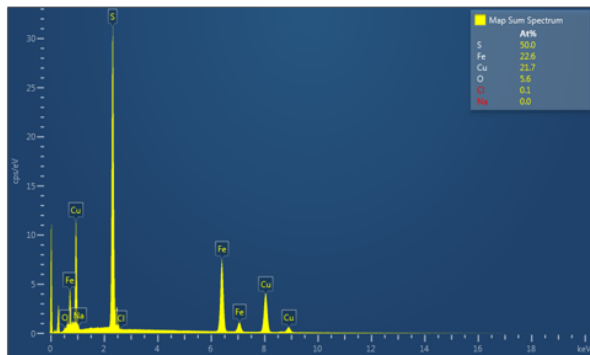
Muestra Inicial

A continuación se muestran los análisis EDX de las imágenes SEM de la muestra inicial de calcopirita, los análisis corresponden a las capturas en escala 1000x de la partícula.

Se realizaron dos estudios de dos muestras aleatorias de la muestra inicial para tener mayor certeza de los datos, los cuales nos demuestran que la composición es prácticamente la misma. En las Figuras F.1 y F.2 la concentración de Cu-Fe-S fue respectivamente de 29,7%-29,8%-32,0% y 30,8%-30,7%-32,8%. Las cuales coinciden con los valores entregados por el estudio FRX realizado a la misma muestra.

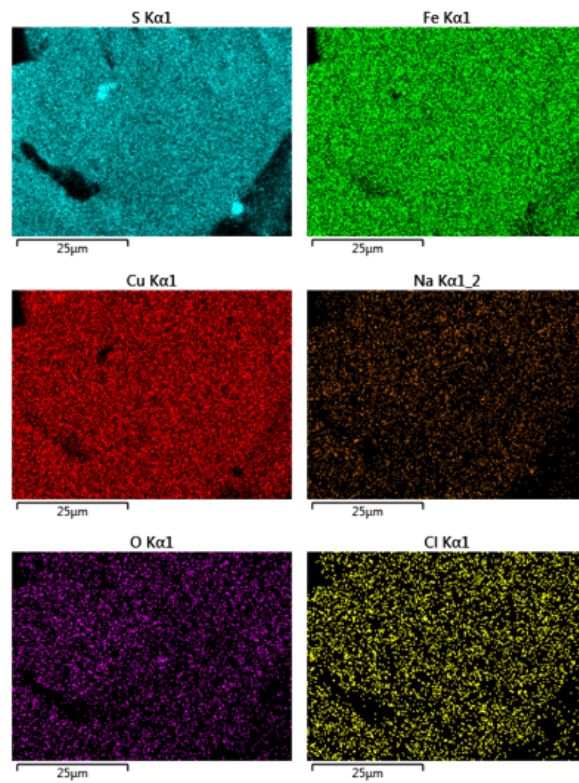


(a)



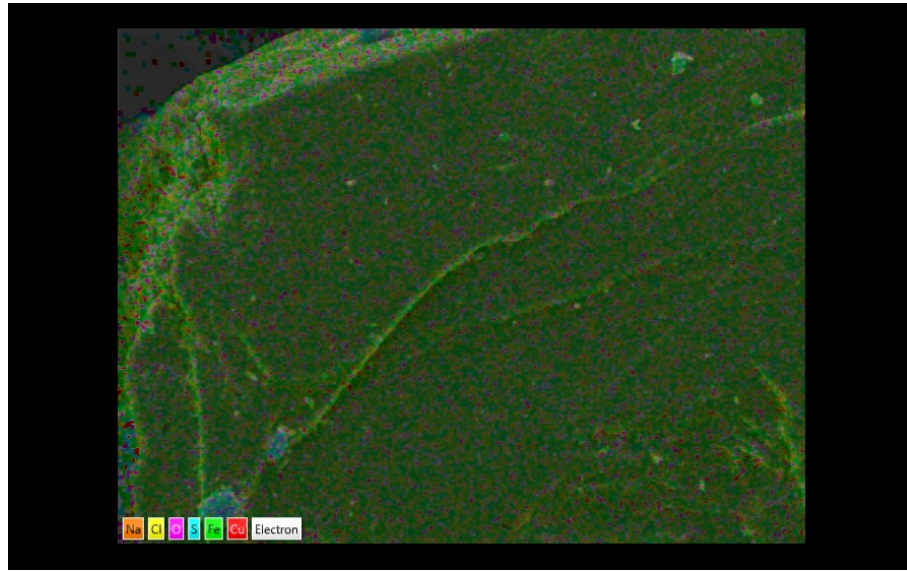
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt% Wt%	Wt% Sigma	Standard Label
O	K series	1,12	0,00377	2,07	0,14	SiO2
Na	K series	0,00	0,00000	0,00	0,00	<u>Albite</u>
S	K series	32,01	0,27579	36,94	0,12	FeS2
<u>Cl</u>	K series	0,04	0,00033	0,05	0,03	<u>NaCl</u>
Fe	K series	29,81	0,29807	29,14	0,12	Fe
Cu	K series	29,74	0,29739	31,80	0,15	Cu
Total:				100,00		

(b)

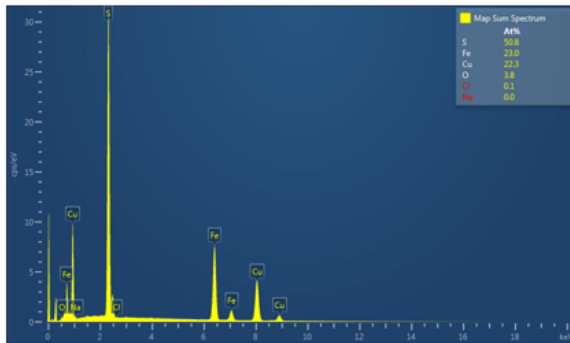


(c)

Figura F.1: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.

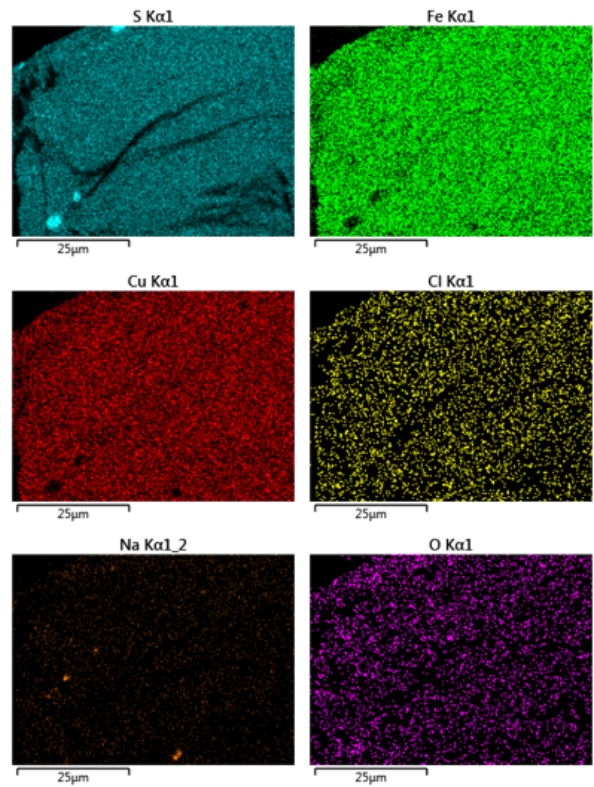


(a)



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label
O	K series	0,76	0,00255	1,38	0,14	SiO2
Na	K series	0,00	0,00000	0,00	0,00	Albite
S	K series	32,81	0,28263	37,08	0,13	FeS2
Cl	K series	0,05	0,00040	0,06	0,03	NaCl
Fe	K series	30,67	0,30666	29,28	0,13	Fe
Cu	K series	30,82	0,30820	32,20	0,16	Cu
Total:				100,00		

(b)



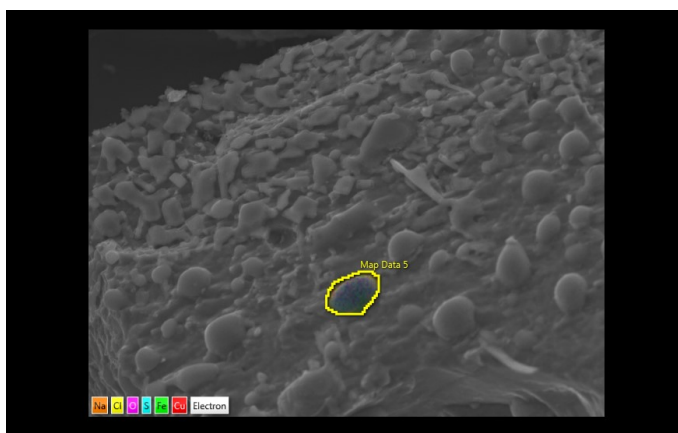
(c)

Figura F.2: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de calcopirita estudiada.

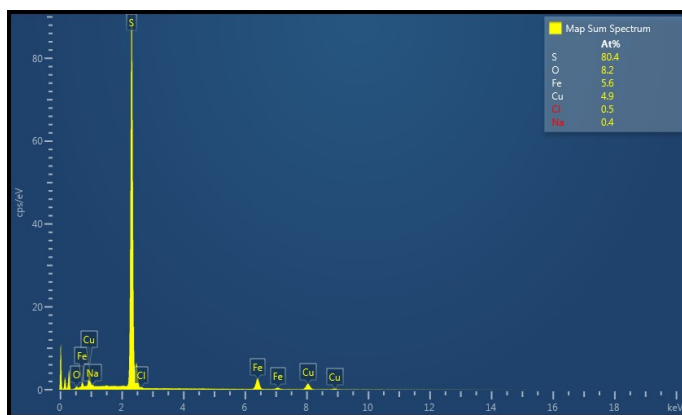
Muestra Final

A continuación se muestran las análisis EDX de las imágenes SEM de las muestras finales de calcopirita en escala 1000x. La primera muestra (Figura F.4) corresponde al residuo de la disolución cuando se aplicó un potencial de 500 mV y la segunda muestra (Figura F.5) corresponde al residuo de la disolución cuando se aplicó un potencial de 700 mV, durante 12 horas en medio cloruro. Se puede apreciar como la concentración de Cu y Fe en los residuos estudiados disminuye a medida que se aumentó el potencial aplicado, lo cual es concordante con los resultados de Cu y Fe obtenidos en solución, los cuales aumentaron a medida que se aumentó el potencial aplicado.

Las Figuras F.3 y F.6, representan a zonas escogidas de las muestras anteriores para poder identificar la alta concentración de azufre en la superficie de las partículas de la muestra final.

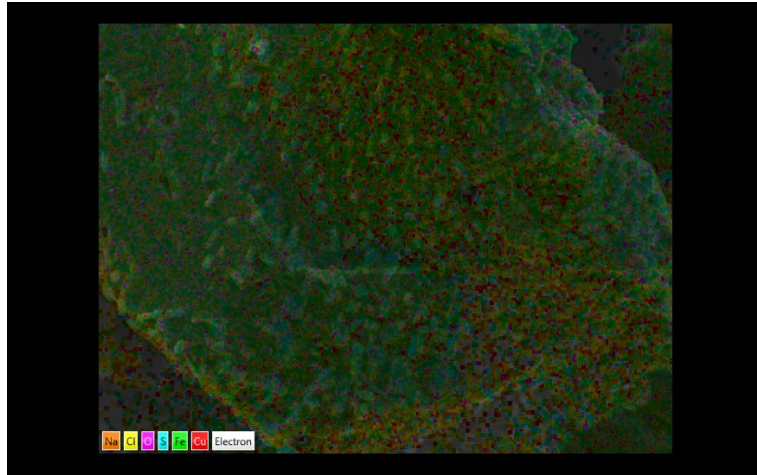


(a)

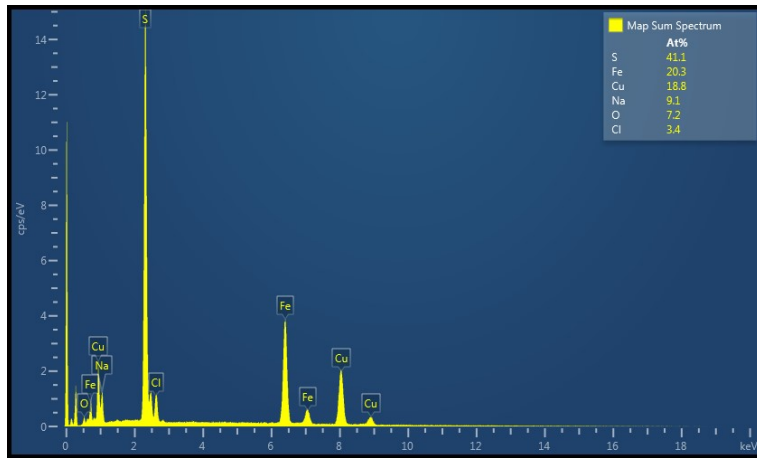


(b)

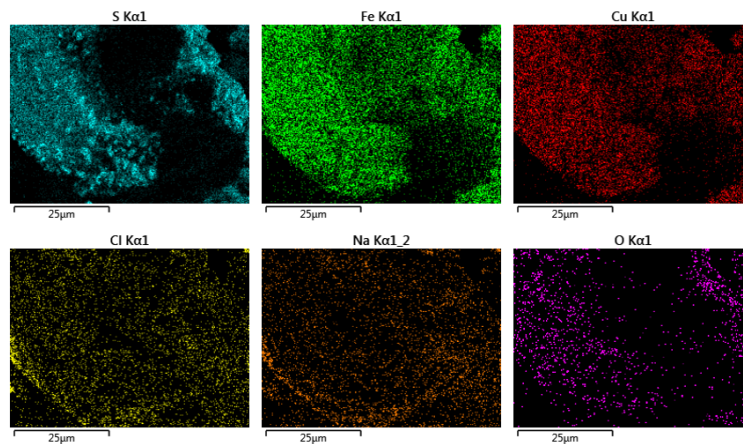
Figura F.3: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX y en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada.



(a)

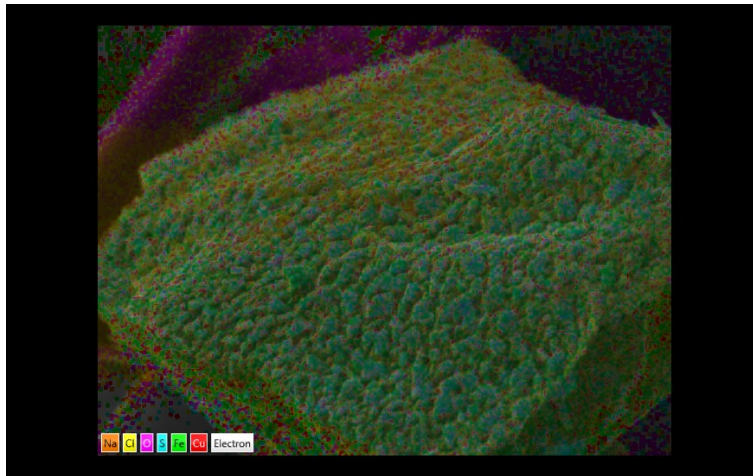


(b)

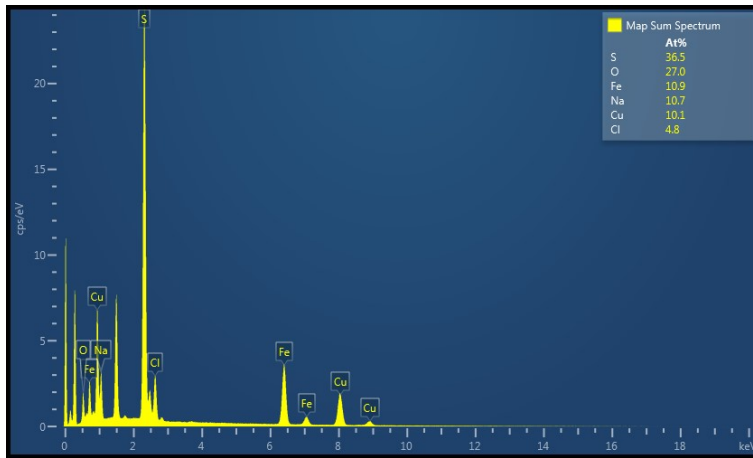


(c)

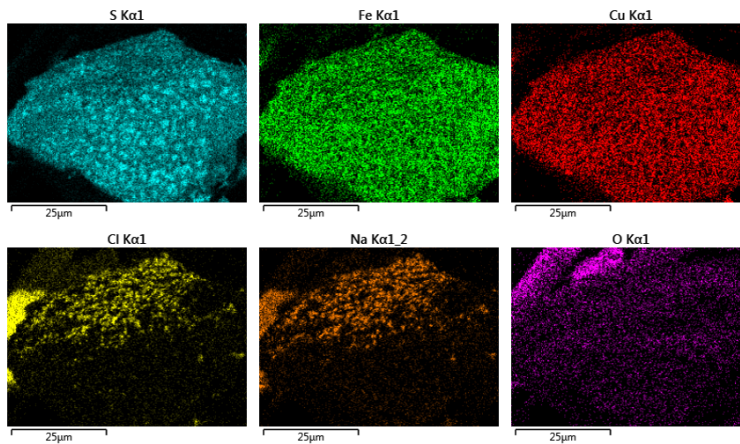
Figura F.4: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 500 mV.



(a)

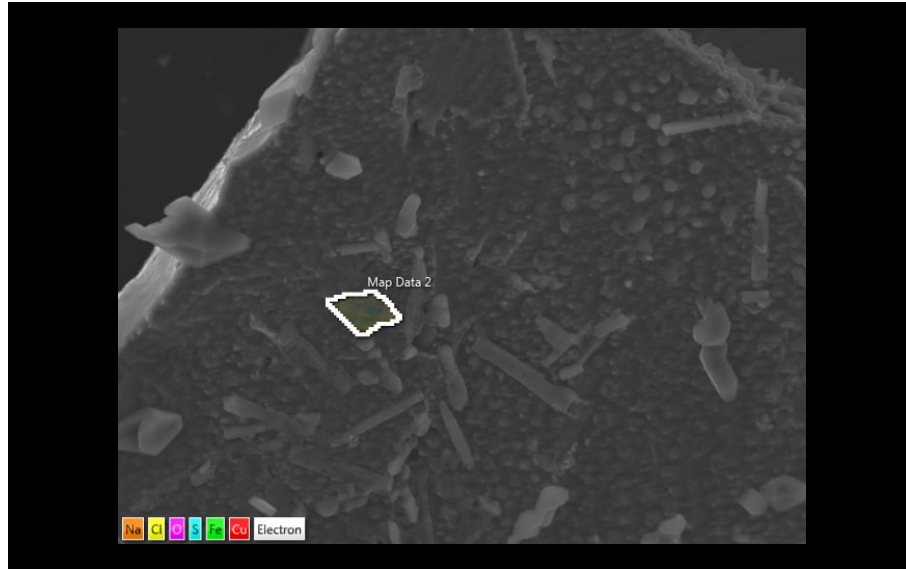


(b)

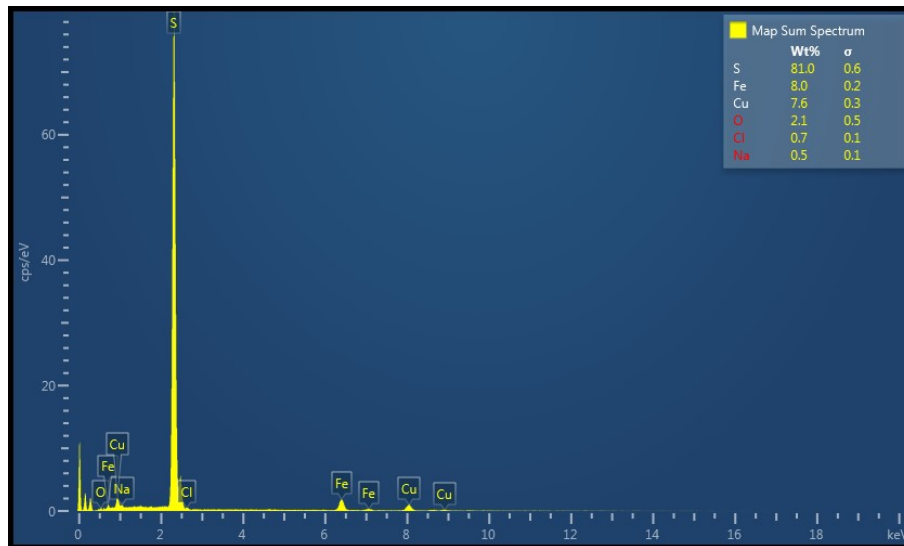


(c)

Figura F.5: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX, en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu y en (c) la distribución de cada elemento en la imagen de la muestra final cuando se aplicó un potencial de 700 mV.



(a)



(b)

Figura F.6: En la Figura (a) corresponde a la imagen SEM analizada por EDX y en (b) se muestra el mapeo correspondiente al análisis EDX de (a) y las concentraciones equivalentes de O, Na, S, Cl, Fe, Cu de la muestra final estudiada.

Bibliografía

- Almeida, T., Marsalha, E., Alves, H., Matencio, T., and Cunha, V. (2016). Electrochemical study of chalcopyrite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 149, pages 25–33.
- Ammou-Chokroum, M., Cambazoglu, M., and Steinmetz, D. (1977). Oxydation menagée de la chalcopyrite en solution acide: analyses cinétique de réactions. ii: modèles diffusionales. *Bulletin de la Societe franise de Mineralogie et de Cristallographie*, 100, pages 161–177.
- Bard, A. and Faulkner, L. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York.
- Bard, A. and Faulkner, L. (2001). *Electroquimical Methods (Fundamentals and Applications) (Segunda ed.)*. New York: John Wiley y Sons, Inc.
- Biegler, T. and Horne, M. (1985). The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 6, pages 1363–1369.
- Biegler, T. and Swift, D. (1979). Anodic electrochemistry of chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9, pages 545–554.
- Bobadilla-Fazzini, R., Pérez, A., Gautier, V., Jordan, H., and Parada, P. (2017). Primary copper sulfides bioleaching vs chloride leaching: Advantages and drawbacks. *Hydrometallurgy*, 168, pages 26–31.
- Bonan, M., Demarthe, J., Renon, H., and Baratin, F. (1981). Chalcopyrite leaching by $cucl_2$ in strong nacl solutions. *Metallurgical Transactions B*, 12B, pages 269–274.
- Burdick, C. and Ellis, J. (1917). The crystal structure of chalcopyrite determined by x-rays. *Journal of the American Chemical Society*, 39(12), pages 2518–2525.
- Cai, Y., Chen, X., Ding, J., and Zhou, D. (2012). Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy* 113-114, pages 109–118.

- Carneiro, M. and Leao, V. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 87, pages 73–82.
- Cheng, C. and Lawson, F. (1991). the kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 27, pages 155–190.
- Cifuentes, L., Mondaca, C., and Casas, J. (2004). The effectiveness of membrane systems for the separation of anolyte and catholyte in a lab-scale copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis. *Minerals Engineering*, 17, pages 803–809.
- Cochilco (2017). Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades. Technical report, Dirección de estudios y políticas públicas.
- Córdoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., and Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. part i: General aspects. *Hydrometallurgy, Volume 93 (3)*, pages 81–87.
- Córdoba, E. (2005). *Nuevas evidencias sobre los mecanismos de lixiviación química y biológica de la calcopirita*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- Dana, J. and Hurlbut, C. (1987). *Manual de mineralogía*. Reverté.
- Donnay, G., Corliss, L., Donnay, J., Elliott, N., and Hastings, J. (1958). Symmetry of magnetic structures: magnetic structure of chalcopyrite. *Physical Review*, 112(6), page 1917.
- Dutrizac, J. (1978). The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical Transactions B*, 9B, pages 431–439.
- Dutrizac, J. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions B*, 12(2), pages 371–378.
- Dutrizac, J. (1989). Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*.
- Dutrizac, J. (1990). Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 23(2), pages 153–176.
- Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29, pages 1–45.
- Dutrizac, J. and MacDonald, R. (1971). The effect of some sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions. *Metallurgy Transactions, Volume 2*, pages 2310–2312.

- Dutrizac, J. and MacDonald, R. (1973). The effect of some impurities on the rate of chalcopyrite dissolution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 12(4), pages 409–420.
- Elomaa, H. and Lundstrom, M. (2016). Leaching of pyrite in cupric chloride solution. *Mineral Engineering Conference, VIII*, pages 222–225.
- Fontana, M. (1987). *Corrosion engineering*. Mc Graw-Hill Book Company, America.
- Fritz, J. (1980). Chloride complexes of CuCl_2 in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(18), pages 2241–2246.
- Gerlach, J., Gock, E., and Ghosh, S. (1972). Activation and leaching of chalcopyrite concentrates with dilute sulfuric acid. *AIME International Symposium*, pages 403–416.
- González, A. (2000). comunicación oral "gerente de estudios de mercado, minera escondida ltda.
- Havlik, T. (2008a). Leaching in chloride media. *Hydrometallurgy*, pages 242–254.
- Havlik, T. (2008b). Thermodynamic studies of heterogeneous systems in an aqueous medium. *Hydrometallurgy*, pages 96–172.
- Herreros, O., Quiroz, R., Restovic, A., and Viñals, J. (2005). Dissolution kinetics of metallic copper with $\text{CuSO}_4\text{-NaCl-HCl}$. *Hydrometallurgy*, 77, pages 183–190.
- Hirato, T., Majima, H., and Awakura, Y. (1987). The leaching of chalcopyrite with cupric chloride. *Metallurgical Transactions B*, 18(1), pages 31–39.
- Hiroiyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., and Tsunekawa, M. (1997). A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, 47(1), pages 37–45.
- Holmes, P. R. and Crundwell, F. K. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2), pages 263–274.
- Jordan, H., Sanhueza, A., Gautier, V., Escobar, B., and Vargas, T. (2006). Electrochemical study of the catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite at 70 °C. *Hydrometallurgy, Volume 83 (1)*, pages 55–62.
- Klauber, C. (2008). A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing*, 86:1–17.
- Lee, M., Nicol, M., and Bassom, P. (2008). Cathodic processes in the leaching and electro-

- chemistry of covellite in mixed sulfate-chloride media. *Journal of Applied Electrochemistry*, *38*(3), pages 363–369.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas (Tercera Ed.)*. Limusa Willey, México.
- Li, J., Zhong, T., and Wadsworth, M. (1992). Application of mixed potential theory in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, *29*, pages 47–60.
- Limpo, J. (1997). Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: cinética de la lixiviación de la esfalerita. *Revista de Metalurgia*, *33*(4), pages 258–270.
- Lin, H., Wu, X., and Rao, P. (1991). The electrowinning of copper from a cupric chloride solution. *JOM*, *43*(8), pages 60–65.
- Linge, H. (1977). Reactivity comparison of australian chalcopyrite concentrates in acidified ferric solution. *Hydrometallurgy*, *2*(3), pages 219–233.
- Lu, Z., Jeffrey, M., and Lawson, F. (2000a). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, *56*, pages 189–202.
- Lu, Z., Jeffrey, M., and Lawson, F. (2000b). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, *56*, pages 145–155.
- Lundström, M., Aromma, J., and Forsén, O. (2009). Redox potential characteristics of cupric chloride solutions. *Hydrometallurgy*, *95*(3-4), pages 285–289.
- Lundström, M., Liipo, J., and Aromma, J. (2012). Dissolution of copper and iron from sulfide concentrates in cupric solution. *International Journal of Mineral Processing*, *102-103*, pages 13–18.
- Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T., and Tanaka, T. (1985). The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *24*(4), pages 293–291.
- McDonald, G., Saud, A., Barger, M., Koutsky, J., and Langer, S. (1987). The fate of gold in cupric chloride. *Hydrometallurgy*, *18*, pages 321–336.
- Miki, H. and Nicol, M. (2008). The kinetics of the copper-catalysed oxidation of iron(ii) in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, pages 971–979.
- Mukherjee, T., Hubli, R., and Gupta, C. (1985). A cupric chloride-oxygen leach process for

- a nickel-copper sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 15, pages 25–32.
- Munoz, P., Miller, J. D., and Wadsworth, M. E. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B, Volume 10 (2)*, pages 149–158.
- Nicol, M., Miki, H., and Zhang, S. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. *Hydrometallurgy*, 171, pages 198–205.
- Nicol, M., Tjandrawan, V., and Zhang, S. (2016). Cathodic reduction of iron(iii) and copper(ii) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, pages 113–122.
- Nicol, M. and Zhang, S. (2016). Anodic oxidation of iron(ii) and copper(i) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, pages 167–173.
- Nicol, M. and Zhang, S. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Potentiostatic measurements. *Hydrometallurgy*, 167, pages 72–80.
- O'Malley, M. and Liddell, K. (1987). Leaching of CuFeS_2 by aqueous FeCl_3 , HCl and NaCl : Effects of solution composition and limited oxidant. *Metallurgical Transactions B*, 18(3), pages 505–510.
- Palmer, B., Nebo, C., Rau, M., and Fuerstenau, M. (1981). Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride-bearing lixivants. *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, 12(3), pages 595–601.
- Park, H., Mohapatra, D., Hong-In, K., and Xueyi, G. (2007). Dissolution behavior of a complex Cu-Ni-Co-Fe matte in CuCl_2 - NaCl - HCl leaching medium. *Separation and Purification Technology*, 56, pages 303–310.
- Parker, A., Paul, R., and Power, G. (1981). Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118, pages 305–316.
- Pauling, L. and Brockway, L. (1932). The crystal structure of chalcopyrite CuFeS_2 . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 82(1-6), pages 188–194.
- Peters, E. (1992). Hydrometallurgical process innovation. *Hydrometallurgy*, pages 431–459.
- Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H., and Ho, E. (2005). An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions. *Metallurgical and Materials Transactions*, 36B, pages 313–325.

- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P., and Schippers, A. (2001). (bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, pages 159–175.
- Senanayake, G. (2009). A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy*, 98, pages 21–32.
- Silvester, E., Grieser, F., Healy, T., Meisel, D., and Sullivan, C. (1994). Thermodynamics and kinetics of the reaction of copper (ii) and iron(iii) with ultra-small colloidal chalcopyrite (cufes₂). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(21), pages 3301–3307.
- Skrobian, M., Havlik, T., and Ukasik, M. (2004). Effect of nacl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*, 77, pages 109–114.
- Sttot, M., Watling, H., Frnazmann, P., and Sutton, D. (2000). The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering*, 13(10-1), pages 1117–1127.
- Sullivan, J. (1933). Chemical and physical features of copper leaching. *Hydrometallurgy*, pages 515–546.
- Torma, A. (1991). Electrochemistry of a semiconductor chalcopyrite concentrate leaching by thiobacillus ferrooxidans. Technical report, EG and G Idaho, Inc., Idaho Falls, ID (United States).
- Tshilombo, A. (2004). *Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching solutions*. PhD thesis, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.
- Vargas, T. and Davis-Belmar, C. (2014). Biological and chemical control in copper bioleaching processes: When inoculation would be of any benefit? *Hydrometallurgy*, 150, pages 290–298.
- Velásquez-Yévenes, L. (2009). *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media*. PhD thesis, Murdoch University, Australia.
- Velásquez-Yévenes, L., Miki, H., and Nicol, M. (2010a). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, 103, pages 80–85.
- Velásquez-Yévenes, L., Miki, H., and Nicol, M. (2010b). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2. effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, 103, pages 80–85.

- Velásquez-Yévenes, L., Nicol, M., and Miki, H. (2010c). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1. the effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, *103*, pages 108–113.
- Wang, S. (2005). Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *JOM*, *57(7)*, pages 48–51.
- Warren, G., Wadsworth, M., and El-Raghy, S. (1982). Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, *13(4)*, pages 571–579.
- Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, *27*, pages 285–316.
- Yazici, E. and Deveci, H. (2013). Extraction of metals from waste printed circuit boards (wpcbs) in h2so4-cuso4-nacl solutions. *Hydrometallurgy*, *139*, pages 30–38.
- Yin, Q., Kelsall, G., Vaughan, D., and England, K. (1995). Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite. *Geochim, Acta* *59*, pages 1091–1100.
- Zhao, H., Chang, J., Boika, A., and Bard, A. (2013). Electrochemistry of high concentration copper chloride complexes. *Analytical Chemistry*, *85*, pages 7696–7703.