



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

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN OXIDATIVA DE MINERALES
SULFURADOS DE COBRE EN SOLUCIONES CLORURADAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GONZALO ESTEBAN TAPIA VILLEGAS

PROFESOR GUÍA:
JOSÉ TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
GONZALO MONTES ATENAS
FRANCISCO GRACÍA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE
2023

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
Ingeniero Civil Químico
POR: GONZALO ESTEBAN TAPIA VILLEGAS
FECHA: 2023
PROF. GUÍA: JOSÉ TOMÁS VARGAS VALERO

ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN OXIDATIVA DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE EN SOLUCIONES CLORURADAS

El propósito de este estudio es investigar la lixiviación de la calcopirita en medios clorurados con el objetivo de ampliar nuestro conocimiento sobre los mecanismos de reacción y la cinética de disolución de este mineral. En este contexto, se estudia el efecto de la concentración de cloruro (NaCl) y la de ion cúprico (Cu^{2+}), éste último toma el rol de agente oxidante.

Los experimentos se llevan a cabo en una solución lixivante de 0,1 M HCl con variaciones respectivas de NaCl (1, 2 y 4 M) y de Cu^{2+} (0,1, 0,2, 0,3 g L^{-1}). La masa de calcopirita utilizada es de 2 g en 0,5 L de solución. Estos experimentos tienen una duración de 336 horas y se realizan a una temperatura constante de 30 °C, con una agitación constante a 200 rpm. Además, se utiliza un aireador continuo que inyecta 3,5 L min^{-1} de aire en la solución, cumpliendo la función de agente oxidante secundario para regular el potencial de oxidación (Eh). Se mide el potencial con un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl).

Los resultados concluyen que el aumento de la concentración de ion cúprico genera un efecto positivo en la disolución de la calcopirita. Mientras que en el caso del estudio de la concentración de NaCl , el aumento generó una baja recuperación, esto se debe al alto potencial promedio de las soluciones lixiviantes ($> 630\text{mV}$), lo que genera una capa pasivante en la superficie del mineral disminuyendo la velocidad de reacción de la calcopirita. La mayor recuperación porcentual de cobre fue de 20,82 % y se obtuvo en las condiciones lixiviantes de 1 M NaCl y 0,3 g L^{-1} . El modelo cinético que controla principalmente la disolución de calcopirita es el control químico.

*A mi familia y a todas las personas que influyeron positivamente en mi.
A los/las que siempre estuvieron.*

Agradecimientos

A mi familia, que siempre me ha respaldado en la búsqueda de mis sueños y ha sido mi refugio en los momentos difíciles, ofreciéndome protección.

A todos mis amigos y amigas que hice en la universidad, fueron mi familia en Santiago. Siempre encontré apoyo y estoy muy agradecido de aquello. Al Luciano, Anto y Parta fueron los mejores compas de carrera. A los k de la ebria, un grupo lleno de risas y amor que escuchaban mis historias matutinas con paciencia y atención. A los cabros de Lira, familia de amigos colocolinos de La Serena que nos conocemos hace muchos años y compartimos la misma pasión por el albo. A los chepik, un grupo de amigos muy sano que he tenido la fortuna de conocer lugares muy lindos. A los Cht, amigos y vecinos de la vida. A todos y todas, los quiero mucho.

A la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, por formarme como un profesional íntegro, con una perspectiva social y el deseo constante de contribuir positivamente a la sociedad. Gracias por proporcionarme las herramientas necesarias para abordar de manera efectiva los desafíos que surgen en mi camino.

Al profesor Tomás Vargas, por brindarme la valiosa oportunidad de ser su alumno tesista, por depositar su confianza en mí y permitirme adquirir nuevos conocimientos. Agradezco sinceramente su inquebrantable dedicación a la enseñanza y su comprensión al superar las adversidades presentes en el camino.

A mis compañeros de laboratorio, en particular, quiero expresar mi agradecimiento a Kathy y Pablo por su paciencia y apoyo constante al ayudarme a abordar los desafíos que surgieron en este proyecto.

Al personal del laboratorio de Hidrometalurgia, por proveerme las herramientas necesarias para llevar a cabo este proyecto y por siempre contribuir con insumos y equipos de alta calidad de manera oportuna.

Al Hulk, un perro apañador, gracias por acompañarme en mis momentos de estudio nocturno y brindarme de forma silenciosa tu cariño en los momentos que más lo necesite. Gracias por ser un fiel amigo.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Fundamento 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
2.2. Procesos hidrometalúrgicos en medio cloruro	5
2.2.1. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro	6
2.2.2. Lixiviación de calcopirita en medio cloruro.	7
2.3. Cinética de lixiviación de sulfuros	8
2.4. Modelos cinéticos de lixiviación	8
2.4.1. Modelo de conversión progresiva	8
2.4.2. Modelo de núcleo sin reaccionar	9
2.4.2.1. Control por difusión en capa porosa	10
2.4.2.2. Control por reacción química	11
2.4.2.3. Control Mixto	12
2.5. Química de las soluciones con cloruro	12
2.5.1. Formación de Cloro - Complejos	13
2.5.2. Solubilidad	13
2.5.3. Potencial de oxidación	15
3. Estado del Arte	16
3.1. Estudios de disolución de calcopirita en medio cloruro	16
3.1.1. Estudios de lixiviación de calcopirita en medio cloruro	16
4. Objetivos	20
4.1. General	20
4.2. Específicos	20
5. Metodología	21
5.1. Materiales y Reactivos	21
5.1.1. Pretratamiento del mineral particulado	21
5.1.2. Caracterización de las muestras de mineral	21
5.1.3. Reactivos	21
5.2. Procedimiento Experimental	22
5.2.1. Montaje Experimental	22
5.2.2. Experimentos de lixiviación de calcopirita	22

6. Resultados	24
6.1. Caracterización de la muestra de calcopirita	24
6.2. Análisis de las soluciones	25
6.3. Experimentos de lixiviación de calcopirita	26
6.3.1. Efecto de la concentración de NaCl	26
6.3.2. Efecto de la concentración del ion cúprico	30
6.4. Composición de Residuos	34
7. Discusiones	35
7.1. Experimentos de Lixiviación de calcopirita en medio cloruro	35
7.1.1. Efecto de la concentración de NaCl	35
7.1.2. Efecto de la concentración del ion cúprico	37
7.2. Consideraciones	38
8. Conclusiones	39
Bibliografía	40
Anexos	44
Anexo A. Campos de estabilidad de cloro complejos a distintas concentra- ciones de ion cúprico	44
Anexo B. Estimación de la concentración promedio de Cu^+ y Cu^{2+}	46
Anexo C. Composición porcentual de los Residuos de los experimentos por difracción de rayos X	47

Índice de Tablas

2.1.	Cloro - complejos de los iones cúprico y cuproso. (Se incluyen solo los iones del presente estudio) [5] [6].	13
5.1.	Parámetros considerados en los experimentos de lixiviación.	23
6.1.	Composición de la muestra de mineral por difracción de rayos X.	24
6.2.	Composición química de la muestra de mineral.	24
6.3.	Concentración inicial de Cu en las soluciones lixiviantes. Experimento 1 (1 M NaCl); Experimento 2 (2 M NaCl); Experimento 3 (4 M NaCl).	25
6.4.	Concentración inicial de Cu en las soluciones lixiviantes. Los experimentos 1, 4 y 5 tienen la misma concentración de NaCl (1 M NaCl).	25
6.5.	Recuperación porcentual de Cu a distintas concentraciones de NaCl.	27
6.6.	Potencial medido en lixiviación de calcopirita en diferentes concentraciones de NaCl.	27
6.7.	Estimación de concentración molar de iones cuproso y cúprico según el potencial medido de la solución de lixiviación. Exp 1(1M NaCl), Exp 2(2M NaCl), Exp 3(4M NaCl).	28
6.8.	Recuperación porcentual de Fe a distintas concentraciones de NaCl.	28
6.9.	Tiempo necesario para lixiviar todo la calcopirita presente.	30
6.10.	Recuperación porcentual de Cu a distintas concentraciones del ion cúprico $[Cu^{2+}]$	31
6.11.	Datos del potencial medido en lixiviación de calcopirita en diferentes concentraciones de ion cúprico.	31
6.12.	Estimación de concentración molar de iones cuproso y cúprico según el potencial medido de la solución de lixiviación. Exp 4 (0,1 g L ⁻¹ Cu ²⁺), Exp 1 (0,2 g L ⁻¹ Cu ²⁺), Exp 2 (0,3 g L ⁻¹ Cu ²⁺)	33
6.13.	Recuperación porcentual de Fe a distintas concentraciones del ion cúprico $[Cu^{2+}]$	33
6.14.	Tiempo necesario para lixiviar todo la calcopirita presente.	34
B.1.	Potencial promedio en la solución y potencial formal experimental.	46
C.1.	Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 1; $[NaCl] = 1M$; $[Cu^{2+}] = 0,2 g L^{-1}$	47
C.2.	Composición química de la muestra residual. Exp 1; $[NaCl] = 1M$; $[Cu^{2+}] = 0,2 g L^{-1}$	47
C.3.	Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 2; $[NaCl] = 2M$; $[Cu^{2+}] = 0,2 g L^{-1}$	48
C.4.	Composición química de la muestra residual. Exp 2; $[NaCl] = 2M$; $[Cu^{2+}] = 0,2 g L^{-1}$	48
C.5.	Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 3; $[NaCl] = 4M$; $[Cu^{2+}] = 0,2 g L^{-1}$	48

C.6.	Composición química de la muestra residual. Exp 3; [NaCl] = 4M; [Cu ²⁺] = 0,2 g L ⁻¹	49
------	--	----

Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructura cristalina de la calcopirita [18].	3
2.2.	Diagrama de Eh – pH para el sistema de Cu-Fe-S-H ₂ O a 25 °C [22].	4
2.3.	Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu ⁺ y Cu ²⁺ en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a [Cu ²⁺] = 1,5 mM. Los campos de estabilidad para las concentraciones de ion cúprico 3,10 y 4,7 mM están en Anexo A	6
2.4.	Esquema del modelo de conversión progresiva [42].	9
2.5.	Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar [42].	9
2.6.	Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa porosa es la resistencia controlante [42].	10
2.7.	Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante [42].	11
2.8.	Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H ₂ O a diferentes temperaturas [5].	14
2.9.	Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl ₂ en agua [5].	14
2.10.	Potencial de equilibrio en una solución 4M NaCl - 0.5 M HCl a 30°C versus potencial estándar a 25 °C de varios pares redox [5].	15
3.1.	Modelo de la oxidación de la calcopirita utilizando Fe ³⁺ como agente oxidante, en la cual se forma una capa interna de polisulfuro (C _p) y una capa exterior de azufre poroso (S ^o) [25].	17
5.1.	Esquema del sistema utilizado para la lixiviación de calcopirita. Elaboración propia.	22
6.1.	Difractograma de la muestra del mineral por microscopía.	25
6.2.	Resultados de la concentración de cobre (en ppm) obtenidos durante los experimentos de lixiviación de calcopirita a diferentes concentraciones de NaCl.	26
6.3.	Recuperación de Cu(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de NaCl.	27
6.4.	Registro del potencial a lo largo del tiempo en una solución lixivante con diversas concentraciones de NaCl. Eh Iniciales: 708,4 mV (1M NaCl); 784,4 mV (2M NaCl); 815,4 mV (4M NaCl).	28
6.5.	Recuperación de Fe(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de NaCl.	29
6.6.	Gráficos del modelo de núcleo sin reaccionar por reacción química (a) y control por difusión (b) para los casos en los que varía la concentración de NaCl.	29
6.7.	Resultados de la concentración de cobre (en ppm) obtenidos durante los experimentos de lixiviación de calcopirita a diferentes concentraciones de ion cúprico.	30
6.8.	Recuperación de Cu(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico Cu ²⁺	32

6.9.	Registro del potencial a lo largo del tiempo en una solución lixivante con diversas concentraciones de ion cúprico. Eh Iniciales: 686,4 mV (0,1 g L ⁻¹); 708,4 mV (0,2 g L ⁻¹); 749,4 mV (0,3 g L ⁻¹).	32
6.10.	Recuperación de Fe(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico Cu ²⁺	33
6.11.	Gráficos del modelo de núcleo sin reaccionar por reacción química (a) y control por difusión (b) en los casos que varía la concentración de Cu ²⁺	34
A.1.	Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu ⁺ y Cu ²⁺ en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a [Cu ²⁺] = 3,1 mM.[35]	44
A.2.	Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu ⁺ y Cu ²⁺ en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a [Cu ²⁺] = 4,7 mM. [35]	45

Capítulo 1

Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) es un mineral sulfurado ampliamente presente en la naturaleza. Posee propiedades semiconductoras y es considerado como un mineral altamente refractario a la lixiviación [1]. Asimismo, representa aproximadamente el 70 % de las reservas mundiales de cobre [1], lo que la convierte en la principal fuente de extracción de este mineral y, en consecuencia, en un recurso fundamental para la industria minera.

Por otro lado, la lixiviación se define como la extracción de constituyentes solubles de un mineral sólido mediante la aplicación de un fluido, denominado lixivante, con el fin de obtener el metal objetivo en una solución líquida. Los minerales de interés casi siempre están asociados con otros minerales sin valor comercial, llamados minerales de ganga, que, en la mayoría de los casos, constituyen la mayor parte del volumen de mineral. La lixiviación es un proceso de disolución complejo que requiere que los reactivos adecuados, en solución acuosa, entren en contacto con las partículas minerales o granos a disolver. Este contacto se puede lograr ya sea por disolución completa de toda la fase sólida o por penetración de las especies reactivas a través de la ganga no reaccionada o parcialmente reaccionada a los granos minerales. Por lo tanto, la cinética de lixiviación implica la difusión de soluciones lixiviantes que contienen los reactivos en la roca mineralizada [2].

Desde hace unos años, la biolixiviación ha sido la tecnología más empleada para la disolución de minerales calcopiríticos. Sin embargo, su implementación se ha vuelto desafiante debido a las actuales demandas de la industria minera. En particular, las empresas mineras están buscando soluciones que reduzcan el consumo de agua dulce [3]. La biolixiviación no se presenta como una opción viable en este aspecto, ya que el uso de agua de mar para la lixiviación de calcopirita genera una alta concentración de cloruro que inhibe el crecimiento y reproducción de las bacterias oxidativas [4].

Para solucionar esta problemática se han evaluado diversos procesos hidrometalúrgicos, siendo el medio cloruro uno de los más prometedores y con gran potencial de aplicación industrial. La lixiviación en medio cloruro se basa en el alto poder oxidante de iones cúpricos en medio cloruro para la oxidación de sulfuros metálicos a azufre elemental y en la alta estabilidad de los complejos metálicos de cloruro en solución [5] [6].

Entre las ventajas que se destacan de la lixiviación con cloruro se tiene:

- Velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico.
- Formación de cloruros metálicos muy solubles y estables, lo que permite retener cantidades importantes del metal en solución.
- Uno de los principales subproductos es el azufre elemental, lo cual suele ser una opción ambientalmente más viable en comparación al dióxido de azufre de procesos pirometalúrgicos [7].

Varios sulfuros minerales se disuelven fácilmente con la tecnología del cloruro utilizando el ion cúprico como agente oxidante [8]. 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 [9]. Esta característica lleva a la conclusión de que el ion cúprico en medio cloruro actúa como agente oxidante de manera más eficiente que el ion férrico [5]. También es importante destacar que una ventaja que ofrece la tecnología del cloruro radica en que la reacción entre el Cu^{2+} y el mineral tiende a perdurar en el tiempo. Esto se debe a que el Cu^{2+} es un oxidante intermedio de fácil regeneración debido a que el Cu^+ generado en la lixiviación del mineral continuamente se oxida por acción del oxígeno que ingresa al sistema, ya sea por agitación y/o aireación en el medio, por lo tanto el oxígeno es el aceptor final de electrones [10].

En Chile, la lixiviación en medio cloruro de minerales sulfurados de cobre en pilas se inició en 2001, con el proceso Cuprochlor, patentado por Minera Pudahuel [11]. En la tecnología Cuprochlor se incorporan iones cloruro mediante la adición de CaCl_2 como aglomerante, que luego reacciona con ácido sulfúrico para producir yeso e iones cloruro. Últimamente, las nuevas tecnologías incorporan iones de cloruro mediante la adición de NaCl [12] [13] [14].

A pesar de que varias plantas locales ya están ejecutando operaciones de lixiviación de cloruro, y por otro lado, se han realizado investigaciones sobre la utilización de Cu^{2+} como agente oxidante [15] [16], los fundamentos de este proceso hidrometalúrgico siguen siendo poco comprendidos. Esto se debe a la ausencia de una base sólida que permita esclarecer aspectos cinéticos y los mecanismos de reacción relacionados con la disolución de la calcopirita en un entorno clorurado con Cu^{2+} . Por lo tanto, persiste la necesidad de continuar investigando el comportamiento de la calcopirita en soluciones cloruradas con Cu^{2+} , con el propósito de abrir la posibilidad de optimizar este proceso hidrometalúrgico.

El propósito central de este estudio consiste en analizar exhaustivamente la disolución de calcopirita en soluciones cloruradas. Este análisis se llevará a cabo bajo condiciones específicas que involucran un tamaño de partícula predefinido y el mantenimiento constante del potencial. El objetivo fundamental de esta investigación es desarrollar un modelo que logre describir con mayor precisión la cinética de la reacción de lixiviación de la calcopirita. Para alcanzar este propósito, se examinarán variables clave que son la concentración de ion cloruro y la concentración de especies cúpricas sobre la cinética de lixiviación de la calcopirita. Cabe resaltar que se busca replicar condiciones de operación que se asemejen a las utilizadas en la industria minera con el objetivo de ofrecer una real alternativa para el desarrollo de esta vía de lixiviación.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1. Características de la calcopirita

La calcopirita es un mineral de color dorado, tiene una densidad medida en un rango de $4,1 - 4,3 \text{ kg m}^{-3}$ y una dureza de 3,5 a 4 en la escala de Mohs. Este sulfuro de cobre se encuentra generalmente asociado a otros tipos de minerales como la pirita (FeS_2), sulfuro de zinc (ZnS), galena (PbS), entre otros [1].

2.1.1. Propiedades de la calcopirita

La calcopirita presenta una composición másica de 34,63 % cobre, 30,43 % hierro y 34,94 % azufre. La estructura de la calcopirita es principalmente tetragonal como se muestra en la Figura 2.1, con parámetros de celda $a = 5,289 \text{ \AA}$ y $c = 10,423 \text{ \AA}$, sin embargo, también es posible encontrar tres tipos de fases en la literatura de este mineral [17].

- α - calcopirita: posee estructura tetragonal y se encuentra en estado natural. Su fórmula molecular es CuFeS_2 .
- β - calcopirita: es de estructura cúbica y su fórmula molecular es $\text{CuFeS}_{1,82}$.
- γ - calcopirita: presenta fórmula molecular CuFeS_{2-x} , en donde x puede tomar un rango de valores amplio debido a su forma azufre deficiente.

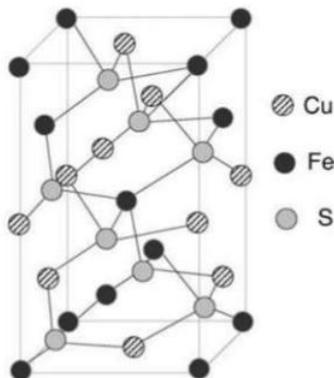


Figura 2.1: Estructura cristalina de la calcopirita [18].

Los parámetros que tienen mayor consideración en la velocidad de lixiviación de la calcopirita son: la temperatura, el tamaño de partícula, el potencial, la concentración del agente oxidante, la acidez, entre otros [18] [19] [20].

2.1.2. Termodinámica de la calcopirita

La termodinámica de sulfuros en medios acuosos brinda información del equilibrio que existe entre las reacciones químicas o electroquímicas involucradas en el proceso y se puede ver representado en diagramas Eh – pH, también conocidos como Diagramas de Pourbaix. Estos diagramas permiten identificar zonas de solubilidad/estabilidad de las especies presentes en los sistemas de lixiviación, por lo que se utilizan para establecer las condiciones necesarias para la disolución del mineral bajo diferentes escenarios [21].

El diagrama de Eh – pH del sistema de Cu – Fe – S – H₂O, representa a la calcopirita y es complejo de interpretar debido a la amplia gama de especies de cobre y hierro que se pueden llegar a formar. La Figura 2.2 no muestra la presencia de varias especies de hierro con la finalidad de visualizar de mejor manera las especies de cobre. Según el diagrama mencionado anteriormente, en un medio ácido (pH < 2) se espera que la oxidación de calcopirita genere varios productos intermedios antes de obtener cobre en solución [1] [21].

Destacar que los diagramas Eh – pH representan solo el equilibrio y no predicen la vía de lixiviación más adecuada o la cinética de las reacciones implicadas. Es posible que una reacción sea, bajo ciertas condiciones termodinámicamente favorable pero cinéticamente desfavorable teniendo velocidades muy lentas de reacción [21] [22]. Esto se debe por la alta estabilidad termodinámica del ion sulfato en relación con las otras especies de azufre presentes en la solución [23].

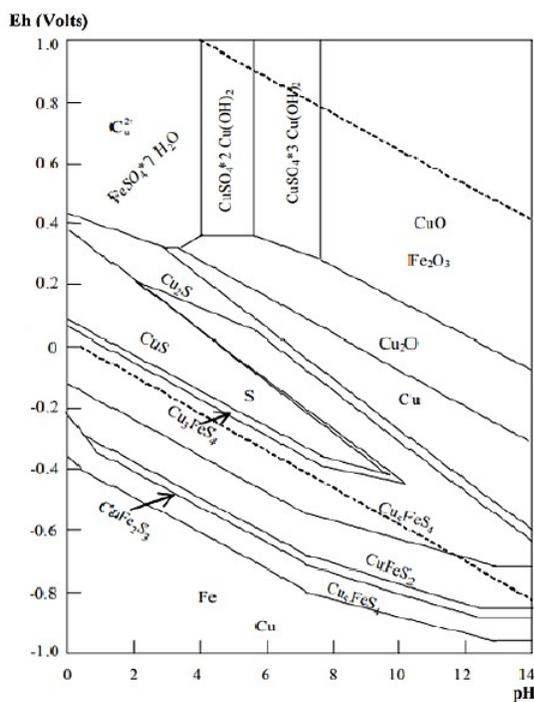


Figura 2.2: Diagrama de Eh – pH para el sistema de Cu-Fe-S-H₂O a 25 °C [22].

2.1.3. Pasivación superficial

Se ha estudiado la pasivación de la calcopirita y se ha confirmado qué ocurre en la región potencial asociada con la disolución oxidativa y se debe a la formación de una capa superficial que inhibe la disolución. Recientemente se ha concluido que la pasivación ocurre a un potencial crítico que está influenciado por la concentración de cloruro, la temperatura y la presencia de algunas impurezas [19] [24].

Si bien se ha estudiado la naturaleza de la capa pasivante y las condiciones bajo las cuales se forma, no se ha llegado a un consenso sobre el motivo que explique la causa de la pasivación que se genera en la lixiviación de la calcopirita. Se habla de la formación de una capa de azufre más poroso, un polisulfuro o la de una capa deficiente de metal [18] [23] [25].

Con el fin de disminuir la pasivación se han realizado diversos estudios que han 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 [23].

2.2. Procesos hidrometalúrgicos en medio cloruro

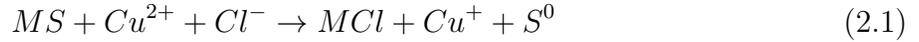
Las potencialidades que presenta la lixiviación de minerales sulfurados en medio cloruro han sido reconocidas desde hace mucho tiempo, como se puede evidenciar en las patentes tempranas a finales de siglo pasado [26] [27]. Sin embargo, existieron problemas de funcionamiento y corrosión del sistema que no permitieron su aplicación comercial, por lo que la metalurgia del cloruro en esa época se usó rara vez en la industria [28]. En la actualidad ha surgido nuevamente el interés por la hidrometalurgia del cloruro, ya que se dispone de mejoras en los materiales que permiten la construcción del sistema que evitarían los problemas mencionados anteriormente [5] [29].

Los procesos hidrometalúrgicos en medio cloruro se fundamentan en el alto poder oxidante de iones férricos y/o cúpricos para la oxidación de sulfuros metálicos a azufre elemental y en la alta estabilidad de los complejos metálicos de cloruro en solución [5] [6] [28]. En soluciones con altas concentraciones de cloruro el potencial redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ es similar al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; sin embargo, la capacidad de lixiviación del ion cúprico es mayor que la del ion férrico, ya que el ion cúprico tiende a regenerarse con mayor facilidad en presencia de oxígeno por lo que las condiciones oxidantes a lo largo del proceso de lixiviación se mantienen [5] [30] [31].

La mayor aplicación de los procesos hidrometalúrgicos del cloruro ha sido para la producción de metales base como cobre, zinc, plomo, etc., aunque poco a poco se ha ido introduciendo en la producción de metales del grupo del platino y para la producción de metales preciosos como oro y plata, sobre todo cuando se encuentran ocultos en minerales refractarios [29] [32] [33]. Un ejemplo de la aplicación de esta tecnología es el proceso Hydrocopper, el cual ya se encuentra en etapa de comercialización [34]. Otros procesos que han sido probados a escala piloto y/o laboratorio para el tratamiento de concentrados de cobre usando Cu^{2+} o Fe^{3+} en medio cloruro son los procesos: CLEAR, CYMET, Intec y Cuprex [9].

2.2.1. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro

Generalmente para la disolución de un sulfuro se requiere un medio ácido y la presencia de un agente oxidante. En la lixiviación de sulfuros en medio cloruro, el ácido clorhídrico ofrece condiciones ácidas al sistema, mientras que los iones Cu^{2+} o el Fe^{3+} cumplen el rol de oxidante principal y el oxígeno de oxidante secundario. Para que el proceso de lixiviación se pueda dar es necesario mantener el poder oxidativo de la solución lixiviante en el tiempo y el uso de oxígeno resulta atractivo, ya que no representa grandes costos si se utiliza aire durante el proceso [5] [9] [36]. La reacción general de lixiviación de sulfuros en medio cloruro se describe de la siguiente manera [7] [30]:



Donde MS puede representar a los sulfuros tales como CuS, FeS, NiS, ZnS, PbS, entre otros. En la disolución de los sulfuros metálicos mencionados, el cobre, el hierro y el plomo se reducen al estado de oxidación más bajo; mientras que el níquel y el zinc permanece en el mismo estado de oxidación [7] [20].

En el proceso de lixiviación de sulfuros al instante que el ion cúprico acepta un electrón al oxidar el mineral se da paso a la formación del ion cuproso, el mismo que en un medio acuoso libre de iones cloruro es insoluble. Sin embargo, su solubilidad aumenta con la presencia de iones cloruros debido a la formación de cloro - complejos. Los campos de estabilidad se muestran en la Figura 2.3, que fue diseñado considerando los parámetros de concentración de ión cúprico en las que se trabaja en el presente informe [35].

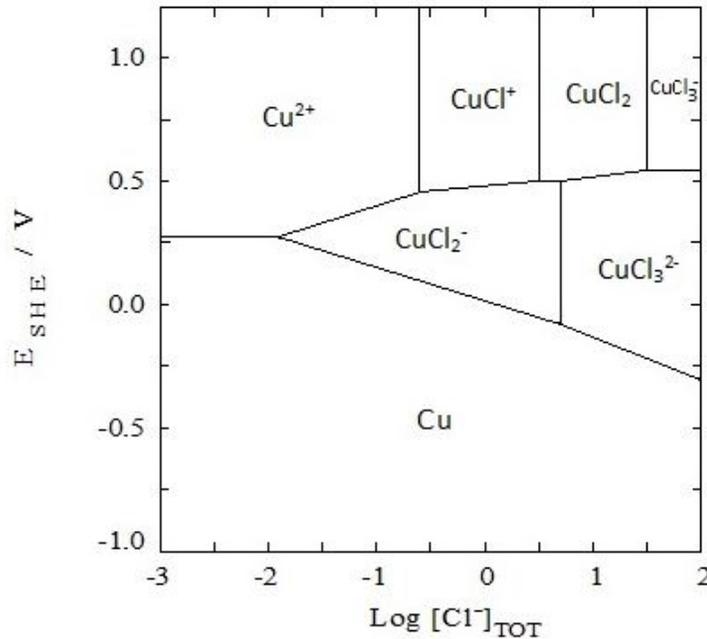
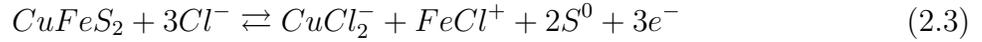


Figura 2.3: Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu^+ y Cu^{2+} en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a $[\text{Cu}^{2+}] = 1,5 \text{ mM}$. Los campos de estabilidad para las concentraciones de ion cúprico 3,10 y 4,7 mM están en Anexo A

La disolución de la calcopirita es un proceso electroquímico donde participan simultáneamente dos semirreacciones. La reacción de oxidación del sulfuro o semirreacción anódica y la reacción de reducción del agente oxidante (en este caso, Cu^{2+}) o semirreacción catódica. Los electrones liberados por la reacción de oxidación son instantáneamente aceptados por la reacción de reducción que se produce en la superficie de la calcopirita. Considerando una solución de 1, 2 y 4M NaCl (variable de medición) la reacción de disolución de calcopirita por Cu^{2+} -de acuerdo al diagrama de la Figura 2.3- puede describirse con las siguientes reacciones 2.2(catódica) y 2.3(anódica), respectivamente.



2.2.2. Lixiviación de calcopirita en medio cloruro.

En un principio, la lixiviación de la calcopirita con Cu^{2+} en medio cloruro se investigó con la finalidad de aplicar esta tecnología a concentrados de cobre, ricos en calcopirita, por lo que se utilizaban altas temperaturas (< 100 °C), altas concentraciones de agente oxidante (≈ 40 g L^{-1} de Cu^{2+}) y altas concentraciones de cloruro (≈ 280 g L^{-1}) para obtener altas recuperaciones de cobre [7] [20] [37]. Esto se evidencia en las patentes tempranas de varios procesos de lixiviación con estas características, como el proceso Hydrocopper desarrollado y registrado por Outotec Oyj® [34].

En la actualidad, debido a la necesidad de procesar minerales de cobre de baja ley y a la creciente tendencia del uso de agua de mar en los procesos mineros, se están realizando estudios sobre la lixiviación de la calcopirita en condiciones típicas de las pilas de lixiviación, donde se utilizan temperaturas no muy superiores a la ambiental, concentraciones bajas de agente oxidante (≈ 3 g L^{-1} de Cu^{2+}) y soluciones diluidas de cloruro (< 50 g L^{-1}), con la finalidad de conocer la respuesta cinética de la calcopirita frente a estas nuevas condiciones de operación, lo que representa un gran desafío para la industria del cobre [38] [39].

Varios investigadores concuerdan que la lixiviación en medio cloruro de la calcopirita es lenta en comparación con la de otros sulfuros de cobre como la calcosina o la bornita [8] [16]. Por ello, se han llevado a cabo numerosos estudios para determinar los diversos parámetros que influyen en su cinética de lixiviación, estableciendo en términos prácticos que la molienda fina, las altas temperaturas de lixiviación y el control cuidadoso del potencial redox de la solución aumentan la velocidad de lixiviación de este mineral en medio cloruro [1] [40].

2.3. Cinética de lixiviación de sulfuros

La determinación de la cinética de un proceso de lixiviación es importante para el diseño, el control y la optimización del proceso. La información establecida por la cinética permite predecir la velocidad de la reacción de disolución del sulfuro bajo determinadas condiciones; además, permite comprender el mecanismo de reacción involucrado en el proceso. Comúnmente, los parámetros cinéticos y las leyes de velocidad se derivan de la experimentación y la observación a escala laboratorio. Otros factores como la mineralogía, la concentración de reactivo, la temperatura, el área superficial e inclusive los subproductos formados durante la reacción influyen en la cinética de disolución de un sulfuro [21] [41].

2.4. Modelos cinéticos de lixiviación

En los estudios de lixiviación es importante conocer la velocidad o cinética de los procesos, para lograr un rendimiento óptimo en el menor tiempo posible. La información obtenida a partir de la cinética permite conocer mecanismos de reacción, así como diseñar equipos y procesos. En los procesos hidrometalúrgicos el estudio cinético es imprescindible, ya que generalmente procesos aplicados son lentos cuando se trabaja en rangos de temperatura ambiente, y además las reacciones son de carácter heterogéneo [41]. Por tal motivo, el estudio de los modelos cinéticos es de gran importancia para cuantificar y entender la interacción entre las principales variables de un proceso. Se han desarrollado diversos modelos de lixiviación para cuantificar y predecir la recuperación del cobre en lechos del mineral. Uno de ellos, son los modelos cinéticos.

Los modelos cinéticos que existen para partículas sólidas que reaccionan en un fluido son el modelo del núcleo sin reaccionar y el modelo de conversión progresiva. Estos modelos buscan representar el comportamiento del proceso real mediante una expresión matemática simple y fácil de manejar. En la mayoría de los casos, cuando se aplican estos modelos en la lixiviación de minerales, el modelo del núcleo sin reaccionar representa mejor al comportamiento de las partículas en el medio de lixiviación, que el modelo de conversión progresiva [42].

2.4.1. Modelo de conversión progresiva

El modelo de conversión progresiva considera que el reactivo penetra y reacciona a través de toda la partícula sólida de forma continua y progresiva en todo momento. En la Figura 2.4 se muestra el esquema del comportamiento de las partículas que actúan bajo este modelo.

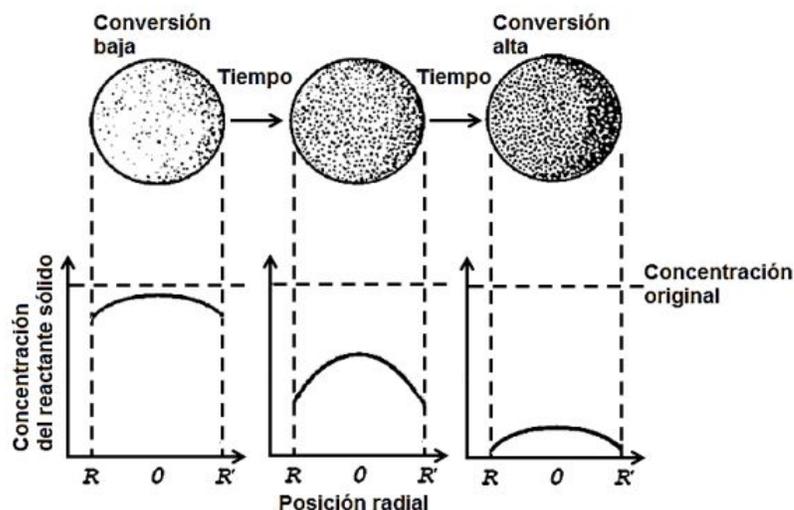


Figura 2.4: Esquema del modelo de conversión progresiva [42].

2.4.2. Modelo de núcleo sin reaccionar

El modelo del núcleo sin reaccionar considera que la reacción se produce inicialmente en la superficie externa de la partícula, formándose una zona de reacción que paulatinamente se desplaza hacia el interior del sólido. A medida que la reacción avanza se tiene un material completamente convertido; es decir, un sólido inerte denominado “capa de ceniza” o “capa porosa” y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la reacción [42]. La representación del comportamiento de las partículas que actúan bajo este modelo se muestra en la Figura 2.5 [42].

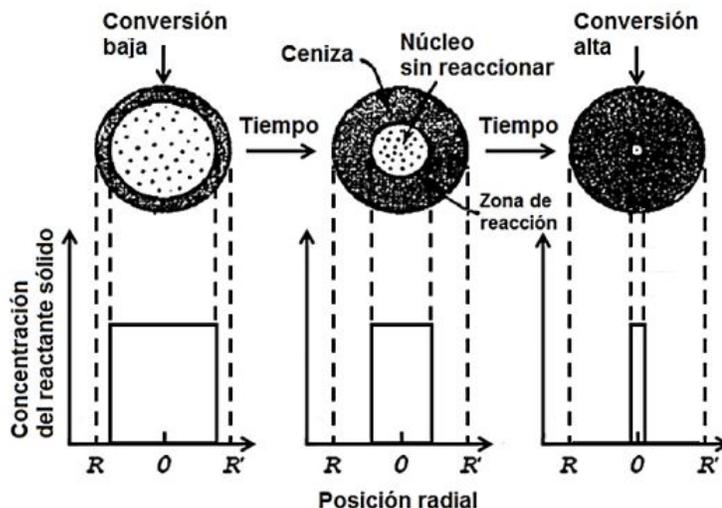
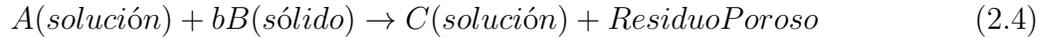


Figura 2.5: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar [42].

La reacción general para describir el comportamiento de un proceso bajo el modelo del núcleo sin reaccionar es la Reacción 2.4, en la que b son el número de moles de B consumidos

por mol de A reaccionado.



Dentro del modelo del núcleo sin reaccionar, se ha desarrollado ecuaciones cinéticas para tres posibles regímenes de control que pueden ser aplicados en los procesos de lixiviación. El primero es el control por difusión en capa porosa, el segundo es el control por reacción química y el restante es por un control mixto que incluye los dos anteriores [42].

2.4.2.1. Control por difusión en capa porosa

En la Figura 2.6 se muestra la configuración con la que se torna la partícula B y el perfil de concentración de reactivo A en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R. El control por difusión en la capa porosa del modelo del núcleo sin reaccionar se describe con la Ecuación 2.5 [42].

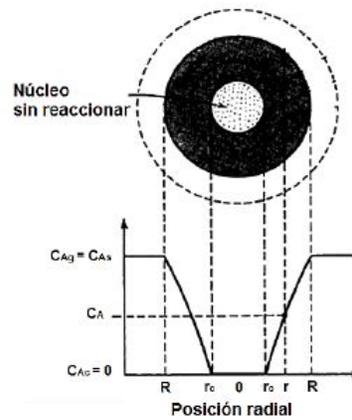


Figura 2.6: Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa porosa es la resistencia controlante [42].

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = k_D t \quad (2.5)$$

Donde:

- X_B : Fracción de B que reacciona.
- k_D : Inversa del tiempo necesario para lixiviar todo el B presente, es decir, para que $X_B = 1 \text{ s}^{-1}$.
- t: Tiempo de lixiviación (s)

A su vez la inversa del tiempo necesario para la conversión completa de B está descrito por la siguiente expresión:

$$k_D = \frac{6bD_e C_{ab}}{\rho R^2} \quad (2.6)$$

Donde:

- b: Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.

- D_e : Coeficiente de difusión efectivo de A a través de la capa de producto ($m^2 s^{-1}$).
- C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido ($mol m^{-3}$).
- ρ : Densidad molar de B ($mol m^{-3}$).
- R: Radio de la partícula sólida (m).

2.4.2.2. Control por reacción química

Puesto que el progreso de la reacción no se ve afectado por la presencia de alguna capa de ceniza, la velocidad es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. La representación del control por reacción química se muestra en la Figura 2.7 y en la Ecuación 2.7 donde se detalla la configuración con la que se torna la partícula B y el perfil de concentración de reactivo A.

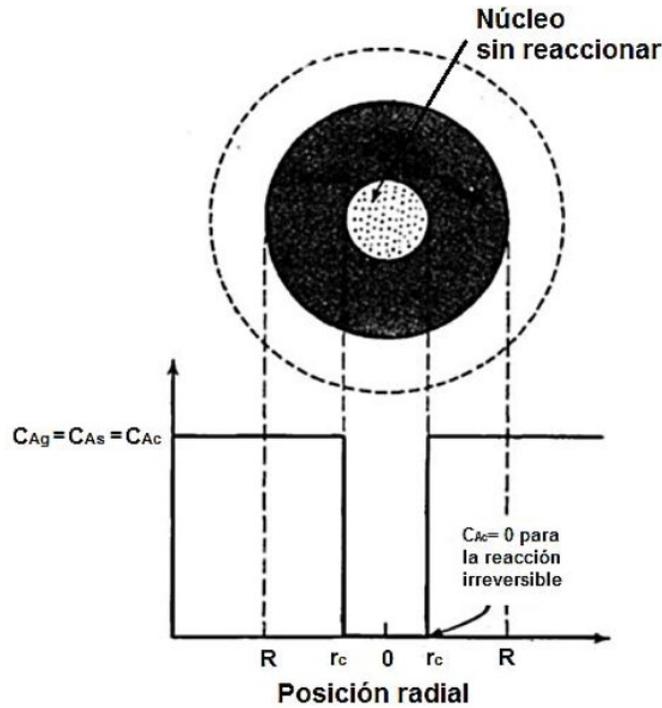


Figura 2.7: Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la resistencia controlante [42].

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = k_R t \quad (2.7)$$

Donde:

- X_B : Fracción de B que reacciona.
- k_R : Inversa del tiempo necesario para lixiviar todo el B presente, es decir, para que $X_B = 1 s^{-1}$.
- t: Tiempo de lixiviación (s).

La siguiente expresión detalla la inversa del tiempo necesario para lixiviar todo B presente (k_R); es decir, cuando el radio de la partícula sea cero ($R = 0$)

$$k_R = \frac{bkC_{ab}}{\rho R} \quad (2.8)$$

Donde:

- b: Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.
- k: Constante cinética de primer orden para la reacción superficial (m s^{-1}).
- C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido (molm^{-3}).
- ρ : Densidad molar de B (molm^{-3}).
- R: Radio de la partícula sólida (m).

2.4.2.3. Control Mixto

Si el régimen de control por reacción química en la superficie y el régimen de control por difusión de la capa porosa no controle por si solo las cinéticas de lixiviación, entonces se tiene un proceso gobernado por un régimen de control mixto, la ecuación que se aplica para describir este proceso es la Ecuación 2.9 [42].

$$[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)] + \alpha[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}] = k_D t \quad (2.9)$$

α representa la razón entre el proceso de control por difusión respecto al control por reacción química y se describe de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{6D_e}{Rk} = \frac{k_D}{k_R} \quad (2.10)$$

2.5. Química de las soluciones con cloruro

Existen numerosas ventajas en la utilización de medios cloruros y en particular del sistema que utiliza ion cúprico, entre las más destacadas están:

- Los cloruros metálicos formados son generalmente muy solubles, permitiendo así retener cantidades importantes del metal en solución.
- Se puede alcanzar velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico, evitando así la necesidad de utilizar alta presión.
- En el sistema de lixiviación en medio cloruro con ion cúprico el azufre elemental es uno de los principales subproductos, una forma generalmente más aceptable para el medio ambiente que el dióxido de azufre (SO_2) de la pirometalurgia o el sulfato de la hidrometalurgia a presión [6] [7] [20].
- El ion cúprico acepta fácilmente un electrón y actúa, por tanto, como agente oxidante. Además el producto de reacción, ion cuproso, se estabiliza mediante la formación de clorocomplejos [7].

La adición de cloruros genera un cambio en la actividad de los iones presentes, debido a la formación de complejos de cloruro. Para comprender el comportamiento de los iones de Cu en medio cloruro se debe prestar especial atención a los siguientes fenómenos: formación de cloro – complejos, potencial de oxidación, solubilidad y actividad iónica.

2.5.1. Formación de Cloro - Complejos

El efecto de la concentración de cloruro en la formación de complejos de cloro puede ser representado mediante diagramas E vs log $[Cl^-]$ o también llamados, campos de estabilidad. En la Figura 2.3 se identifica que el potencial de la razón Cu^{2+}/Cu^+ aumenta debido a que los iones de cobre actúan como aceptores de cloruros y forman complejos de cloro más fuertes y estables en solución [5] [6].

A medida que aumenta la concentración de cloruro, se forman cloro – complejos con distintos iones metálicos, y su clasificación como aceptores de cloruro se rige por la siguiente desigualdad: (en orden de mayor a menor aceptación) $AgCl > CuCl > PbCl_2 > ZnCl_2 > CuCl_2 > FeCl_3 > FeCl_2 > KCl, NaCl, HCl$

Tabla 2.1: Cloro - complejos de los iones cúprico y cuproso. (Se incluyen solo los iones del presente estudio) [5] [6].

	Baja $[Cl^-]$	Alta $[Cl^-]$
Cu^+	$CuCl_2^-$ $CuCl_3^{2-}$	$CuCl_4^{3-}$
Cu^{2+}	Cu^{2+} $CuCl^+$	$CuCl_2$ $CuCl_3^-$ $CuCl_4^{2-}$

2.5.2. Solubilidad

En la Figura 2.8 se muestra cómo la solubilidad del CuCl es afectada por la concentración de cloruro y la temperatura. Fuera de estos límites de solubilidad, se produce la precipitación de CuCl o NaCl. De acuerdo con este sistema, el aumento tanto de la concentración de cloruro como de la temperatura ejerce una influencia significativa en la solubilidad del CuCl. Además, la adición de $FeCl_2$ también contribuye positivamente a la solubilidad del CuCl debido a que el ion Fe^{2+} forma complejos débiles en medio con cloruro, actuando así como un donante de iones Cl^- [5] [6].

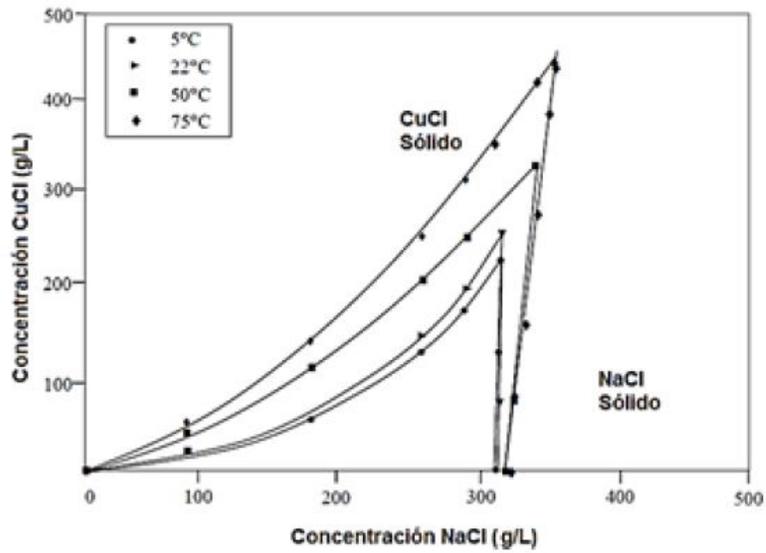


Figura 2.8: Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H₂O a diferentes temperaturas [5].

La temperatura afecta significativamente la solubilidad de CuCl₂ en agua como se identifica en la Figura 2.9, en la cual se denota que la adición de NaCl puede disminuir ligeramente la solubilidad de Cu²⁺ y la adición de FeCl₃ provoca una drástica disminución en su solubilidad, lo que resulta en la precipitación de CuCl₂ y, posiblemente, de NaCl.

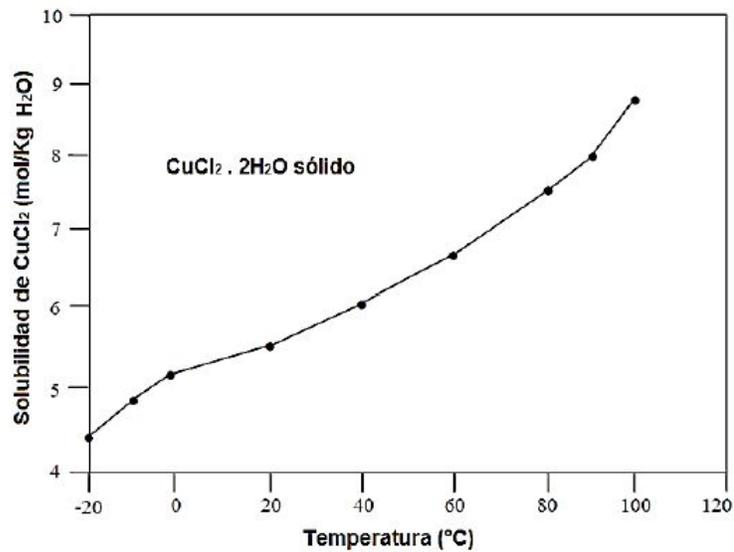


Figura 2.9: Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl₂ en agua [5].

2.5.3. Potencial de oxidación

En soluciones concentradas que contienen cloruro, el potencial estándar de los pares redox metálicos tiende a experimentar modificaciones. En algunos casos, este potencial aumenta, mientras que en otros disminuye, según la capacidad específica de cada par redox para formar cloro - complejos, ya sea de carácter débil o fuerte.

En la Figura 2.10 se comparan los potenciales en condiciones estándar (actividad de H^+ y de los iones involucrados: 1 M, temperatura: 25 °C y presión: 1atm) con los potenciales en una solución con condiciones 4 M NaCl + 0,5 M HCl a 30°C. Se identifica que para el par redox Cu^{2+}/Cu^+ el aumento del potencial es proporcional a la concentración de cloruro. Esto se refleja en los valores de potencial, siendo 0,153 V vs EHE en condiciones estándar y 0,584 V vs EHE para la solución con cloruro [5] [6].

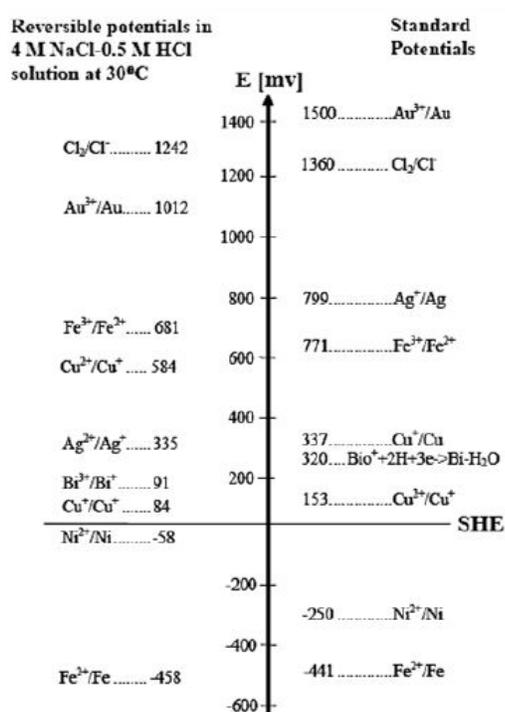


Figura 2.10: Potencial de equilibrio en una solución 4M NaCl - 0.5 M HCl a 30°C versus potencial estándar a 25 °C de varios pares redox [5].

Capítulo 3

Estado del Arte

3.1. Estudios de disolución de calcopirita en medio cloruro

La lixiviación con Cu^{2+} de la calcopirita en medio cloruro se ha convertido en una alternativa conveniente para el tratamiento de sulfuros de cobre, en consecuencia, existe una gran cantidad de información disponible. Estas investigaciones se han centrado en tratar de comprender su mecanismo de disolución, describir su cinética de reacción, estudiar la pasivación del mineral y definir las variables importantes para el proceso de lixiviación mediante estudios de disolución química con agentes oxidantes como el Cu^{2+} y Fe^{3+} . A continuación, se presenta una breve revisión de los estudios sobre la disolución de la calcopirita con Cu^{2+} en medio cloruro, mencionando sus principales resultados y conclusiones.

3.1.1. Estudios de lixiviación de calcopirita en medio cloruro

Bonan et al.,[37] (1981) presentaron los resultados de la lixiviación de un concentrado de calcopirita con Cu^{2+} en soluciones de cloruro durante 200 min. Los parámetros estudiados fueron: la temperatura (65 - 104 °C), el tamaño de partícula (25 - 90 μm), la razón $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (0,5 - 7) y la concentración de cloruro (2,5 - 4 M). Los autores describieron la cinética de cada lixiviación mediante el modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional y presentaron la constante cinética asociada a cada condición experimental. Los resultados indicaron que la temperatura donde se obtuvo mayor rendimiento de lixiviación fue a 85 °C, establecieron que el aumento de la razón $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y la concentración de cloruro tuvieron un efecto positivo sobre la velocidad de disolución de la calcopirita, sin embargo, el tamaño de partícula fue la variable más influyente en la constante cinética, comportamiento típico de procesos controlados por difusión.

Ammou-Chokroum et al.,[25] (1977) propusieron que la velocidad de disolución de la calcopirita está regulada por la formación de una capa difusiva compacta de un polisulfuro de cobre de baja solubilidad, que posee menor reactividad y contiene menor hierro en comparación con la calcopirita inicial. El grosor de esta película surge como el producto de dos reacciones contrapuestas:

1. Formación de una capa pasiva, debido a que 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.

En la Figura 3.1 se detalla el modelo de oxidación propuesto por Ammou-Chokroum.

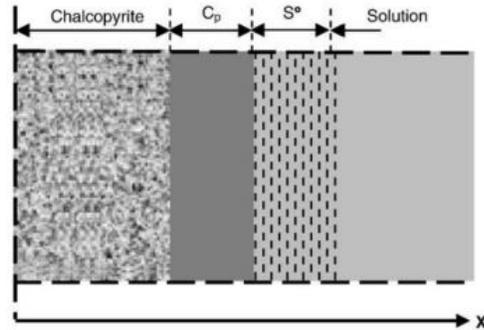


Figura 3.1: Modelo de la oxidación de la calcopirita utilizando Fe^{3+} como agente oxidante, en la cual se forma una capa interna de polisulfuro (C_p) y una capa exterior de azufre poroso (S°) [25].

Parker et al.,[43] (1981) propuso un oxidante mixto de ion cúprico y férrico en medio cloruro y resultó 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, el oxígeno reacciona con los iones cuprosos formados regenerando el ion cúprico.

O'Malley and Liddell [44] (1987) estudiaron la formación de especies de Cu^+ durante la lixiviación con cloruro férrico y una muestra natural de calcopirita. En base a los resultados, se concluyó 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. El comportamiento se detalla en la Ecuación 3.1.



Lin et al.,[45] (1991) señalaron que en soluciones con concentraciones bajas de cloruro, el cobre estaba presente en forma de Cu^{2+} , mientras que en concentraciones altas se generaban especies de iones cuprosos ($CuCl$, $CuCl^-$, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$ y $CuCl_4^{3-}$), además se observaba un incremento en el potencial estándar entre los iones cuprosos y cúpricos. Estos resultados fueron consistentes con los mostrados por O'Malley and Liddell [44] (1987).

Skrobian et al.,[46] (2005) investigaron el efecto de la concentración de NaCl, bajo las siguientes concentraciones: 200, 250 y 300 $g L^{-1}$ ó 3,4; 4,2 y 5,1 M y el tamaño de partícula ($-40 \mu m$, $-80 + 60 \mu m$ y $-200 + 100 \mu m$) en la velocidad de lixiviación de un concentrado de calcopirita con 0,75 M Cu^{2+} a 100 °C. Los resultados indicaron un aumento en la recuperación de cobre a medida que la concentración de NaCl incrementaba, mientras que el tamaño de partícula demostró tener una influencia insignificante, ya que no afectó la recuperación. Adicionalmente, indicaron que no se observó la formación de una capa en la superficie de las

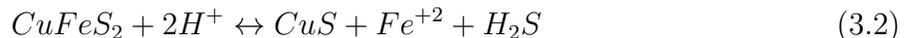
partículas del concentrado que pudiera ralentizar el proceso de lixiviación.

Córdoba (2005) [47] estipula 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.

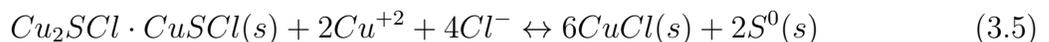
Carneiro and Leao [48] (2007) indicaron que la mejora en la disolución de cobre se atribuía a un cambio en el mecanismo de lixiviación provocado por el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Consideraron que la presencia de cloruro de sodio generó un aumento en la recuperación de cobre producto de la disminución de la concentración de hierro, la formación de cloruro-complejos del ion cuproso y 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 [49] (2008) concluyó que la presencia de polisulfuros en la lixiviación de calcopirita no sería el causante de la pasivación porque son demasiado reactivos y se oxidan produciendo azufre elemental. Sin embargo, la sobrecapa de azufre elemental formada en la superficie de la calcopirita podría obstaculizar la disolución.

Velásquez-Yévenes et al.,[38] [39](2010) estudiaron varios factores influyentes en la disolución de calcopirita con Cu^{2+} en medio cloruro en condiciones que podrían esperarse en un proceso de lixiviación en pilas. Velásquez et al.,[38] (2010a) demostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita depende en gran medida del potencial de la solución y establecieron que el rango de potencial óptimo se encontraba entre 550 y 620 mV vs EHE. Velásquez et al.,[39] (2010b) concluyeron que la velocidad de disolución de la calcopirita en el rango de potencial óptimo es independiente de la densidad de la pulpa, la concentración de agente oxidante (Cu^{2+} o Fe^{3+}), la acidez y la concentración de cloruro. Comprobaron que a medida que se aumenta la temperatura se alcanzan mayores recuperaciones de cobre, encontrando grandes mejoras alrededor de los 75 °C. Nicol et al.,[50](2010) presentaron un mecanismo de reacción consistente con los resultados experimentales de Velásquez et al., 2010a y Velásquez et al., 2010b, donde sugieren la Reacción 3.2 como primer paso de la disolución de la calcopirita.



Cai et al.,[51] (2012) realizaron experimentos de lixiviación de cubos de calcopirita (540 mm^3) y partículas (90–125 μm) en un medio compuesto de HCl (0,1, 1 y 2 M), HCl+NaCl (1 M) o HCl+NaCl+ CuCl_2 (3,6 M) a 100 °C durante 1 mes utilizando autoclaves. Culminada la lixiviación, los residuos fueron caracterizados mediante SEM, EPMA, espectroscopía Raman y XRD. Estos autores propusieron el siguiente mecanismo de reacción (Reacción 3.3, 3.4 y 3.5) para la disolución de calcopirita con Cu^{2+} en medio cloruro acorde a la composición de los residuos analizados. La reacción 3.6 representa la reacción general de disolución.



Lundström et al.,[8] (2012) estudiaron la disolución de cobre y hierro de concentrados de Cu utilizando Cu^{2+} en medio cloruro. Los concentrados tenían diferente composición mineralógica, sin embargo, la calcopirita se encontraba en mayor proporción. La lixiviación se realizó en una solución compuesta por 280 g L^{-1} de NaCl y $0,3 \text{ M}$ de Cu^{2+} durante 2 horas a $95 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 2, y 500 rpm. Los resultados acerca de la disolución de la calcopirita indicaron que más del 85 % del Cu de la calcopirita se lixivió en presencia de otros sulfuros de cobre secundarios, mientras que en el concentrado de calcopirita-pirita se lixivió el 64 % del Cu.

Almeida et al.,[52] (2016) estudiaron los diferentes medios ácidos (clorhídrico, nítrico y sulfúrico) en la disolución de la calcopirita 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 en comparación con el ácido nítrico y el sulfúrico. Estudiaron el modelo de núcleo sin reaccionar de la calcopirita mediante impedancia y hallaron que la disolución estaba controlada por difusión.

Torres et al.,[53] (2019) estudiaron la lixiviación de un concentrado de calcopirita comparando y analizando el pH (1 y 2), la concentración de Cu^{2+} ($0,5$, $1,5$ y $2,5 \text{ g L}^{-1}$) y la concentración de cloruro (0 , 5 , 7 y 10 g L^{-1}) ó (0 , $0,085$, $0,12$ y $0,17 \text{ M}$ de NaCl) a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 horas. Los resultados mostraron que a mayor concentración de cloruro el sistema mejoró las extracciones de Cu, especialmente a concentraciones altas de Cu^{2+} y que a pH 1 la extracción de Cu fue mejor que a pH 2. Por otro lado, en el residuo lixiviado, encontraron evidencia de formación de azufre según el análisis SEM y lo corroboraron mediante análisis XRD.

Rasouli et al.,[54] (2020) estudiaron el efecto de la concentración de Cu^{2+} ($0,2 - 0,8 \text{ M}$) ó ($12,9 - 51,6 \text{ g L}^{-1}$), variación de temperatura ($38 - 97 \text{ }^\circ\text{C}$) y el tiempo de retención ($1,5 - 8,5$ horas) sobre la disolución de la calcopirita con Cu^{2+} en medio cloruro. Los resultados mostraron que la mayor extracción de Cu ($62,64 \%$) se obtuvo a $0,7 \text{ M}$ ($45,15 \text{ g L}^{-1}$) Cu^{2+} , $85 \text{ }^\circ\text{C}$ y 7 horas. Adicionalmente, los resultados cinéticos se ajustaban mejor al modelo de núcleo sin reaccionar por difusión.

A partir de los antecedentes anteriores se puede evidenciar que no existe un acuerdo general sobre ciertos aspectos claves del proceso, como: mecanismos de reacción, regímenes de control e inclusive en la naturaleza de la capa pasivante. Destacar que en este estudio se trabaja con un rango de partícula definido con lo que permite una descripción de la cinética de reacción más precisa, se busca regular el potencial mediante aireación constante y acercar los parámetros de experimentación a la industria minera al trabajar con una menor cantidad de agente oxidante (Cu^{2+}) y temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. En consecuencia, cualquier avance que permita generar un mayor entendimiento en alguno de los aspectos indicados será de gran utilidad en la industria del cobre debido a la creciente importancia que ha tenido la disolución de calcopirita en medio cloruro.

Capítulo 4

Objetivos

4.1. General

- Estudiar la cinética de la calcopirita en medio cloruro bajo condiciones de potencial controlado, utilizando un tamaño de partícula definido en un reactor con suministro de oxígeno constante.

4.2. Específicos

- Diseñar y montar un equipo para el estudio experimental de lixiviación de calcopirita en tanques agitados oxigenados.
- Realizar un estudio experimental del efecto de la concentración de ion cloruro y de las concentraciones de especies cúpricas sobre la lixiviación.
- Analizar el mecanismo de lixiviación y su correlación con los fundamentos electroquímicos del proceso.
- Obtener un modelo que describa la cinética de la reacción de lixiviación.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Materiales y Reactivos

5.1.1. Pretratamiento del mineral particulado

Con el fin de reducir y acotar el tamaño de la muestra de calcopirita se utilizó un mortero de porcelana y posterior a eso, se caracterizó manualmente en tamices Tyler #270 y #325, con abertura de malla de $53\ \mu\text{m}$ y $45\ \mu\text{m}$ respectivamente. Como resultado el diámetro promedio de la partícula fue de $49\ \mu\text{m}$. Finalmente, la muestra acotada se sometió a una limpieza minuciosa para extraer partículas finas y eliminar posibles óxidos existentes en la superficie.

5.1.2. Caracterización de las muestras de mineral

La muestra ya acotada, se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDX) para determinar la composición de la muestra presente y verificar que la superficie estuviera libre de impurezas.

5.1.3. Reactivos

Se preparó una solución base compuesta de $0,1\ \text{M HCl}$, distintas concentraciones de NaCl ($1\ \text{M}$, $2\ \text{M}$ y $4\ \text{M}$) y también distintas concentraciones de ion cúprico Cu^{2+} ($0,1$, $0,2$ y $0,3\ \text{g L}^{-1}$), éstas últimas se adicionaron mediante $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todos los reactivos se disolvieron en agua destilada.

5.2. Procedimiento Experimental

5.2.1. Montaje Experimental

Los experimentos de lixiviación se realizaron en un reactor de vidrio con camisa (1 L) equipado con una tapa de teflón tipo rosca con varias perforaciones, un agitador de tres hélices y un burbujeador de aire uniforme. Un esquema simplificado del reactor de lixiviación se muestra en la Figura 5.1. Se conectó el sistema a un baño termostático a temperatura constante de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, un motor de velocidad regulable que mantenía la agitación constante y una bomba de aire conectada al burbujeador.

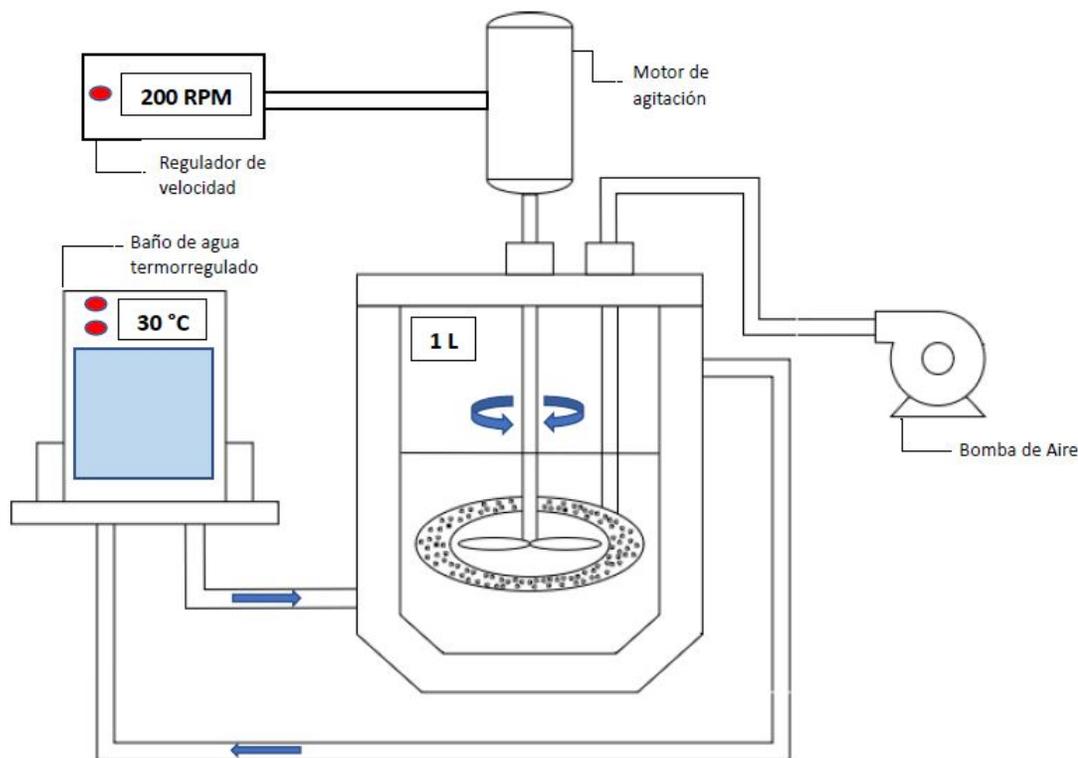


Figura 5.1: Esquema del sistema utilizado para la lixiviación de calcopirita. Elaboración propia.

5.2.2. Experimentos de lixiviación de calcopirita

La composición de la solución base lixivante es de $0,1\text{ M HCl}$ y se consideraron 2 variables de estudio: el efecto de la variación de la concentración de NaCl y de la variación de la concentración del ion cúprico Cu^{+2} . En la Tabla 5.1 se muestran las variaciones de concentraciones de NaCl , fijando $[\text{Cu}^{+2}]$ en $0,2\text{ g L}^{-1}$ para los experimentos 1, 2 y 3. En los experimentos 1, 4 y 5 la concentración de cloruro es fijada en $1,0\text{ M}$ y existe variación del ion cúprico. Es relevante observar que el primer experimento sirve como material de estudio para ambas variables.

Tabla 5.1: Parámetros considerados en los experimentos de lixiviación.

Experimento	[NaCl], M	[Cu ²⁺], g L ⁻¹
1	1.0	0,2
2	2.0	0,2
3	4.0	0,2
4	1.0	0,1
5	1.0	0,3

En todos los experimentos la masa de calcopirita a lixiviar fue de 2 g y el volumen de la solución lixivante fue de 0,5 L. Los parámetros de operación como la temperatura, agitación y aireación se mantuvieron constantes en 30 °C, 200 rev min⁻¹ y 3,5 L min⁻¹ respectivamente. El tiempo de lixiviación fue de 336 horas. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada y todos los reactivos utilizados (HCl, NaCl y Cu²⁺ a partir de CuCl₂ · 2H₂O) en la lixiviación fueron de grado analítico. Al comienzo de cada experimento, se reservó una muestra de 10 mL de solución lixivante para posterior análisis de cobre y se midió el potencial(Eh) con un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl).

Para la toma de muestras, se extrajeron alícuotas de 10 mL de solución lixivante en tiempos de 1, 3, 8, 24 y 32 horas, posterior a eso, se tomaron muestras cada 24 horas durante los 14 días que duraba cada experimento. En cada muestra se midió el potencial; utilizando filtros de papel de 42mm se realizó un proceso de filtrado para eliminar partículas sólidas finas de calcopirita. Es importante resaltar que en cada instancia de recolección de muestras, se llevó a cabo la reposición de una solución lixivante fresca (10 mL) con las mismas concentraciones iniciales que se utilizaron en cada experimento. Al finalizar cada experimento, se convertían los datos de la medición de potencial a electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

Las muestras tomadas fueron sometidas a un análisis mediante espectrofotometría de absorción atómica, en el cual se evaluaron las concentraciones de cobre (Cu) y hierro (Fe).

Capítulo 6

Resultados

6.1. Caracterización de la muestra de calcopirita

La muestra de mineral se caracterizó mediante difracción cuantitativa de rayos X (la composición del mineral se especifica en la Tabla 6.1 y la composición química en la Tabla 6.2). Los resultados establecieron que la calcopirita es la principal especie de cobre presente en la muestra (62,817%) y en menor medida, se presenta cuarzo y covellina. En la Figura 6.1 se detalla el patrón de difracción de rayos X de la muestra de mineral.

Tabla 6.1: Composición de la muestra de mineral por difracción de rayos X.

Nombre	Nomenclatura	wt %
Cuarzo	SiO ₂	8,460
Calcopirita	CuFeS ₂	62,817
Hematita, alterada	Fe _{1,957} O ₃	4,051
Kalsilita, alterada	K _{0,985} (AlSiO ₄)	1,483
Óxido de Potasio Férrico	K ₆ Fe ₂ O ₅	3,597
Bajo cuarzo	SiO ₂	1,968
Microclina	AlK ₂ O ₈ Si ₃	3,249
Luogofengita	Fe ₂ O ₃	1,467
Hematita	(Fe _{1,831} Ti _{0,169})O ₃	5,790
Pirita	FeS ₂	2,107
Kalsilita	KAlSiO ₄	1,290
Covellina	CuS	3,721

Tabla 6.2: Composición química de la muestra de mineral.

wt %	Cu	Fe	S	Si	K	Al	Cl	Ti	O
Muestra	24,22	31,48	24,33	6,09	4,23	0,54	0,01	0,42	8,68

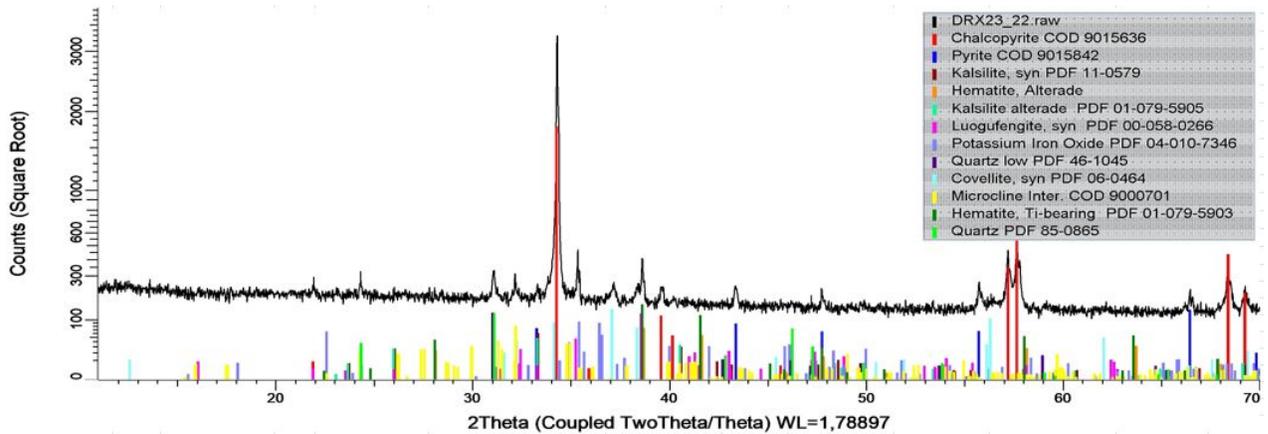


Figura 6.1: Difractograma de la muestra del mineral por microscopía.

6.2. Análisis de las soluciones

Antes de iniciar los experimentos de lixiviación, se midió el cobre total en las soluciones utilizadas mediante el uso de espectroscopia de absorción atómica. Los resultados correspondientes se encuentran detallados en la Tabla 6.3 y en la Tabla 6.4, organizados de acuerdo a la variable de estudio.

- Estudio de la concentración de NaCl:

Tabla 6.3: Concentración inicial de Cu en las soluciones lixiviantes. Experimento 1 (1 M NaCl); Experimento 2 (2 M NaCl); Experimento 3 (4 M NaCl).

Experimento	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{nominal}}, \text{g L}^{-1}$	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{real}}, \text{g L}^{-1}$
1	0,2	0,183
2	0,2	0,213
3	0,2	0,207

- Estudio de la concentración del ion cúprico:

Tabla 6.4: Concentración inicial de Cu en las soluciones lixiviantes. Los experimentos 1, 4 y 5 tienen la misma concentración de NaCl (1 M NaCl).

Experimento	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{nominal}}, \text{g L}^{-1}$	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{real}}, \text{g L}^{-1}$
4	0,1	0,082
1	0,2	0,183
5	0,3	0,284

6.3. Experimentos de lixiviación de calcopirita

6.3.1. Efecto de la concentración de NaCl

En los siguientes experimentos, se estudió el efecto de la concentración de NaCl, manteniendo constante la concentración de HCl (0,1 M) y del agente oxidante primario Cu^{2+} (0,2 g L^{-1}). Se emplearon concentraciones de NaCl de 1 M, 2 M y 4 M.

- **Concentración de cobre medida**

La Figura 6.2 detalla las concentraciones obtenidas mediante análisis utilizando espectrofotometría de absorción atómica. Es importante destacar que las concentraciones iniciales de cada experimentos son las indicadas en la Tabla 6.3.

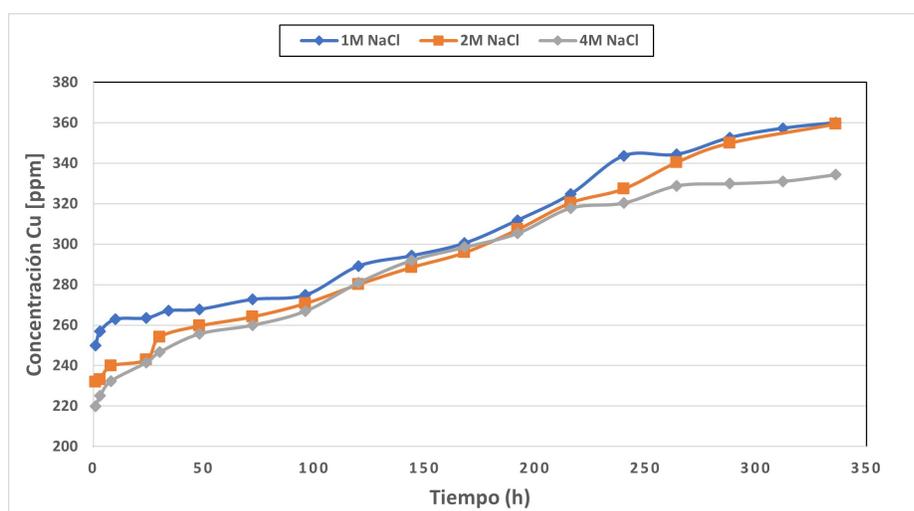


Figura 6.2: Resultados de la concentración de cobre (en ppm) obtenidos durante los experimentos de lixiviación de calcopirita a diferentes concentraciones de NaCl.

- **Recuperación de cobre y potencial medido**

En la Figura 6.3 se ilustra el proceso de extracción de cobre mediante el proceso de lixiviación a lo largo de un período de tiempo definido de 336 horas. La recuperación de cobre se obtiene de la diferencia las concentraciones de cobre medida (Figura 6.2) y el cobre medido real de cada experimento, detallado en la Tabla 6.3. Las tres curvas exhiben un comportamiento ascendente durante todo el experimento. Sin embargo, en el caso en el que se utilizó una solución lixivante con una concentración de 1 M de NaCl, se observa una pendiente de recuperación más pronunciada en las primeras 10 horas en comparación con las soluciones de 2 M y 4 M de NaCl. La solución 1 M NaCl es la que logra la recuperación porcentual más alta de cobre (20,82%), como se detalla en la Tabla 6.5.

La Figura 6.4 ilustra el potencial medido a lo largo de los experimentos utilizando un electrodo de referencia (Ag/AgCl). En ella, se puede identificar que las tres curvas presentan un comportamiento similar, es decir, un potencial inicial mayor que el promedio, luego al tiempo de 1 hora sufren una caída de potencial. Desde las 24 horas hasta la conclusión de cada experimento, las curvas presentan una pendiente horizontal en su comportamiento. El experimento que tuvo mayor potencial fue en la solución lixiviante con una concentración de 4 M de NaCl. La Tabla 6.6 detalla el potencial inicial y promedio de cada experimento, para éste último se toman en consideración las mediciones obtenidas desde las 24 horas iniciales hasta el término del experimento. Este enfoque se elige con el propósito de examinar los momentos en los cuales el potencial tiende a estabilizarse.

Tabla 6.5: Recuperación porcentual de Cu a distintas concentraciones de NaCl.

Experimento	[NaCl], M	[Cu ²⁺] _{nominal} , g L ⁻¹	Rec Cu Final [%]
1	1.0	0,2	20,82
2	2.0	0,2	16,28
3	4.0	0,2	14,58

Tabla 6.6: Potencial medido en lixiviación de calcopirita en diferentes concentraciones de NaCl.

Experimento	[NaCl], M	Potencial Inicial mV (vs SHE)	Potencial Promedio mV (vs SHE)
1	1.0	708,4	609,55
2	2.0	784,4	660,98
3	4.0	815,4	692,55

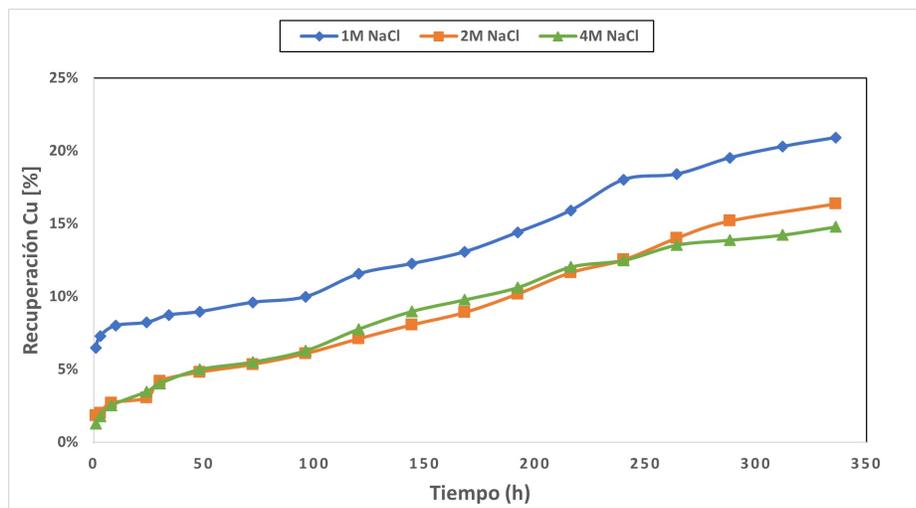


Figura 6.3: Recuperación de Cu(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de NaCl.

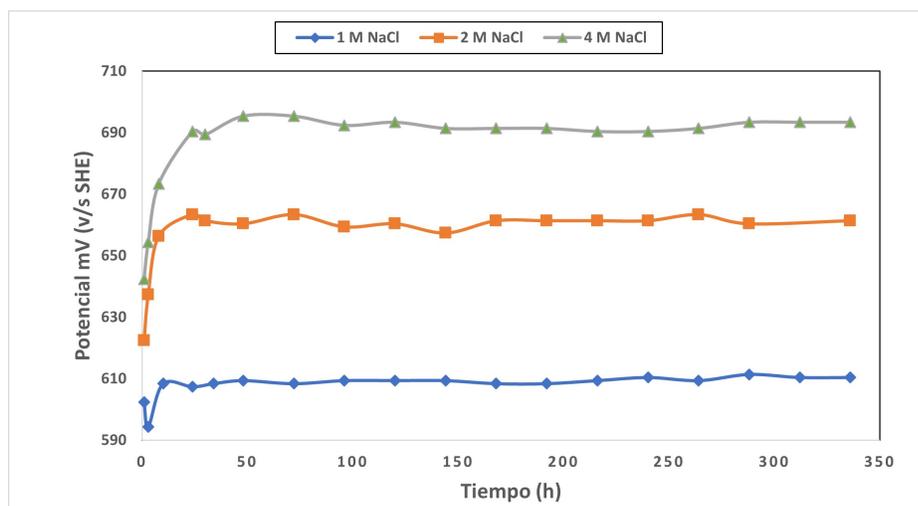


Figura 6.4: Registro del potencial a lo largo del tiempo en una solución lixivante con diversas concentraciones de NaCl. Eh Iniciales: 708,4 mV (1M NaCl); 784,4 mV (2M NaCl); 815,4 mV (4M NaCl).

- **Estimación de concentración molar de Cu^{2+} y Cu^+**

En base a los potenciales obtenidos, se estimó la concentración de los iones cuproso y cúprico utilizando la ecuación de Nernst. Ver Anexo B.

Tabla 6.7: Estimación de concentración molar de iones cuproso y cúprico según el potencial medido de la solución de lixiviación. Exp 1(1M NaCl), Exp 2(2M NaCl), Exp 3(4M NaCl).

Experimento	$[\text{Cu}^+]$, M	$[\text{Cu}^{2+}]$, M
1	3,788 E-06	0,00168
2	1,902 E-06	0,00132
3	1,704 E-06	0,00120

- **Recuperación de hierro**

Para el caso del hierro (Figura 6.5), se evidencia que las tres curvas presentan una recuperación similar y a medida que aumenta la concentración de NaCl, la recuperación también sufre un incremento. La mayor recuperación porcentual de Fe fue de 5,79% para el caso de 4 M NaCl. Ver Tabla 6.8.

Tabla 6.8: Recuperación porcentual de Fe a distintas concentraciones de NaCl.

Experimento	$[\text{NaCl}]$, M	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{nominal}}$, g L^{-1}	Rec Fe Final [%]
1	1.0	0,2	4,00
2	2.0	0,2	4,44
3	4.0	0,2	5,79

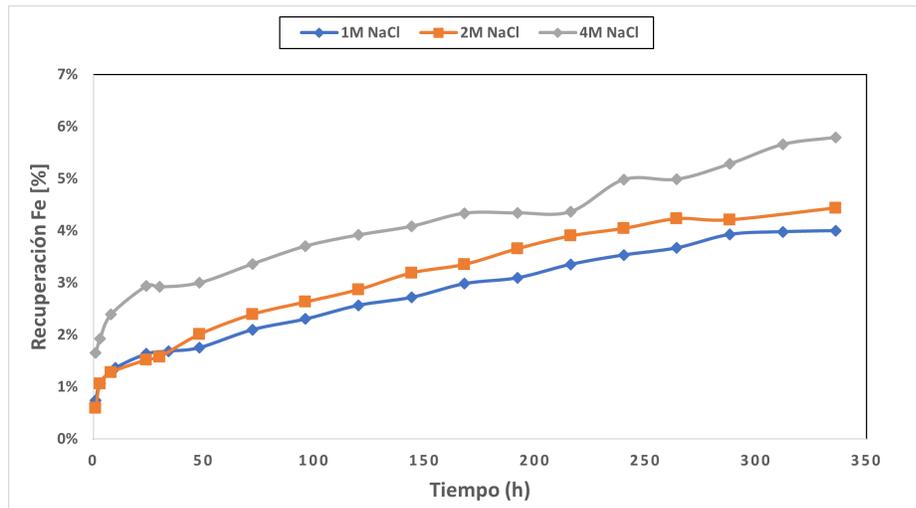


Figura 6.5: Recuperación de Fe (%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de NaCl.

- Modelo de Núcleo sin reaccionar

En la Figura 6.6 se muestran los resultados de la aplicación del modelo de núcleo sin reaccionar con su ajuste lineal respectivo. La Figura 6.6.a representa la aproximación al modelo de reacción química y la Figura 6.6.b las de control por difusión. Para los 3 casos, la velocidad de reacción está controlada por reacción química.

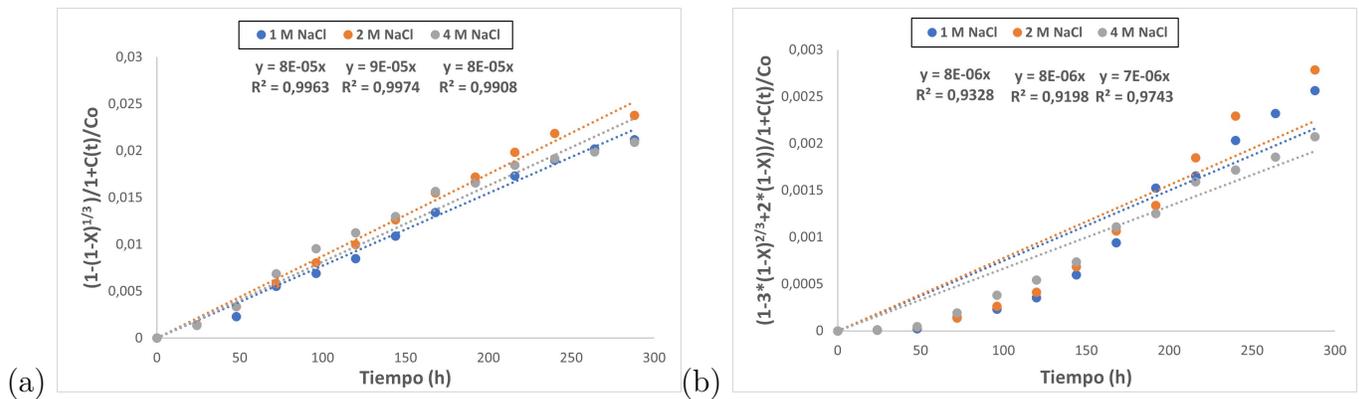


Figura 6.6: Gráficos del modelo de núcleo sin reaccionar por reacción química (a) y control por difusión (b) para los casos en los que varía la concentración de NaCl.

Tabla 6.9: Tiempo necesario para lixiviar todo la calcopirita presente.

	Control Químico	Control Difusional
[NaCl], M	τ (h)	τ (h)
1M NaCl	12500	125000
2 M NaCl	11111,11	125000
4M NaCl	12500	142857,14

6.3.2. Efecto de la concentración del ion cúprico

En los experimentos 4, 5 y 6 se estudió el efecto de la concentración del ion cúprico, manteniendo constante la concentración de HCl en 0,1 M y la concentración de NaCl en 1 M. Las concentraciones de Cu^{2+} utilizadas fueron 0,1, 0,2 y 0,3 g L^{-1} , respectivamente.

- **Concentración de cobre medida**

La Figura 6.7 representa las concentraciones analizadas mediante el uso de espectrofotometría de absorción atómica. Claramente, se observa que la concentración más alta de cobre se registra en el caso con 0,3 g L^{-1} . Esta diferencia se debe a que estos resultados tienen en cuenta las concentraciones iniciales medidas de cada solución, las cuales se detallan en la Tabla 6.4.

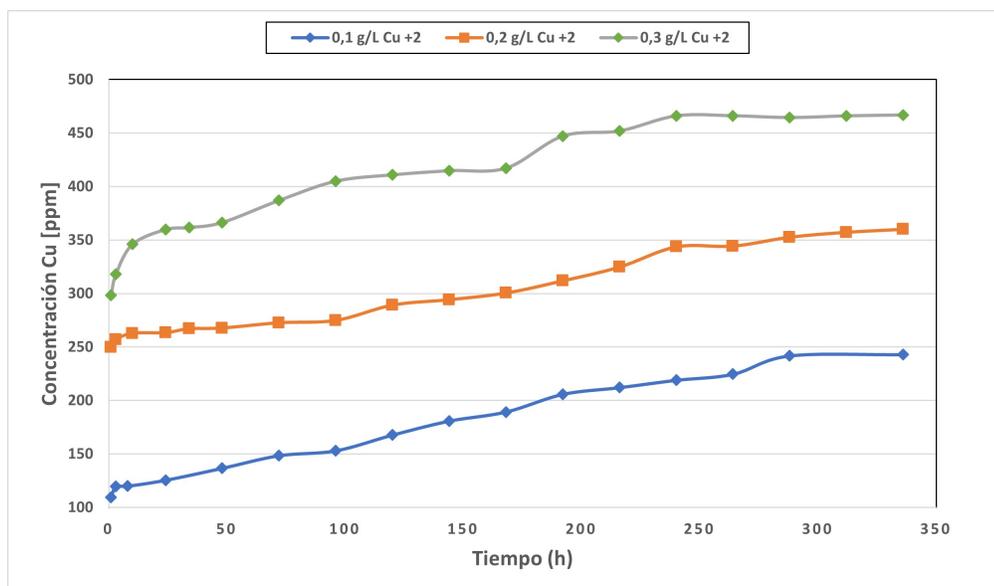


Figura 6.7: Resultados de la concentración de cobre (en ppm) obtenidos durante los experimentos de lixiviación de calcopirita a diferentes concentraciones de ion cúprico.

- **Recuperación de cobre y potencial medido**

En la Figura 6.8, se representa el proceso de recuperación de cobre a lo largo del período estimado de 336 horas. Las tres curvas exhiben un patrón de aumento constante hasta llegar a las 300 horas, momento en el cual la tasa de crecimiento de las curvas de recuperación se reduce. También se puede evidenciar que la pendiente de los casos 0,2 y 0,3 g L⁻¹ experimentan un aumento significativo desde el inicio hasta las 24 horas, en comparación con el resto del período de tiempo. La solución que logró la mayor recuperación porcentual de cobre fue aquella que contenía 0,3 g L⁻¹, alcanzando un 21.67%, tal como se detalla en la Tabla 6.10.

La Figura 6.9 ilustra los valores de potencial medidos en los tres experimentos desde la primera hora hasta el final del proceso. Las tres curvas presentan un comportamiento similar, es decir, valores de potencial muy cercanos entre sí, con un potencial inicial evidentemente mayor que el promedio y luego de las 24 horas de experimento las curvas presentan pendientes de carácter horizontal. El potencial mayor fue el de la solución lixiviante que contenía 0,3 g L⁻¹, se especifica el potencial inicial y el promedio de la solución en la Tabla 6.11. De manera similar al análisis de la concentración de cloruro, el cálculo del potencial promedio se realiza a partir de las 24 horas posteriores al inicio del experimento.

Tabla 6.10: Recuperación porcentual de Cu a distintas concentraciones del ion cúprico [Cu²⁺].

Experimento	[NaCl], M	[Cu ²⁺] _{nominal} , g L ⁻¹	Rec Cu Final [%]
4	1.0	0,1	18,19
1	1.0	0,2	20,82
5	1.0	0,3	21,67

Tabla 6.11: Datos del potencial medido en lixiviación de calcopirita en diferentes concentraciones de ion cúprico.

Experimento	[Cu ²⁺], g L ⁻¹	Potencial Inicial mV (vs SHE)	Potencial Promedio mV (vs SHE)
4	0,1	686,4	604,94
1	0,2	708,4	609,55
5	0,3	749,4	613,94

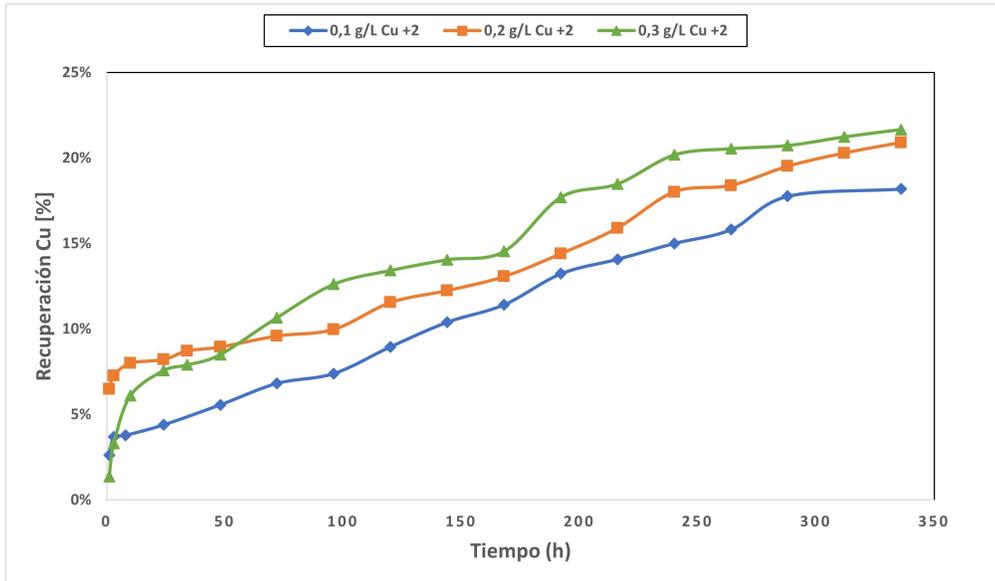


Figura 6.8: Recuperación de Cu(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico Cu^{2+} .

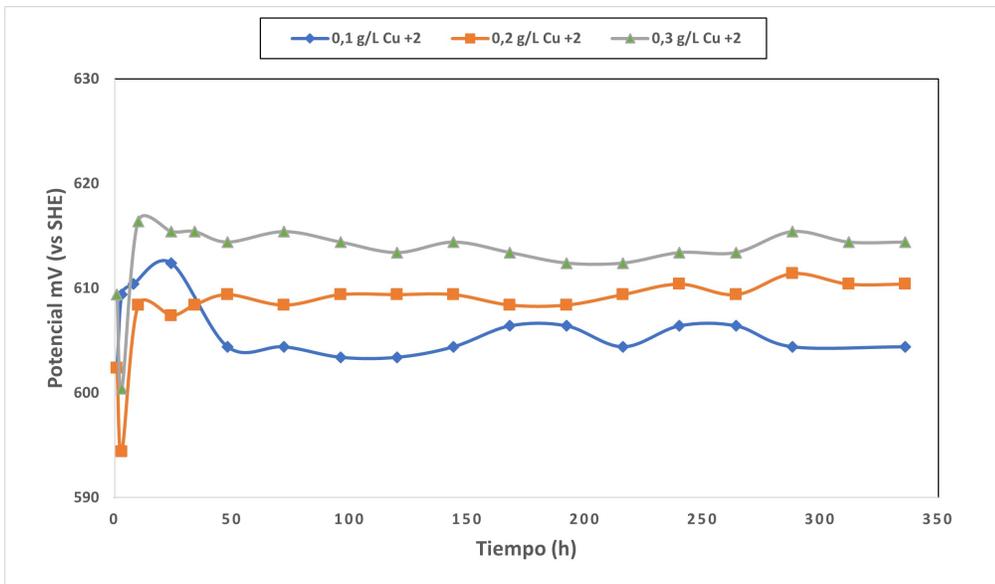


Figura 6.9: Registro del potencial a lo largo del tiempo en una solución lixiviante con diversas concentraciones de ion cúprico. Eh Iniciales: 686,4 mV ($0,1 \text{ g L}^{-1}$); 708,4 mV ($0,2 \text{ g L}^{-1}$); 749,4 mV ($0,3 \text{ g L}^{-1}$).

- **Estimación de la concentración molar de Cu^+ y Cu^{2+}**

En base a los potenciales obtenidos, se estimó la concentración de los iones cuproso y cúprico utilizando la ecuación de Nernst. Ver Anexo B.

Tabla 6.12: Estimación de concentración molar de iones cuproso y cúprico según el potencial medido de la solución de lixiviación. Exp 4 ($0,1 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$), Exp 1 ($0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$), Exp 2 ($0,3 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$)

Experimento	$[\text{Cu}^+]$, M	$[\text{Cu}^{2+}]$, M
4	3,666 E-06	0,00147
1	3,788 E-06	0,00168
5	3,239 E-06	0,00175

- **Recuperación de hierro**

La recuperación de hierro (Gráfico 6.10) para las tres curvas presenta una tendencia similar en las tres curvas con un carácter lineal. La mayor recuperación fue de un 5,47% para el caso de $0,3 \text{ g L}^{-1}$. Ver Tabla 6.13.

Tabla 6.13: Recuperación porcentual de Fe a distintas concentraciones del ion cúprico $[\text{Cu}^{2+}]$.

Experimento	$[\text{NaCl}]$, M	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{nominal}}$, g L^{-1}	Rec Fe Final [%]
4	1.0	0,1	4,14
1	1.0	0,2	4,00
5	1.0	0,3	5,47

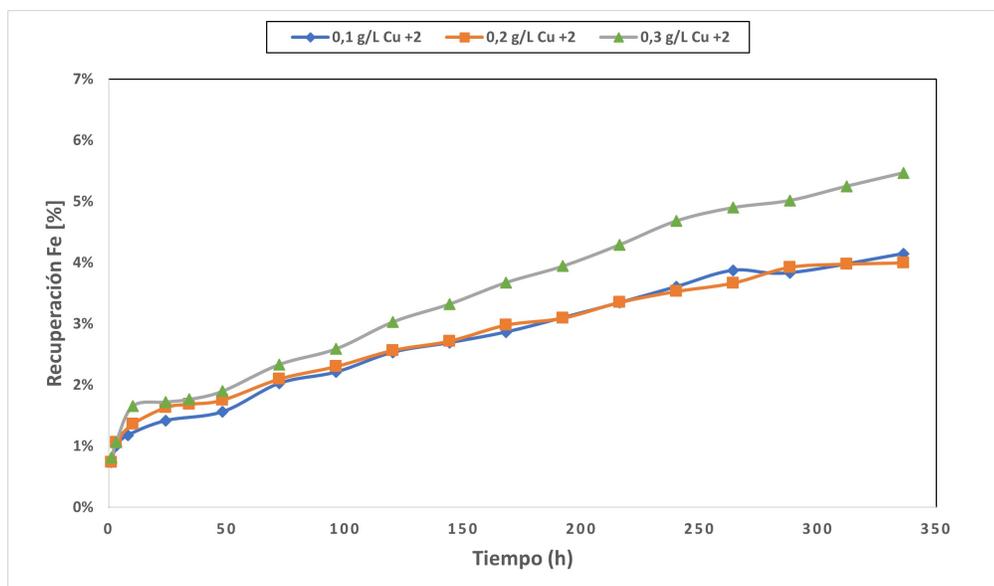


Figura 6.10: Recuperación de Fe(%) en lixiviación de calcopirita a distintas concentraciones de ion cúprico Cu^{2+} .

- **Modelo de Núcleo sin Reaccionar**

En la Figura 6.11 se presentan los resultados de la aplicación del modelo de núcleo sin reaccionar junto con su respectivo ajuste lineal. En los tres casos (0,1, 0,2 y 0,3 g L⁻¹ Cu²⁺), el modelo que mejor describe la cinética de la lixiviación fue el de control químico.

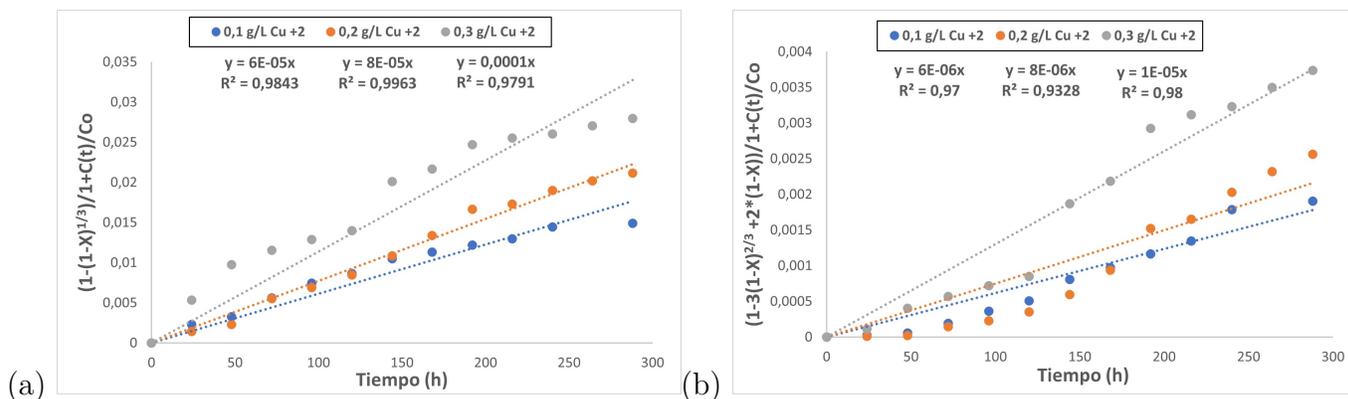


Figura 6.11: Gráficos del modelo de núcleo sin reaccionar por reacción química (a) y control por difusión (b) en los casos que varía la concentración de Cu²⁺.

Tabla 6.14: Tiempo necesario para lixiviar toda la calcopirita presente.

	Control Químico	Control Difusional
[Cu ²⁺], g L ⁻¹	τ (h)	τ (h)
0,1	16666,66	166666,66
0,2	12500	125000
0,3	10000	100000

6.4. Composición de Residuos

En el Anexo C, se presenta la composición de los residuos de las muestras después de haber sido sometidas a la lixiviación durante el período de tiempo especificado en los experimentos (336 horas), particularmente en los casos en los que se varió la concentración de cloruro. Estos residuos se caracterizaron utilizando la técnica de difracción cuantitativa de rayos X.

Se observa que en las tres tablas, en comparación con la Tabla 6.1, se registra una disminución en la composición porcentual de la calcopirita, un aumento en la de pirita y la generación de covellina y azufre elemental como subproductos de la reacción que abarca el proceso de disolución de la calcopirita.

Capítulo 7

Discusiones

7.1. Experimentos de Lixiviación de calcopirita en medio cloruro

7.1.1. Efecto de la concentración de NaCl

Los experimentos de lixiviación 1, 2 y 3 corresponden al estudio de la lixiviación de calcopirita variando la concentración de NaCl. En términos generales, se pudo observar un efecto inverso en la recuperación de cobre, lo que significa que a medida que se incrementa la concentración de NaCl, la recuperación de cobre tiende a disminuir.

En la Figura 6.3 se ilustran los comportamientos de la curva de recuperación de los 3 casos. Se aprecia que al inicio del experimento, la solución lixivante con una concentración de 1 M de NaCl muestra un aumento en la recuperación en comparación con las otras soluciones, y esta tendencia se mantiene constante durante las 336 horas. Este comportamiento podría estar relacionado con la formación de una capa pasivante en el mineral cuando se encuentra en soluciones con una mayor concentración de cobre (2 y 4 M de NaCl).

Es posible observar que el potencial detallado en la Figura 6.4 detalla una baja y posterior alza de potencial. Este fenómeno se produce porque primeramente, el potencial inicial (detallado en la Tabla 6.6) es más alto al comparación al potencial promedio y esto es evidente debido a que solo existe una tasa de ion Cu^{2+}

El potencial medido (Figura 6.4) en los experimentos revela un aumento significativo debido a la mayor concentración de NaCl. Este aumento en el potencial está relacionado con la capacidad de los iones de cobre para actuar como aceptores de cloruro, formando cloro - complejos más fuertes y estables en la solución. Velásquez-Yévenes et al., [38] (2010a) demostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita depende en gran medida del potencial de la solución y establecieron que el rango de potencial óptimo se encontraba entre 550 y 620 mV vs EHE; también concluyen que en un proceso inicial de lixiviación a potenciales superiores a 630 mV durante períodos prolongados da como resultado tasas bajas de recuperación. Teniendo en cuenta además los resultados de la Tabla 6.6, se observa que los experimentos 2 y 3 tienen potenciales promedios más altos que los rangos establecidos (2 M NaCl: 660,98 mV y 4 M NaCl: 692,55 mV) y su potencial durante todo el experimento no llegó al rango óptimo por ende las velocidades de reacción se tornan más lentas. Es posible que la calcopirita sufra un efecto pasivante en los experimentos debido a que un potencial

alto del sistema genera mayores subproductos que se adhieren a la superficie del mineral lo que provoca este fenómeno.

En el Anexo C, se detallan las composición residuales de las muestras lixiviadas y se observa la presencia de covellina y azufre elemental en mayor cantidad que en la muestra inicial (Tabla 6.1), lo que puede evidenciar la posible formación de una capa polisulfurada con menor cantidad de Cu-Fe y mayor cantidad de S. Almeida et al., [52] (2016) encontraron presencia de covellina en los residuos de la calcopirita después de la disolución anódica lo que se ajusta con los resultados de las composiciones mineralógicas analizadas en los experimentos realizados.

Es relevante señalar que se han realizado investigaciones en las cuales la variable de interés es la variación de la concentración de NaCl, como es el caso de Skrobian et al., [46] (2005) en donde se utilizaron tres mediciones de NaCl (200, 250 y 300 g L⁻¹ ó 3,4; 4,2 y 5,1 M) con el fin de analizar la velocidad de lixiviación de un concentrado de calcopirita con 0,75 M Cu²⁺ a 100 °C. Los resultados de este estudio concluyeron que la recuperación de cobre aumenta a medida que se incrementa la concentración de NaCl, y que no se observa la formación de una capa difusiva en la superficie de las partículas. Si bien Skrobian et al., trabajan a concentraciones altas de NaCl en comparación con las del presente estudio, se sugiere que un factor crucial podría ser la temperatura de operación. Esto se debe a que al trabajar a temperaturas más altas, el efecto de la pasivación no se manifiesta de la misma manera, ya que la velocidad de reacción es más rápida en condiciones de temperatura elevada. Además, es relevante mencionar que el tiempo de lixiviación del presente trabajo fue considerablemente mayor (336h) con el estudio mencionado de Skrobian et al., (5 horas).

Carneiro and Leao [48] (2007) consideraron que la presencia de NaCl generó un aumento en la recuperación de cobre producto de la disminución de la concentración de hierro, la formación de cloruro-complejos del ion cuproso y la participación del par redox Cu²⁺/Cu⁺ en la oxidación, un aumento en el área superficial y porosidad del producto de reacción del azufre. Las condiciones de operación indican que se trabajó a 0, 0,5; 1, 1,5 y 2 M de NaCl, con 50 g L⁻¹ de Fe³⁺ como agente oxidante y a 95 °C. La comparación con respecto a los experimentos realizados es la misma que se menciona anteriormente, es decir, considerar la diferencia de la temperatura de operación es relevante para evitar la pasivación.

De acuerdo con la descripción de los gráficos del modelo de núcleo sin reaccionar (Figura 6.6), se puede observar que en los tres casos, el sistema está controlado principalmente por reacción química. Para obtener estos resultados, se realizaron ajustes con el objetivo de obtener estimaciones más precisas y confiables. Estos ajustes se basaron en considerar las mediciones tomadas a partir de las 48 horas desde el inicio de los experimentos, en donde el potencial se mantiene en un estado pseudo estacionario. Además, es importante tener en cuenta que las concentraciones de cobre varían a lo largo del tiempo, como se puede observar en el gráfico 6.2. Para aplicar el modelo y determinar el valor del Tau (τ) correspondiente, se calcula con una concentración constante, por ende se despeja la concentración inicial para cumplir con las condiciones requeridas por el modelo.

7.1.2. Efecto de la concentración del ion cúprico

Según los resultados obtenidos en los experimentos de lixiviación en medio cloruro, donde la concentración del ion cúprico (agente oxidante) fue la variable de estudio, se puede observar que el aumento en la concentración de Cu^{2+} en la solución lixivante condujo a un incremento en la recuperación de cobre, por ende, la disolución del mineral fue mayor en $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de Cu^{2+} .

En la Figura 6.8, es evidente que durante las primeras 24 horas, las curvas de recuperación de cobre experimentan un crecimiento significativamente mayor en comparación con lo que sucede después de ese período en los tres experimentos. Se sugiere que este efecto podría deberse a la ausencia de una capa difusiva envolvente en el mineral durante ese período inicial. Esta capa se forma gradualmente durante el proceso de lixiviación y, por lo tanto, se espera que con el paso del tiempo, su efecto se vuelva más evidente, lo que podría resultar en una disminución en la tasa de recuperación después de las primeras 24 horas. Esta ausencia inicial de la capa difusiva permite que el agente oxidante (Cu^{2+}) penetre con mayor facilidad en el mineral, lo que conduce a una rápida disolución en las etapas iniciales del proceso.

Velásquez-Yévenes et al., 2010a, se llevó a cabo la lixiviación de un concentrado de calcopirita en una solución con condiciones similares a las utilizadas en el informe presente, es decir, con una concentración de $0,2 \text{ M}$ de HCl y $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de Cu^{2+} a una temperatura de 35°C . En particular, se observó que al trabajar con potenciales de 600 mV y 620 mV , se logró una recuperación de cobre similar en comparación con los resultados obtenidos en el presente estudio. Este hallazgo sugiere que la elección precisa del potencial de operación puede tener un impacto significativo en la eficacia de la lixiviación de la calcopirita, y podría ser un aspecto clave a considerar en futuros trabajos de investigación y aplicaciones industriales.

Torres et al., [53] 2019, lixiviaron un concentrado de calcopirita ($74 \text{ wt. } \%$) en una solución ácida utilizando H_2SO_4 a distintas concentraciones de Cu^{2+} ($0,5, 1,5$ y $2,5 \text{ g L}^{-1}$), distintas concentraciones de Cl^- ($0, 5, 7$ y 10 g L^{-1}) ó ($0, 0,085, 0,12$ y $0,17 \text{ M}$ de NaCl), con dos valores de pH de 1 y 2 y a temperatura constante de 60°C . Los resultados destacados de esta investigación resaltan la tendencia de que a medida que aumenta la concentración del agente oxidante (Cu^{2+}), se logra una mayor recuperación de cobre. Sin embargo, es importante señalar que existen diferencias significativas en las condiciones de operación en comparación con los experimentos realizados en la presente investigación. Torres et al., (2019) trabajaron con concentraciones de Cu^{2+} más elevadas y a una temperatura superior, y según la literatura, estas condiciones generalmente implican mejores condiciones para la lixiviación de sulfuros de cobre, lo que se traduce en una mayor recuperación porcentual de cobre.

Rasouli et al., [54] 2020, estudiaron el efecto de la concentración de Cu^{2+} ($0,2 - 0,8 \text{ M}$) ó ($12,9 - 51,6 \text{ g L}^{-1}$), la temperatura ($38 - 97^\circ\text{C}$) y el tiempo de retención ($1,5 - 8,5$ horas) sobre la disolución de la calcopirita con Cu^{2+} utilizando 3 M HCl como medio cloruro mediante un análisis ANOVA. En los resultados de la investigación, se llegó a la conclusión de que el aumento en la concentración del agente oxidante conduce a una mayor recuperación porcentual de cobre. Este hallazgo respalda el comportamiento observado en estudios anteriores, como el de Torres et al., (2019), y se refleja en la Figura 6.10 de la presente investigación.

Con respecto a los datos de la Tabla 6.11 y la Figura 6.9 se observa un incremento en el potencial inicial y promedio de la solución a medida que aumenta la concentración del ion cúprico, un efecto que se ve reflejado en las estimaciones de la concentración de Cu^{2+} y Cu^+ (Tabla 6.12). Además, se pudo verificar que al inicio del proceso de lixiviación de calcopirita, el potencial disminuyó notablemente debido a que la tasa de transferencia de electrones desde el mineral hacia el Cu^{2+} fue mayor que la velocidad de transferencia de electrones de Cu^+ hacia el O_2 . Sin embargo, posteriormente, el potencial comenzó a aumentar y aproximadamente después de 24 horas alcanzó un equilibrio dinámico. Esto significa que la relación de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en la solución lixivante no experimentó cambios significativos, y el potencial se mantuvo constante.

Los 3 experimentos mantuvieron un potencial (Eh) fuera del rango de pasiviación, en base a los resultados de la Figura 6.11, la disolución de la calcopirita está controlada por reacción química para las 3 concentraciones de Cu^{2+} . Cabe destacar que la aplicación del modelo de núcleo sin reaccionar se realizaron los mismos ajustes empleados para el caso de la variación de la concentración de cloruro, es decir, se toman en cuenta la recuperación de cobre desde las 48 horas hasta la finalización de cada experimento debido a que el potencial medido toma un comportamiento pseudo- estacionario.

7.2. Consideraciones

Es importante tener en cuenta que en la ejecución de los experimentos pueden surgir errores aleatorios, como se detalla en las Tablas 6.3 y 6.4, en relación con la composición de las soluciones lixivantes. Estos errores pueden influir en el proceso de lixiviación de la calcopirita y pueden ser un factor que contribuya a la variabilidad en los resultados. Es fundamental resaltar que uno de los enfoques clave de este estudio es aproximarse a condiciones de operación realistas y aplicables en la industria minera.

Capítulo 8

Conclusiones

En el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo un estudio sobre la disolución de la calcopirita en medio ácido, variando las concentraciones de NaCl y la concentración del ion cúprico Cu^{2+} (agente oxidante) con el propósito de determinar la cinética de lixiviación de este mineral. A partir de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La concentración de ion cúprico tiene un efecto positivo sobre la lixiviación de calcopirita en medio cloruro, contribuyendo a que se alcancen potenciales ideales (550-620 mV vs EHE) [38] y a medida que éste aumenta, la recuperación de cobre también lo hace, es por esto, que se considera un factor determinante en la velocidad de disolución de la calcopirita.
- El aumento de la concentración de NaCl genera un incremento en el potencial y está asociado a que los iones de cobre son aceptores de cloruro formando cloro-complejos más fuertes y estables en solución (Ver Figura 2.3 y Tabla 2.1). Es importante mantener el control del potencial porque influye en la disolución de la calcopirita, como se evidencian en los resultados debido a que a potenciales superiores a 630 mV la velocidad de reacción disminuye. Con respecto a las investigaciones que han analizado la concentración de NaCl se llega a distintas conclusiones que se pueden explicar por las condiciones de operación en las que se realizan los estudios. Es importante considerar que una temperatura ideal son 70 - 100 °C, mientras que el objetivo de este estudio, es acercar los parámetros de operación a la industria minera en la actualidad. Tomar en cuenta estas consideraciones permite mejoras en el sistema, con el fin de evitar la generación de la capa difusiva en el mineral durante la reacción de lixiviación.
- La cinética de disolución de la calcopirita está predominantemente controlada por la reacción química, ya que este modelo se ajusta de manera más precisa a los experimentos realizados. Cabe destacar que el mineral también genera capas de polisulfuro cuyo espesor varía en función del potencial aplicado. A medida que aumenta el potencial, el espesor de estas capas aumenta ralentizando la disolución de calcopirita.
- La mayor recuperación de cobre fue de 20,82 % y se obtuvo cuando la solución lixivante estaba bajo condiciones de 1 M NaCl y 0,3 g L⁻¹ de Cu^{2+} .
- Las composiciones residuales evidencian la posible formación de una capa polisulfurada con menor cantidad de Cu-Fe y mayor cantidad de S en la que se generan covellina y azufre elemental por lo pueden generar una capa pasivante al mineral.

Bibliografía

- [1] Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A., & Gerson, A. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science*, 197–198, 1-32. <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.004>>
- [2] Rossi G. (1990). *Biohydrometallurgy*. McGraw-Hill.
- [3] Liu, W., Moran, C. J., & Vink, S. (2011). Quantitative Risk-Based Approach for Improving Water Quality Management in Mining. *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7459-7464. <<https://doi.org/10.1021/es201876c>>
- [4] Lawson, E. N., Nicholas, C. J., & Pellat, H. (1995). The toxic effects of chloride ions on *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biohydrometallurgical processing*, 1, 165-174. <[http://refhub.elsevier.com/S0304-386X\(19\)30295-6/rf0080](http://refhub.elsevier.com/S0304-386X(19)30295-6/rf0080)>
- [5] Havlík, T. (2008). Leaching in Chloride Media. *Hydrometallurgy*, 242-254. <<https://doi.org/10.1533/9781845694616.242>>
- [6] Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 27(3), 285-316. <[https://doi.org/10.1016/0304-386x\(91\)90055-q](https://doi.org/10.1016/0304-386x(91)90055-q)>
- [7] Guy, S., Broadbent, C., Lawson, G., & Jackson, J. (1983). Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore. *Hydrometallurgy*, 10(2), 243-255. <[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90008-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90008-7)>
- [8] Lundström, M., Liipo, J., & Aromaa, J. (2012). Dissolution of copper and iron from sulfide concentrates in cupric chloride solution. *International Journal of Mineral Processing*, 102–103, 13-18. <<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.11.005>>
- [9] Lundström, M., Aromaa, J., & Forsén, O. (2009). Transient Surface Analysis of Dissolving Chalcopyrite in Cupric Chloride Solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 48(1), 53-60. <<https://doi.org/10.1179/cmq.2009.48.1.53>>
- [10] Mukherjee, T., Hubli, R., & Gupta, C. (1985). A cupric chloride-oxygen leach process for a nickel-copper sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 15(1), 25-32. <[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90064-7)>
- [11] Faine, J. R. (2002, 26 noviembre). Procedimiento para aglutinar concentrados de cobre en una gravera, para ser lixiviados posteriormente en un lecho no inundado, al cual se añaden una solución aglutinante que contiene cloruro de calcio y una segunda solución que contiene ion sulfato. <<https://patents.google.com/patent/ES2254863T3>>
- [12] Nicol, M.J., Rautenbach, G.F., van Buuren, C., 2010. A chloride method for bioleaching. US Pat. WO 2012001.
- [13] Reghezza, A., Avendano, J.C., Jimenez, O., Honores, S., Escobar, V., 2010. Procedimiento de lixiviación de minerales de Cu primarios con el fin de lograr la disolución de sulfuros

- de cobre que comprende someter el mineral calcopiritico a una etapa de curado con h2so4 y nacl, luego someterlo a una segunda etapa de reposo por un t. CL Pat. Appl., 201001345.
- [14] Patiño, E.L., Nicol, M.J., Rautenbach, G.F., 2012. Heap leaching method. US Pat. WO, 2014030
- [15] Hashemzadeh, M., Dixon, D. G., & Liu, W. (2019). Modelling the kinetics of chalcocite leaching in acidified cupric chloride media under fully controlled pH and potential. *Hydrometallurgy*, 189, 105114. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105114>>
- [16] Lu, J., & Dreisinger, D. (2013). Copper chloride leaching from chalcopyrite and bornite concentrates containing high levels of impurities and minor elements. *Hydrometallurgy*, 138, 40-47. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.001>>
- [17] Ferreira, R., & Burkin, A. (1978). Acid leaching of chalcopyrite. In R. & Ferreira, Leaching and reduction in hidrometallurgy (pp. 54-56). Londres: Inst. Min. Met.
- [18] Córdoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 81-87. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>>
- [19] Tshilombo, A.F. (2006). Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching. <<https://doi.org/10.14288/1.0078957>>
- [20] Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 1-45. <[https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90004-J)>
- [21] Habashi, F. (2004). *Chemical Hydrometallurgy*, A.R. Burkin, 2001, Imperial College Press, Shelton Street, Covent Garden, London WC2 H9HE, UK, x+414 pages, 15.5×22 cm, hard cover with jacket, ISBN 1-86094-184-2, US \$48. *Minerals Engineering*, 17(4), 565-566. <[10.1016/j.mineng.2004.02.004](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.02.004)>
- [22] Havlík, T. (2008b). Thermodynamic Studies of Heterogeneous Systems in an Aqueous Medium. *Hydrometallurgy*, 96-172. <<https://doi.org/10.1533/9781845694616.96>>
- [23] Velasquez, Lilian. (2009). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. PhD thesis, Murdoch University. <<http://researchrepository.murdoch.edu.au/view/author/VelasquezEvenes,Lilian.html>>
- [24] Warren, G. W., Wadsworth, M. E., & El-Raghy, S. M. (1982). Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, 13(4), 571-579. <<https://doi.org/10.1007/bf02650014>>
- [25] Ammou-Chokroum, M., Cambazoglu, M., & Steinmetz, D. (1977). Oxydation ménagée de la chalcopyrite en solution acide: analyse cinétique des réactions. I. Modèles chimiques. *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, 100(3), 149-161. <<https://doi.org/10.3406/bulmi.1977.7132>>
- [26] ATWOOD, G.E. and CURTIS, C.H., US Patent 3,785,944 (1974)
- [27] MILNER, E., SWINKELS, G. and VIZSOLYI, A., US Patent 3,798,026 (1974)
- [28] Jansz, J. (1984). Chloride Hydrometallurgy for Piritic Zinc-Lead Sulfide ores. *Paises Bajos: Technische Universiteit Delft*.
- [29] Puvvada, G. V. K., Sridhar, R., & Lakshmanan, V. I. (2003). Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production. *JOM*, 55(8), 38-41. <<https://doi.org/10.1007/s11837-003-0103-1>>

- [30] PARK, K., MOHAPATRA, D., HONGIN, K., & XUEYI, G. (2007). Dissolution behavior of a complex Cu–Ni–Co–Fe matte in CuCl₂–NaCl–HCl leaching medium. *Separation and Purification Technology*, 56(3), 303-310. <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.013>>
- [31] Vargas, T.; Jaramillo, K.; Rojas, F.; Jumbo, P.; Herlitz, E.; Estay, H. y Kelm, U. (2021). Chloride leaching of copper sulfide ores: some notes for further understanding its thermodynamic and kinetic fundaments. *Hydroprocess* 2021.
- [32] Elomaa, H., Rintala, L., Aromaa, J., & Lundström, M. (2018). Open circuit potential and leaching rate of pyrite in cupric chloride solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 57(4), 416-421. <<https://doi.org/10.1080/00084433.2018.1477652>>
- [33] Jaramillo, K., & Vargas, T. (2020). Kinetics of cupric leaching of pyrite in 4 M NaCl solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 59(3), 360-367. <<https://doi.org/10.1080/00084433.2020.1780559>>
- [34] Hyvärinen, O., & Hämäläinen, M. (2005). HydroCopper™—a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 61-65. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.09.011>>
- [35] Puigdomenech I (2004) Hydra/Medusa chemical equilibrium diagrams and plotting software KTH. 14. Ücer A, Uyanik A, Aygün .
- [36] Yazici, E., & Deveci, H. (2013). Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 139, 30-38. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.018>>
- [37] Bonan, M., Demarthe, J. M., Renon, H., & Baratin, F. (1981). Chalcopyrite leaching by CuCl₂ in strong NaCl solutions. *Metallurgical Transactions B*, 12(2), 269-274. <<https://doi.org/10.1007/bf02654459>>
- [38] Velásquez-Yévenes, L., Nicol, M., & Miki, H. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 108-113 <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.001>>
- [39] Yévenes, L. V., Miki, H., & Nicol, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 80-85. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.004>>
- [40] Watling, H. (2014). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*, 146, 96-110 <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013>>
- [41] Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(11), 4140-4143. <<https://doi.org/10.1021/ie990488g>>
- [42] Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (Tercera ed.). México: Limusa Willey.
- [43] Parker, A., Paul, R. C., & Power, G. (1981). Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 118, 305-316. <[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(81\)80549-9](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(81)80549-9)>
- [44] O'Malley, M. K., & Liddell, K. C. (1987). Leaching of CuFeS₂ by aqueous FeCl₃, HCl, and NaCl: Effects of solution composition and limited oxidant. *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, 18(3), 505-510. <<https://doi.org/10.1007/>>

- [45] Lin, H., Wu, X., & Rao, P. (1991). The electrowinning of copper from a cupric chloride solution. *JOM*, 43(8), 60-65. <<https://doi.org/10.1007/bf03221107>>
- [46] Skrobjan, M., Havlik, T., & Ukasik, M. (2005). Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 109-114. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.015>>
- [47] Córdoba, E. (2005). Nuevas evidencias sobre los mecanismos de lixiviación química y biológica de la calcopirita. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- [48] Carneiro, M., & Leão, V. A. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 87(3-4), 73-82. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.005>>
- [49] 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(1-4), 1-17. <<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.003>>
- [50] Miki, H., & Nicol, M. J. (2011). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. IV. The kinetics of the auto-oxidation of copper(I). *Hydrometallurgy*. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.009>>
- [51] Cai, Y., Chen, X., Ding, J., & Müller, A. J. (2012). Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, 113-114, 109-118. <<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.002>>
- [52] Almeida, T. F., Garcia, E. M., Da Silva, H. M. R. D., Matencio, T., & De Freitas Cunha Lins, V. (2016). Electrochemical study of chalcopyrite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 149, 25-33. <<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.02.001>>
- [53] Torres, C. R. D., Ghorbani, Y., Hernández, P., Justel, F. J., Aravena, M. I., & Herreros, O. (2019). Cupric and Chloride Ions: Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Low Chloride Concentration Media. *Minerals*, 9(10), 639. <<https://doi.org/10.3390/min9100639>>
- [54] Rasouli, S., Mojtahedi, B., & Yoozbashizadeh, H. (2020). Oxidative Leaching of Chalcopyrite by Cupric Ion in Chloride Media. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. <<https://doi.org/10.1007/s12666-020-01885-0>>

Anexo A

Campos de estabilidad de cloro complejos a distintas concentraciones de ion cúprico

En los siguientes diagramas de Pourbaix se muestran los campos de estabilidad para distintas concentraciones de ion cúprico, según la variable de estudio:

- Concentración de $[\text{Cu}^2] = 3,1 \text{ mM}$ ó $0,2 \text{ g L}^{-1}$

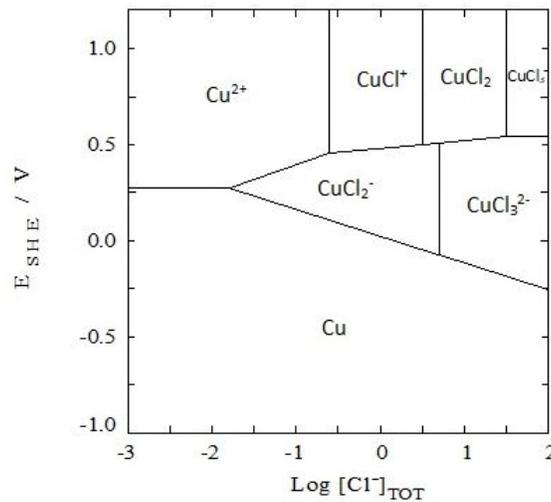


Figura A.1: Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu^+ y Cu^{2+} en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a $[\text{Cu}^2] = 3,1 \text{ mM}$. [35]

- Concentración de $[\text{Cu}^{2+}] = 4,7 \text{ mM}$ ó $0,3 \text{ g L}^{-1}$

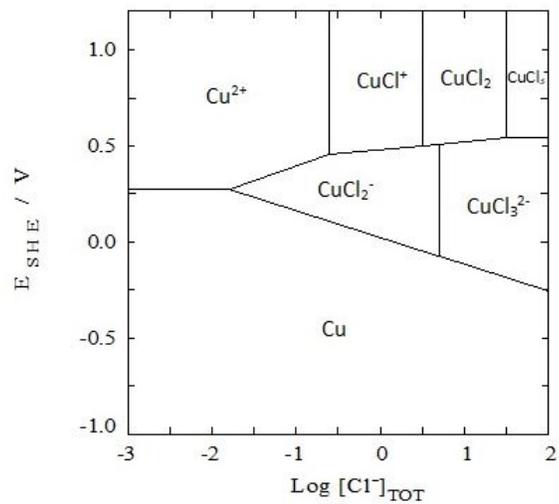


Figura A.2: Campo de estabilidad de cloro - complejos de Cu^+ y Cu^{2+} en función de la concentración de cloruro. El diagrama fue calculado en base a $[\text{Cu}^{2+}] = 4,7 \text{ mM}$. [35]

Anexo B

Estimación de la concentración promedio de Cu^+ y Cu^{2+}

Para obtener la concentración promedio de los iones cúprico y cuproso, se considera el potencial promedio de la solución de las Tablas 6.6 y 6.11. Para el desarrollo del cálculo se utiliza la ecuación de Nernst modificada:

$$E_{\frac{ox}{red}} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

En donde:

- $E_{\frac{ox}{red}}$ = Potencial promedio medido de la solución (Eh).
- $E^{0'}$ = Potencial formal obtenido a partir de las Figuras 2.3, A.1 y A.2 en función de la concentración de cloruro medida.
- $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$, constante de los gases.
- $T = 303,15 \text{ } ^\circ\text{K}$, temperatura de los experimentos.
- $n = 1$, cantidad de electrones en la reacción.
- $F = 96500 \frac{C}{mol}$, constante de Faraday.

Tabla B.1: Potencial promedio en la solución y potencial formal experimental.

Experimento	E (V)	$E^{0'}$ (V)
1	0,60955	0,45
2	0,66098	0,49
3	0,69255	0,52
4	0,60494	0,45
5	0,61394	0,45

Anexo C

Composición porcentual de los Residuos de los experimentos por difracción de rayos X

Tabla C.1: Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 1; [NaCl] = 1M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹

Nombre	Nomenclatura	wt %
Calcopirita	CuFeS ₂	55,68
Covellina	CuS	6,18
Hematita	Fe ₂ O ₃	0,80
Kalsilita, alterada	K _{0.985} (AlSiO ₄)	2,13
Kalsilita	KAlSiO ₄	4,85
Langita	Cu ₄ (SO ₄ (OH) ₆ H ₂ O)H ₂ O	0,68
Luogufengita	Fe ₂ O ₃	0,57
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	5,17
Nantokita	CuCl	2,68
Óxido de Potasio Férrico	KAlO ₂	3,22
Pirita	FeS ₂	4,22
Cuarzo	SiO ₂	9,79
Azufre	S	4,05

Tabla C.2: Composición química de la muestra residual. Exp 1; [NaCl] = 1M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹

wt %	Cu	Fe	S	Si	K	Al	Cl	H	O
M _{1M}	25,70	23,57	30,51	6,40	1,65	0,80	0,96	0,02	10,39

Tabla C.3: Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 2; [NaCl] = 2M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹.

Nombre	Nomenclatura	wt %
Calcopirita	CuFeS ₂	59,04
Covellina	CuS	4,46
Hematita, alterada	Fe ₂ O ₃	0,17
Kalsilita, alterada	K _{0.985} (AlSiO ₄)	0,94
Kalsilita	KAlSiO ₄	1,76
Langita	Cu ₄ (SO ₄ (OH) ₆ H ₂ O)H ₂ O	1,24
Luogufengita	Fe ₂ O ₃	0,66
Muscovita	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	1,53
Nantokita	CuCl	1,00
Óxido de Potasio Férrico	KAlO ₂	1,11
Pirita	FeS ₂	12,48
Cuarzo	SiO ₂	13,31
Azufre	S	2,30

Tabla C.4: Composición química de la muestra residual. Exp 2; [NaCl] = 2M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹.

wt %	Cu	Fe	S	Si	K	Al	Cl	H	O
M _{2M}	24,69	24,36	31,18	6,86	1,96	0,92	0,36	0,03	11,79

Tabla C.5: Composición de la muestra residual por difracción de rayos X. Exp 3; [NaCl] = 4M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹

Nombre	Nomenclatura	wt %
Calcopirita	CuFeS ₂	54,35
Covellina	CuS	1,17
Delafosita	AlCuO ₂	2,33
Hematita	Fe _{1.957} O ₃	2,68
Hematita	(Fe _{1.831} Ti _{0.169}) O ₃	2,25
Kalsilita	KAlSiO ₄	10,68
Microcline inter.	AlK ₈ Si ₃	5,56
Nantokita	CuCl	3,89
Pirita	FeS ₂	5,13
Cuarzo	SiO ₂	8,03
Azufre	S	3,88

Tabla C.6: Composición química de la muestra residual. Exp 3; [NaCl] = 4M; [Cu²⁺] = 0,2 g L⁻¹

wt %	Cu	Fe	S	Si	K	Al	Cl	Ti	O
M _{4M}	23,31	23,69	26,02	7,34	3,42	2,88	1,39	0,16	11,79