



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

LIXIVIACIÓN DE SULFUROS MINERALES EN MEDIO CLORURO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA EN INGENIERIA DE MINAS

KATHERINE IVANOVA JARAMILLO MARTÍNEZ

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

PROFESOR CO-GUÍA:

GONZALO MONTES ATENAS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

LUIS CACERES VILLANUEVA

OSCAR BENAVENTE POBLETE

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por ANID, Doctorado Nacional 2018- N° 21181197, y por CONICYT-PIA N° AFB180004, AFB220002 y AFB230001.

SANTIAGO DE CHILE

2024

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: Doctora en Ingeniería de Minas.
POR: Katherine Ivanova Jaramillo Martínez
FECHA: 2024
PROFESOR GUÍA: Tomás Vargas Valero

LIXIVIACIÓN DE SULFUROS MINERALES EN MEDIO CLORURO

La presente tesis doctoral tuvo por objetivo estudiar la disolución de la calcopirita y la pirita en medio cloruro mediante la investigación modular de cuatro aspectos importantes para el proceso de lixiviación. Los temas que se abordaron fueron: (1) el estudio cinético de las especies de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en medio cloruro aireado, (2) la simulación de diferentes escenarios de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro aireado, (3) la caracterización de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en lixiviación de calcopirita con Cu (II) en medio cloruro y (4) la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita en medio cloruro con Cu (II).

Inicialmente, se realizaron experimentos de oxidación de: Cu (I) y/o Fe (II) por O₂, Cu (I) por O₂ en presencia de Cu (II) y Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe en 4M NaCl+0.1M HCl a 75°C. En base a estos experimentos, se propuso un mecanismo de reacción para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe, el cual estuvo compuesto por reacciones sucesivas de transferencia de un solo electrón que podrían ocurrir de manera espontánea en medio cloruro. Los modelos cinéticos desarrollados en base al mecanismo propuesto para describir el comportamiento de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻ y H⁺ entregaron buenas predicciones en las diferentes condiciones testeadas.

Por otro lado, a partir de experimentos de lixiviación de pirita con Cu (II), Fe (III) y O₂ en 4M NaCl+0.1M HCl a 75°C se desarrollaron modelos cinéticos para simular diferentes escenarios. En las simulaciones se evaluó diferentes [FeS₂] (10, 50, 100 y 250 g/L), [Cu (II)] (0.025, 0.05, 0.10 y 0.25 mol/L) y tamaños de partícula (-250+125µm, -125+75µm, -75+45µm, -45+38µm). Los resultados mostraron que la disolución de la pirita aumentaría con la [Cu (II)] y disminuiría con el tamaño de partícula. Con respecto a la [FeS₂], para maximizar la disolución de la pirita sin afectar la regeneración de 0.05M de Cu (II) sería conveniente utilizar hasta 100 g/L de pirita.

Los experimentos de polarización electroquímica de calcopirita y/o pirita en 4M NaCl+0.1M HCl a 25°C mostraron que la disolución de estos sulfuros se rige por un mecanismo electroquímico que depende del potencial. Sin embargo, el comportamiento cinético de estos sulfuros fue muy distinto, principalmente con relación al potencial de reposo y al régimen de control del subproceso anódico. En el caso de la calcopirita, el aumento de la razón Cu (II)/Cu (I) y la [Cl⁻] tuvieron un efecto positivo sobre su velocidad de disolución, mientras que el aumento de [Cu]_{total} no presentó mejoras.

Finalmente, los resultados del potencial mixto y la corriente de corrosión de la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita mostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita mejoró con la interacción galvánica, especialmente a una razón Cu (II)/Cu (I): 2/1. Sin embargo, este aumento no llegaría a ser significativo en términos de proceso.

AGRADECIMIENTOS

A la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) por la beca otorgada para realizar el programa de doctorado. (Doctorado Nacional 2018- N° 21181197)

Al Centro Avanzado de Tecnología para la Minería (AMTC) por el financiamiento de la presente investigación a través del proyecto basal CONICYT-PIA N° AFB180004, AFB220002 y AFB230001.

Al profesor Tomás Vargas, mi especial gratitud hacia él, por confiar en mí y darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo, por todos los conocimientos enseñados, la paciencia, el apoyo y la ayuda constante desde el inicio de esta aventura.

Al personal académico y técnico del Departamento de Ingeniería de Minas y del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales; en especial del laboratorio de Hidrometalurgia y Electroquímica por brindar las facilidades para el uso de sus equipos, herramientas e instalaciones.

A mis compañeros de laboratorio por los gratos momentos que compartimos durante estos años.

A todas las personas que me brindaron su ayuda desinteresada y participaron de manera directa e indirecta en la realización del presente trabajo.

GRACIAS A TODOS.

Tabla de contenido

Capítulo 1 . Introducción	1
Capítulo 2 . Fundamento teórico	4
2.1. Características de los sulfuros minerales	5
2.1.1. Características de la calcopirita	5
2.1.2. Características de la pirita.....	5
2.2. Fundamentos termodinámicos.	6
2.3. Fundamentos de cinética química.....	9
2.3.1. Mecanismos de reacción.	9
2.4. Fundamentos de cinética electroquímica.	10
2.4.1. Ecuación corriente – sobrepotencial.	10
2.4.2. Control por transferencia de carga (CTC).	11
2.4.2.1. Aproximación de campo alto.	11
2.4.2.2. Aproximación de campo bajo.	12
2.4.3. Control por transferencia de masa (CTM).	12
2.4.4. Control mixto (CM).	13
2.4.4.1. Aproximación de campo alto.	13
2.5. Cinética de la lixiviación de sulfuros.....	13
2.5.1. Teoría del potencial mixto en la lixiviación de sulfuros.....	14
2.5.2. Interacción galvánica.	15
2.6. Química de las soluciones con cloruro	16
2.6.1. Formación de complejos de cloruro.....	17
2.6.2. Potencial de oxidación.	18
2.6.3. Solubilidad.	19
2.6.4. Actividad iónica.	21
2.7. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro.	22
2.7.1. Lixiviación de calcopirita en medio cloruro.	22
2.7.2. Lixiviación de pirita en medio cloruro.	23
2.7.3. Regeneración del agente oxidante.	24
2.8. Transferencia de masa gas-líquido.....	25
Capítulo 3 . Estado del arte	27
3.1. Estudios del comportamiento de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.	28
3.2. Estudios de disolución de pirita en medio cloruro.....	32

3.3. Estudios de disolución de calcopirita en medio cloruro.	33
3.3.1. Estudios electroquímicos de calcopirita en medio cloruro.	34
3.3.2. Estudios de lixiviación de calcopirita en medio cloruro.	37
3.4. Estudios del par galvánico calcopirita – pirita.	41
3.5. Hipótesis	44
3.6. Objetivos	44
3.6.1. Objetivo general.....	44
3.6.2. Objetivos específicos	45
Capítulo 4 . Metodología	46
4.1. Materiales y reactivos.	47
4.1.1. Caracterización de las muestras de mineral.	47
4.1.2. Reactivos.....	47
4.2. Potencial formal.	47
4.3. Procedimiento experimental	47
4.3.1. Experimentos de oxidación de especies de Cu y Fe medio cloruro.....	47
4.3.1.1. Determinación de la velocidad de disolución de oxígeno: Método dinámico.	49
4.3.1.2. Procedimiento computacional del ajuste y optimización de parámetros.	50
4.3.2. Experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro.....	51
4.3.2.1. Procedimiento computacional de la simulación.	52
4.3.3. Experimentos de polarización electroquímica en medio cloruro.....	53
Capítulo 5 . Resultados.....	57
5.1. Oxidación de las especies de Cu y Fe medio cloruro.	58
5.1.1. Soluciones iniciales y potencial formal.	58
5.1.2. Velocidad de transferencia de oxígeno.	60
5.1.3. Oxidación de Cu (I) y/o Fe (II).	62
5.1.4. Oxidación de Cu (I) en presencia de Cu (II).	63
5.1.5. Oxidación de Fe (II) en presencia de especies de Cu y Fe.	64
5.1.6. Evaluación del mecanismo y modelo cinético aceptados.	66
5.1.7. Mecanismo propuesto.	67
5.1.8. Cinética del mecanismo propuesto.	70
5.1.9. Determinación de las constantes cinéticas del mecanismo propuesto.	72
5.1.9.1. Primera Etapa de Ajuste.	72
5.1.9.2. Segunda Etapa de Ajuste.	74
5.1.9.3. Tercera Etapa: Validación del modelo cinético propuesto.	78

5.2. Lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	80
5.2.1. Caracterización de las partículas de pirita y de las soluciones utilizadas.....	80
5.2.2. Cinética de la lixiviación de pirita en medio cloruro.....	81
5.2.3. Modelación del proceso lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	82
5.2.4. Simulación del proceso lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	87
5.2.4.1. Efecto de la concentración de Cu (II).	87
5.2.4.2. Efecto de la concentración de pirita.....	88
5.2.4.3. Efecto del tamaño de partícula.....	90
5.2.4.4. Efecto del tiempo de lixiviación.	90
5.3. Disolución electroquímica de la calcopirita con Cu (II) en medio cloruro.....	93
5.3.1. Caracterización de los minerales y de las soluciones utilizadas.....	93
5.3.2. Pretratamiento anódico de la calcopirita.....	94
5.3.3. Efecto de la concentración de Cu total.	95
5.3.4. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I).....	96
5.3.5. Efecto de la concentración de cloruro.....	98
5.3.6. Modelos cinéticos de la disolución de la calcopirita en medio cloruro con Cu (II). .	99
5.3.6.1. Efecto de la concentración de Cu total.	100
5.3.6.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).....	103
5.3.6.3. Efecto de la concentración de cloruro.....	106
5.3.7. Modelos cinéticos en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro.	109
5.4. Interacción galvánica pirita- calcopirita en medio cloruro.	111
5.4.1. Disolución electroquímica de la pirita con Cu (II) en medio cloruro.	112
5.4.1.1. Pretratamiento anódico de la pirita.	112
5.4.1.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I).....	112
5.4.2. Modelos cinéticos de la disolución de la pirita en medio cloruro con Cu (II).....	114
5.4.2.1. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).....	115
5.4.3. Modelos cinéticos de disolución de pirita en función de la razón Cu (II)/Cu (I). ...	117
5.4.4. Determinación del efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de la calcopirita.	119
Capítulo 6 . Discusión.....	125
6.1. Oxidación de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.....	126
6.1.1. Oxidación de Cu (I) y/o Fe (II).	126
6.1.2. Oxidación de Cu (I) en presencia de Cu (II).....	127
6.1.3. Oxidación de Fe (II) en presencia de especies de Cu y Fe.	128

6.1.4. Transferencia de oxígeno.....	129
6.2. Lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	130
6.2.1. Efecto de la concentración de Cu (II).	130
6.2.2. Efecto de la concentración de pirita.....	131
6.2.3. Efecto del tamaño de partícula.....	132
6.2.4. Efecto del tiempo de lixiviación.	133
6.3. Disolución electroquímica de la calcopirita en medio cloruro.	134
6.3.1. Efecto de la concentración de Cu total.	134
6.3.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).....	135
6.3.3. Efecto de la concentración de cloruro.....	136
6.4. Interacción galvánica pirita- calcopirita en medio cloruro	138
6.4.1. Disolución electroquímica de la pirita con Cu (II) en medio cloruro	138
6.4.2. Efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).....	139
Capítulo 7 . Conclusiones	142
Bibliografía.....	¡Error! Marcador no definido.
ANEXOS	153
ANEXO A. Cálculo de las concentraciones de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III).....	154
ANEXO B. Difractogramas de muestras de mineral y Análisis EDX.....	158

Índice de tablas

Tabla 2.1. Potenciales de reposo de varios sulfuros en 1M H ₂ SO ₄	15
Tabla 2.2. Cloro – complejos de distintos iones metálicos.....	18
Tabla 2.3. Constantes de equilibrio de cloro – complejos de Cu (I) y Cu (II) a 25°C.	21
Tabla 3.1. Valores de la constante de equilibrio entre Fe y Cu	29
Tabla 3.2. Constantes cinéticas y de equilibrio en 1M HCl a 40°C.	31
Tabla 4.1. Concentración de las especies de Cu y/o Fe previo a la mezcla de las soluciones.	49
Tabla 4.2. Temperatura, [Cu (II)] y [Fe (III)] utilizadas en la lixiviación de pirita en medio cloruro.	52
Tabla 4.3. Variables y niveles evaluados en la simulación de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	53
Tabla 4.4. Parámetros constantes en la simulación de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro.....	53
Tabla 4.5. Condiciones experimentales de la polarización de calcopirita en medio cloruro.	55
Tabla 4.6. Condiciones experimentales de la polarización de pirita en medio cloruro.	56
Tabla 5.1. [Cu] y/o [Fe] total de las soluciones utilizadas en los experimentos de oxidación.	58
Tabla 5.2. Concentración inicial de Cu (I), Cu (II), Fe (II) o Fe (III) de cada una de las soluciones utilizadas en los experimentos de oxidación.	59
Tabla 5.3. Potenciales formales experimentales de Cu y Fe.	60
Tabla 5.4. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.4.	62
Tabla 5.5. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.5.	63
Tabla 5.6. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.6.	65
Tabla 5.7. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.7.	66
Tabla 5.8. Set de constantes utilizadas en el modelo cinético propuesto.	78
Tabla 5.9. Resultados el error cuadrático medio (MSE) de la calibración y la validación.	78
Tabla 5.10. Composición mineralógica de las partículas de pirita según el análisis XRD.	80
Tabla 5.11. Composición elemental de las partículas de pirita según el análisis de XRF.	80
Tabla 5.12. Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos lixiviación de pirita.	81
Tabla 5.13. Rendimiento de sulfato a diferentes temperaturas y concentraciones de Cu (II).	83
Tabla 5.14. Leyes de velocidad neta para la modelación de la lixiviación de pirita con Cu (II).	85
Tabla 5.15. Composición mineralógica de los minerales utilizados según el análisis XRD.....	93
Tabla 5.16. Composición elemental de los minerales utilizados según el análisis de XRF.	93
Tabla 5.17. Composición nominal y real de [Cu] total, Cu (II)/Cu (I) y [Cl ⁻] de las soluciones utilizadas en los experimentos de polarización de calcopirita.....	94

Tabla 5.18. Composición nominal y real de [Cu] total, Cu (II)/Cu (I) y [Cl ⁻] de las soluciones utilizadas en los experimentos de polarización de pirita.	94
Tabla 5.19. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.....	96
Tabla 5.20. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	97
Tabla 5.21. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de cloruro y Cu (II)/Cu (I): 1.	98
Tabla 5.22. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.....	101
Tabla 5.23. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.	102
Tabla 5.24. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	104
Tabla 5.25. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).....	105
Tabla 5.26. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS ₂ a diferentes concentraciones de cloruro y una razón Cu (II)/ Cu (I): 1.....	106
Tabla 5.27. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS ₂ a diferentes concentraciones de cloruro y una razón Cu (II)/ Cu (I): 1.....	108
Tabla 5.28. Resultados de la regresión lineal de la calcopirita.....	110
Tabla 5.29. Resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro utilizando el modelo general y el modelo en función de la [Cl ⁻] y Cu (II)/Cu (I).	111
Tabla 5.30. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la FeS ₂ en medio cloruro con Cu (II) a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	113
Tabla 5.31. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	115
Tabla 5.32. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	116
Tabla 5.33. Resultados de la regresión lineal de la pirita.	118
Tabla 5.34. Resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro utilizando el modelo general y modelo en función de la razón Cu (II)/Cu (I).....	119
Tabla 5.35. Corriente de corrosión y potencial mixto de la CuFeS ₂ y la FeS ₂ con y sin interacción galvánica a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).	122

Índice de figuras

Figura 2.1. Estructura cristalina de la calcopirita.	5
Figura 2.2. Estructura cristalina de la pirita.	6
Figura 2.3. Mecanismo electroquímico de la disolución de un sulfuro en base a la teoría del potencial mixto	14
Figura 2.4. Diagrama de Evans del par galvánico calcopirita-pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1.2), 0.018 M Fe (III), 1 mV/s y 25°C.	16
Figura 2.5. Diagrama E – log [Cl ⁻] del par Fe ³⁺ /Fe ²⁺ y Cu ²⁺ /Cu ⁺ a 25°C.	17
Figura 2.6. Potencial de equilibrio en una solución 4M NaCl - 0.5 M HCl a 30°C vs potencial estándar a 25°C de varios pares redox	19
Figura 2.7. Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H ₂ O a diferentes temperaturas	20
Figura 2.8. Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl ₂ en agua	20
Figura 2.9. Efecto de [Cl ⁻] sobre el coeficiente de actividad de diferentes iones metálicos a 25°C.	21
Figura 3.1. Potenciales calculados a 25 °C (a) en 4 M NaCl y (b) a pH 1.	31
Figura 3.2. Cronoamperometría interrumpida de un electrodo de calcopirita a 80°C y 1500 rpm (a) en una solución 2M HCl y aplicando un potencial de 0.50 V vs SCE y (b) en una solución 2M NaCl a pH 4 y aplicando un potencial de 0.40 V vs SCE	34
Figura 3.3. Esquema representativo de la interacción galvánica entre calcopirita y pirita.	42
Figura 3.4. Diagrama esquemático de lixiviación electroquímica asistida galvánicamente	43
Figura 4.1. Esquema del sistema de oxidación de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.	48
Figura 4.2. Esquema del sistema a utilizar en la lixiviación de pirita.	51
Figura 4.3. Esquema de la celda de tres electrodos para las polarizaciones electroquímicas.	54
Figura 5.1. Concentración de oxígeno disuelto en el tiempo en 4M NaCl + 0.1M HCl (Exp 1 y Exp 2) y en 0.05M Cu (II) + 4M NaCl + 0.1M HCl (Exp 3) a 75 °C.	60
Figura 5.2. Resultados del método gráfico para determinar el <i>kLa</i>	61
Figura 5.3. Oxidación de Cu (I) y Fe (II) por O ₂ en 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración de Fe (II) y Cu (I) vs tiempo. Exp 1: 0.0481M Cu (I) ₀ ; Exp 2: 0.0525M Fe (II) ₀	62
Figura 5.4. Oxidación de Fe (II) por O ₂ en presencia de diferentes [Cu (I)] en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo.	63
Figura 5.5. Oxidación de Cu (I) por O ₂ en presencia de diferentes [Cu (II)] en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo.	64
Figura 5.6. Oxidación de Fe (II) por O ₂ en presencia de especies de Cu y Fe en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo de soluciones producto de la mezcla de Fe (II) con Cu (II).	65
Figura 5.7. Oxidación de Fe (II) por O ₂ en presencia de especies de Cu y Fe en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo de soluciones producto de la mezcla de Fe (III) con Cu (I).	66

Figura 5.8. Escala de potenciales de las semirreacciones involucradas en la oxidación de Cu (I) o Fe (II) por O ₂ en soluciones 4M NaCl, pH 1 y 25°C.....	68
Figura 5.9. Patrón de transferencia de electrones de la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O ₂ en presencia de especies de Cu y Fe.	70
Figura 5.10. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación de Cu (I) por O ₂ (Grupo 1).	74
Figura 5.11. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 2.....	75
Figura 5.12. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 3.....	76
Figura 5.13. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 4.....	77
Figura 5.14. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación utilizados en la validación.	79
Figura 5.15. Resultados del error cuadrático medio (MSE) asociado a cada experimento de oxidación.	79
Figura 5.16. Análisis SEM de partícula de pirita (muestra inicial).	81
Figura 5.17. Resultados experimentales de (a) el potencial y (b) la recuperación de Fe en la lixiviación de pirita en medio cloruro.....	82
Figura 5.18. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) de la lixiviación de pirita con 0.054 M Cu (II) en medio cloruro a 75°C.	86
Figura 5.19. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes [Cu (II)] (0.025, 0.05, 0.10 y 0.25 mol/L) con 50 g/L FeS ₂ , con partículas de -125+75µm y a 75°C.	88
Figura 5.20. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes [FeS ₂] (10, 50, 100, 250 g/L) con 0.05 mol/L Cu (II), con partículas de -125+75µm y a 75°C.....	89
Figura 5.21. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes tamaños de partícula (-250+125µm, -125+75µm, -75+45µm, -45+38µm) con 50 g/L FeS ₂ , 0.05 mol/L Cu (II) y a 75°C.	91
Figura 5.22. Simulación de la lixiviación de la 100g/L pirita en medio cloruro con partículas de -125+75µm, con 0.10 mol/L Cu (II) y a 75°C hasta un tiempo de lixiviación de 1000 h.	92
Figura 5.23. Barridos anódicos sucesivos de la CuFeS ₂ en medio cloruro (4M NaCl, 0.1M HCl, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).	95
Figura 5.24. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).	96
Figura 5.25. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).....	97
Figura 5.26. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro con Cu (II) a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C Velocidad de barrido: 1 mV/s).....	98

Figura 5.27. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I):1, T: 25°C).....	102
Figura 5.28. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).	103
Figura 5.29. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).	105
Figura 5.30. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).....	106
Figura 5.31. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS ₂ a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (Cu (II)/ Cu (I): 1, T: 25°C).	108
Figura 5.32. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS ₂ a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (T: 25°C, Cu (II)/Cu (I): 1, Velocidad de barrido: 1mV/s).	109
Figura 5.33. Barridos anódicos sucesivos de la FeS ₂ en medio cloruro (T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).	112
Figura 5.34. Curvas de polarización total de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro con Cu (II) a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (T: 25°C, Cu (II)/Cu (I):1, Velocidad de barrido=1mV/s).	113
Figura 5.35. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M). T: 25°C).	116
Figura 5.36. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de FeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).	117
Figura 5.37. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS ₂ y FeS ₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).....	120
Figura 5.38. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS ₂ y la FeS ₂ en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I): 2/3 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).	120
Figura 5.39. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS ₂ y la FeS ₂ en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I): 1/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).	121
Figura 5.40. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS ₂ y la FeS ₂ en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I): 2/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).	121
Figura 5.41. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS ₂ y la FeS ₂ en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I): 4/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).	122
Figura 5.42. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I) sobre la (a) densidad de corriente de corrosión y (b) el potencial mixto del par Galvánico de la calcopirita y la pirita en medio cloruro.....	123

Capítulo 1. Introducción

La calcopirita (CuFeS_2) y la pirita (FeS_2) son los sulfuros minerales más abundantes en la naturaleza. Ambos sulfuros poseen propiedades semiconductoras y son considerados como minerales altamente refractarios (Chandra y Gerson, 2010; Li et al., 2013). La calcopirita constituye aproximadamente el 70% de las reservas mundiales de cobre, por lo que es la fuente principal de la minería del cobre (Li et al., 2013). Por otro lado, la pirita generalmente se encuentra asociada a minerales de interés económico, como la calcopirita, esfalerita, galena, entre otros sulfuros, o encapsulando metales preciosos, como el oro o la plata (Chandra y Gerson, 2010). Por estas razones, la disolución de estos sulfuros minerales es de gran importancia en la industria minera.

En los últimos años, la tecnología más utilizada para disolver minerales piríticos y calcopiríticos ha sido la lixiviación bacteriana, sin embargo, esta tecnología ha presentado inconvenientes bajo ciertos escenarios (Tao y Dongwei, 2014). Por ejemplo, el proceso de biolixiviación se torna lento cuando existen altas concentraciones de pirita. Esto se debe a que producto de la oxidación de pirita se liberan en el medio una gran cantidad de iones sulfatos que inhiben el crecimiento y la reproducción microbiana. En consecuencia, la velocidad de oxidación de los sulfuros disminuye drásticamente (Basson et al., 2013; Nicol et al., 2013). Por otro lado, la escasez de agua dulce ha llevado a la industria minera a utilizar agua de mar en distintas unidades de proceso. En el caso de la biolixiviación, el uso de agua de mar ha sido limitado debido a que los microorganismos no toleran la concentración de cloruro presente en este tipo de agua, por lo que llegan a inhibirse y por consiguiente la velocidad de disolución de estos sulfuros se ve afectada (Deveci et al., 2008; Gahan, et al., 2009).

Esta problemática ha dado paso a la búsqueda de nuevos procesos hidrometalúrgicos para la disolución de minerales piríticos y calcopiríticos, donde la lixiviación en medio cloruro es una alternativa prometedora que ofrece diversas ventajas, entre las que destacan: (1) velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de sulfatos, (2) formación de cloruros metálicos muy solubles y estables, lo que permite retener cantidades importantes del metal de interés en solución, (3) el azufre elemental es uno de los principales subproductos del proceso (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Havlik, 2008b; Senanayake, 2009; Winand, 1991).

Varios sulfuros minerales se disuelven fácilmente en soluciones con cloruro utilizando el Cu (II) como agente oxidante (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Lu y Dreisinger, 2013; Lundström et al., 2012; Mukherjee et al., 1985). Esto se debe a que el Cu (II) en un medio cloruro desempeña eficientemente el rol de oxidante y a medida que aumenta la concentración de cloruro en el medio, el Cu (II) es capaz de alcanzar un alto potencial redox. Adicionalmente, la estabilidad que posee el Cu (I) en medio cloruro ha sido clave para que el Cu (II) sea considerado como agente oxidante (Bonan et al., 1981; Havlik, 2008b; Lundström et al., 2009a; Winand, 1991).

Otra de las ventajas destacadas que ofrece la tecnología del cloruro radica en que la reacción entre el Cu (II) y el mineral tiende a perdurar en el tiempo. Esto se debe a que el Cu (II) es un oxidante intermedio de fácil regeneración, es decir, el Cu (I) generado en la lixiviación del mineral

continuamente se oxida por acción del oxígeno que ingresa al sistema, ya sea por agitación y/o burbujeo de aire en el medio, de modo que el oxígeno es el aceptor final de electrones (Bonan et al., 1981; McDonald et al., 1987; Mukherjee et al., 1985). Esto constituye un sistema análogo a lo que sucede en la lixiviación bacteriana con la regeneración del Fe (III) por oxidación del Fe (II) (Bobadilla – Fazzini et al., 2017; Vargas y Davis – Belmar, 2014). Por lo que, la lixiviación en medio cloruro se torna una alternativa prometedora para la industria minera.

Varios investigadores han utilizado el medio cloruro con Cu (II) para la lixiviación de sulfuros de cobre primarios y secundarios, así como, para la lixiviación de concentrados refractarios de oro, donde la refractariedad estaba asociada a una matriz pirítica, obteniendo buenos resultados (Elomaa y Lundstrom, 2016; Hashemzadeh et al., 2019; Hyvärinen y Hämäläinen, 2005; Lu y Dreisinger, 2013). Sin embargo, aún no existe una base sólida para la interpretación de los mecanismos de reacción y de la cinética de disolución tanto de la calcopirita como de la pirita en medio cloruro con Cu (II). Por tal motivo, es relevante seguir profundizando en el estudio del comportamiento de estos sulfuros en medio cloruro con Cu (II). Asimismo, la regeneración de las especies Cu (II) y Fe (III) es otro aspecto fundamental para que el proceso de lixiviación sea exitoso, por lo que es de vital importancia comprender el comportamiento de las reacciones entre las especies de cobre (Cu (I) y Cu (II)) y de hierro (Fe (II) y Fe (III)) en un medio cloruro aireado.

En este sentido, en este trabajo se estudió la disolución de calcopirita y pirita en medio cloruro, a través de la investigación de cuatro temáticas que no han sido abordados anteriormente y se espera contribuyan en el entendimiento de los mecanismos de reacción y de la cinética de disolución de estos sulfuros. El primer tópico se enfocó en el desarrollo de un modelo cinético que permita predecir el comportamiento del Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en medio cloruro aireado a 75°C. El segundo tópico estuvo orientado en la simulación de diferentes escenarios de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro utilizando los modelos cinéticos desarrollados de las reacciones involucradas en el proceso. El tercer tópico se basó en la caracterización de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en lixiviación de calcopirita con Cu (II) en medio cloruro, donde se evaluó las variables: Cu total, la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro. Finalmente, el cuarto tópico estuvo centrado en verificar si la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita favorece la disolución de calcopirita en medio cloruro al evaluar la razón Cu (II)/Cu (I).

Capítulo 2. Fundamento teórico

2.1. Características de los sulfuros minerales

Los sulfuros son minerales que se forman por la combinación del azufre (s^{-2}) con un elemento químico (Cu, Fe, Zn, Sn, etc.). La mayoría poseen aspecto y brillo metálico, peso específico elevado y dureza variable. Asimismo, son considerados como buenos conductores del calor y de la electricidad. En la naturaleza se presentan como sulfuros primarios o secundarios dependiendo de la profundidad en la que se encuentren respecto a la superficie terrestre. Entre los sulfuros primarios más abundantes se destacan la calcopirita y la piritita (Vaughan y Corkhill, 2017).

2.1.1. Características de la calcopirita

La calcopirita ($CuFeS_2$) es un mineral sulfurado primario que representa el 70% de las reservas de cobre en el mundo. Este sulfuro posee una estructura tetragonal (Figura 2.1) con una densidad de 4.09 g/cm^3 y una dureza de 3.5 – 4.0 en la escala de Mohs. La red cristalina de la calcopirita está compuesta por átomos metálicos (Cu y Fe) y de azufre (S^{-2}) unidos por fuertes enlaces covalentes, lo que le brinda características semiconductoras. Comúnmente, la resistividad de este sulfuro se encuentra en el orden de $10^{-3} \Omega \text{ m}$ y depende en gran medida de la procedencia del mineral (Li et al., 2013; Vaughan y Corkhill, 2017).

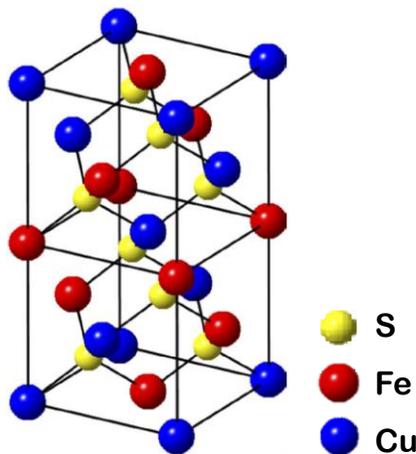


Figura 2.1. Estructura cristalina de la calcopirita (Vaughan y Corkhill, 2017).

2.1.2. Características de la piritita

La piritita (FeS_2) es uno de los sulfuros más abundantes en la superficie terrestre. Su densidad se encuentra en un rango de $4.9 - 5.2 \text{ g/cm}^3$ y su dureza de 6 – 6.5 en la escala de Mohs. En los yacimientos se la puede encontrar asociada con otros sulfuros, como la calcopirita ($CuFeS_2$), la arsenopiritita ($FeAsS_2$) entre otros, así como, con metales preciosos como el oro (Au) y la plata (Ag) (Abratis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010; Vaughan y Corkhill, 2017).

La piritita tiene una estructura cúbica (Figura 2.2), donde predominan los enlaces covalentes, debido a la diferencia de electronegatividad entre Fe y S. Este sulfuro posee propiedades semiconductoras

y puede encontrarse en la naturaleza como un semiconductor de tipo n o de tipo p. (Abraitis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010; Rickard y Morse, 2005; Vaughan y Corkhill, 2017).

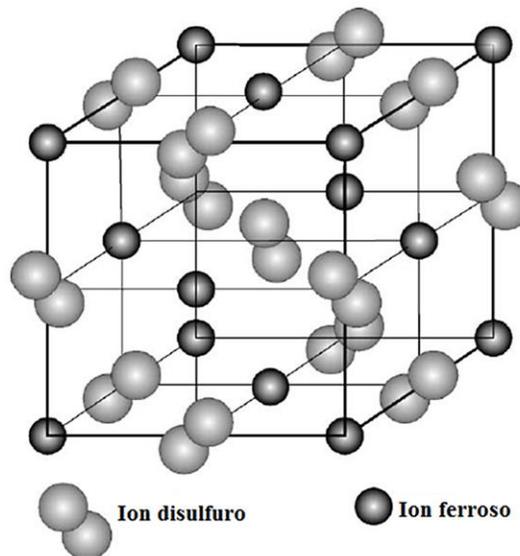


Figura 2.2. Estructura cristalina de la pirita (Rickard y Morse, 2005).

2.2. Fundamentos termodinámicos.

Generalmente en la lixiviación de minerales, la termodinámica brinda información del equilibrio que existe entre las reacciones químicas o electroquímicas involucradas en el proceso. Asimismo, la termodinámica proporciona herramientas conceptuales para establecer las condiciones necesarias para que ocurra la disolución del mineral o metal de interés (Burkin, 2001; Havlik, 2008a).

Un principio general de la termodinámica relaciona la energía libre de Gibbs de una reacción química o electroquímica con la energía disponible para realizar trabajo, por lo que su variación, ΔG , se define como el máximo del trabajo útil que se puede obtener de una reacción dada. La variación de la energía libre de Gibbs se puede determinar a partir de la Ecuación 2.1 (Bard y Faulkner, 2001).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2.1)$$

Donde:

ΔG : Variación de la Energía libre de Gibbs (J/mol).

ΔG^0 : Variación de la Energía libre de Gibbs estándar (J/mol).

K : Constante de equilibrio de la reacción involucrada.

R : Constante de los gases (J/mol K).

T : Temperatura (K).

Cuando la variación de la energía libre de Gibbs es igual a cero indica que el sistema estará en equilibrio, si el signo es negativo, el proceso será espontáneo, debido a que, se pasa de un estado de mayor energía a uno de menor energía, mientras que, si el signo es positivo el proceso será no espontáneo, por lo que se requiere energía externa para que se desarrolle la reacción de interés (Bard y Faulkner, 2001).

Por otro lado, cuando existe transferencia de electrones en una reacción de oxidación o en una reacción de reducción en un sistema electroquímico, el trabajo máximo que puede realizar el sistema es directamente proporcional a la diferencia de potencial de la especie involucrada con respecto a un electrodo estándar como el electrodo estándar de hidrógeno (SHE), como se define en la Ecuación 2.2, la cual relaciona la energía libre de Gibbs con el potencial (Bard y Faulkner, 2001).

$$\Delta G = -nFE \quad (2.2)$$

Donde:

n : Número de electrones.

F : Constante de Faraday (C/mol).

E : Potencial de especie involucrada respecto a un electrodo estándar (V).

A partir de la Ecuación 2.2 se puede determinar el potencial de una reacción electroquímica bajo condiciones estándar donde las concentraciones de las especies son 1 M, la presión de los gases 1 atm y la temperatura 298 K; sin embargo, para determinar el potencial de una reacción electroquímica fuera de las condiciones estándar se utiliza la Ecuación de Nernst (Ecuación 2.3) (Bard y Faulkner, 2001).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.3)$$

Donde:

E : Potencial de equilibrio (V).

E_0 : Potencial estándar del equilibrio (V).

n : Número de electrones involucrados.

F : Constante de Faraday (C/mol).

R : Constante de los gases (J/mol K).

T : Temperatura (K).

$[Ox]$: Concentración de la especie oxidada (mol/L).

$[Red]$: Concentración de la especie reducida (mol/L).

La Ecuación 2.3 representa el potencial de la solución donde la concentración de la especie oxidada está en equilibrio con la concentración de la especie reducida. Si en esta solución se impone un potencial mayor al de equilibrio se favorecerá la oxidación de la especie reducida hasta alcanzar

un nuevo equilibrio, mientras que, si se impone un potencial menor al de equilibrio se favorecerá la reducción de la especie oxidada hasta alcanzar un nuevo equilibrio (Bard y Faulkner, 2001).

Generalmente, en soluciones diluidas la concentración de la especie oxidada y la especie reducida podrían considerarse como equivalentes a la actividad de estas, por lo que es aceptable utilizar la Ecuación 2.3. En cambio, en soluciones concentradas con alta fuerza iónica es más apropiado considerar las actividades y utilizar la Ecuación 2.4 (Bard y Faulkner, 2001; Butler, 1998).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (2.4)$$

Donde:

$[a_{Ox}]$: Actividad de la especie oxidada (mol/L).

$[a_{Red}]$: Actividad de la especie reducida (mol/L).

La actividad se define como el producto entre la concentración molar de una especie y su coeficiente de actividad. En otras palabras, la actividad representa la concentración efectiva de una especie. Al incorporar la definición de la actividad en la Ecuación 2.4, se obtiene la Ecuación 2.5 (Butler, 1998).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox} [Ox]}{\gamma_{Red} [Red]} \quad (2.5)$$

Donde:

γ_{Ox} : Coeficiente de actividad de la especie oxidada (mol/L).

γ_{Red} : Coeficiente de actividad de la especie reducida (mol/L).

El coeficiente de actividad de una especie depende de la fuerza iónica de la solución y se puede determinar a partir de modelos preestablecidos como el modelo de Debye-Hückel, Davies, Pitzer, entre otros. Estos modelos son válidos para rangos definidos de fuerza iónica, por lo que antes de seleccionar uno es necesario establecer la fuerza iónica de la solución (Butler, 1998).

En términos prácticos, calcular continuamente la actividad de una especie resulta complejo, por lo que una alternativa para establecer potenciales o concentraciones en soluciones con alta fuerza iónica es utilizar un potencial formal en lugar de un potencial estándar. El potencial formal se define como un potencial de equilibrio de soluciones que se alejan de idealidad, por ejemplo, en soluciones con alta fuerza iónica. Este potencial ($E^{0'}$) combina el potencial estándar de equilibrio (E^0) y los coeficientes de actividad de las especies oxidadas y reducidas (γ_{Ox} , γ_{Red}) en un solo término, como se muestra a continuación en la Ecuación 2.6 y 2.7 (Bard y Faulkner, 2001; Butler, 1998):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.6)$$

$$E = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.7)$$

Donde:

E'_0 : potencial formal del equilibrio.

Por lo general, el potencial formal se determina experimentalmente y es válido para condiciones puntuales de temperatura y fuerza iónica en solución (Bard y Faulkner, 2001; Butler, 1998).

2.3. Fundamentos de cinética química.

La velocidad de una reacción química generalmente depende de una constante cinética de velocidad de reacción, k , y del cambio de la concentración de un reactante o producto. Para una reacción bimolecular del tipo $A + B \rightarrow X + Y$, esta velocidad se expresa según la Ecuación 2.8, respecto a la especie A, donde el orden total de la reacción es la suma de α y β (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.8)$$

Donde:

r_A : Velocidad de desaparición de A (mol/L s).

k_A : Constante cinética de velocidad respecto A.

C_A : Concentración del reactante A (mol/L).

C_B : Concentración del reactante B (mol/L).

α : Orden de la reacción con respecto a A.

β : Orden de la reacción con respecto a B.

Las unidades de velocidad siempre se dan en términos de concentración por unidad de tiempo, por consiguiente, las unidades de la constante de velocidad son las que varían con el orden de la reacción. Para una reacción de orden cero, primer orden y segundo orden las unidades con las que se torna la constante cinética de velocidad son mol/L·h, 1/h, y L/mol·h respectivamente (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

Por lo general, si una reacción fuese de orden cero respecto a la especie A, la pendiente de la recta C_A vs tiempo debería ser lineal. Por otro lado, si es de primer orden respecto a la especie A la pendiente de la recta $\ln C_{A0}/C_A$ vs tiempo debería ser lineal y si la reacción llegara a ser de segundo orden respecto a la especie A, la pendiente de la recta $1/C_A$ vs tiempo debería ser lineal. En cada una de las gráficas anteriores la pendiente de la recta representa la magnitud de la constante cinética de velocidad (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

2.3.1. Mecanismos de reacción.

Un mecanismo de reacción representa una secuencia de reacciones elementales mediante la que se produce una reacción química. Si la ley de velocidad experimental de una reacción no coincide con

la ley de velocidad que se deriva de suponer una reacción elemental, se presume que la reacción global ocurre a través de una serie de pasos de reacciones elementales, por lo que es necesario establecer su mecanismo de reacción (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

En un mecanismo de reacción, el paso más lento es considerado como el paso determinante de la velocidad. Dado que una reacción no podría ocurrir más rápido que su paso más lento, la velocidad de la reacción global podría describirse mediante la ley de velocidad del paso más lento (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

Los mecanismos de reacción se postulan y se aceptan o rechazan en base a los resultados cinéticos experimentales. Por lo general, para proponer un mecanismo de reacción se debe cumplir con las siguientes condiciones: (a) que la suma de las reacciones elementales del mecanismo debe sea igual a la reacción global y (b) que el mecanismo sea coherente con la ley de velocidad experimental. Si el mecanismo de reacción cumple ambas condiciones y representa de manera apropiada los comportamientos observados experimentalmente, podríamos decir que el mecanismo propuesto es válido para la reacción estudiada (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

Establecer el mecanismo que sigue una reacción es el comienzo para comprender fenómenos que tienen lugar en un proceso. Muchas reacciones de importancia comercial pueden proceder por más de un camino de reacción, por lo que el conocimiento de los mecanismos de reacción involucrados puede hacer posible elegir las condiciones de reacción que favorecen una ruta sobre otra. Por lo tanto, entender la ruta que sigue una reacción permite conocer cómo controlar o influir en la reacción global, lo que es muy útil en el diseño de reactores (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

2.4. Fundamentos de cinética electroquímica.

La cinética electroquímica estudia la velocidad en la que ocurre una reacción electroquímica, en lixiviación hace referencia a la cantidad de un mineral o metal que se está disolviendo por unidad de tiempo en un electrolito dado. En electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de corriente (I) o densidad de corriente (i, corriente por unidad de área) (Bard y Faulkner, 2001).

2.4.1. Ecuación corriente – sobrepotencial.

La Ecuación 2.9 es conocida como ecuación corriente – sobrepotencial, la cual es la relación base para describir los diferentes casos de cinética electroquímica. La primera parte de esta expresión es la componente catódica de la corriente, mientras que el segundo término corresponde a la componente anódica (Bard y Faulkner, 2001). El sobrepotencial se describe según la Ecuación 2.10.

$$i = i_o \left[\frac{C_o^s}{C_o} \exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_R^s}{C_R} \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.9)$$

Donde:

- i : Densidad de corriente (A/cm²).
 i_o : Densidad de corriente de intercambio (A/cm²).
 η : Sobrepotencial (V) Ecuación 2.10.
 C_o^S : Concentración del oxidante en el seno de la solución (mol/L).
 C_o : Concentración del oxidante en el sitio de reacción (mol/L).
 C_R^S : Concentración del reductor en el seno de la solución (mol/L).
 C_R : Concentración del reductor en el sitio de reacción (mol/L).
 α : Coeficiente de transferencia catódico.
 n : Número de electrones involucrados.
 F : Constante de Faraday (C/mol).
 R : Constante de los gases (J/mol K).
 T : Temperatura (K).

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.10)$$

Donde:

- E : Potencial aplicado.
 E_{eq} : Potencial de equilibrio.

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

2.4.2. Control por transferencia de carga (CTC).

La ecuación de Butler – Volmer (Ecuación 2.11) es válida siempre que la reacción ocurra bajo el régimen de control por transferencia de carga; es decir, en el caso que la solución se encuentre bien agitada o que la corriente neta sea suficientemente baja como para que las concentraciones superficiales no difieran mayormente de las del seno de la solución. Los parámetros principales que definen la reacción electroquímica que se encuentra bajo este régimen de control son la densidad de corriente de intercambio (i_o) y el coeficiente de transferencia (α) (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.11)$$

2.4.2.1. Aproximación de campo alto.

Si el sobrepotencial es elevado, ya sea catódico o anódico, uno de los dos términos exponenciales de la Ecuación 2.11 se hace despreciable. Con esta simplificación se obtiene la Ecuación 2.12 y 2.13 para la rama catódica y anódica respectivamente (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.12)$$

$$i = i_o \left[-\exp\left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.13)$$

2.4.2.2. Aproximación de campo bajo.

En casos que el sobrepotencial es bajo (potenciales cercanos al equilibrio) la corriente neta varía linealmente con el sobrepotencial. La Ecuación 2.14 hace referencia a este comportamiento y puede ser aplicada para la rama catódica y anódica. La resistencia a la transferencia de carga, definida por la Ecuación 2.15, representa la reversibilidad del proceso (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left(\frac{n F \eta}{RT} \right) \quad (2.14)$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{n F i_o} \quad (2.15)$$

2.4.3. Control por transferencia de masa (CTM).

Si la velocidad de la reacción se ve limitada por la transferencia de masa, aumentando el sobrepotencial no se logrará elevar la densidad de corriente ya que ésta depende de la capacidad de transporte difusivo de materia hacia o desde la superficie del electrodo. La Ecuación 2.16 hace referencia a este régimen de control y fue postulada a partir de la ley de Faraday y la ley de Fick (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = n F D \left(\frac{C_b - C_s}{\Delta x} \right) \quad (2.16)$$

Donde:

- n : Número de electrones involucrados.
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- D : Coeficiente de difusión (m²/s).
- C_b : Concentración del reactante en el seno de la solución (mol/L).
- C_s : Concentración del reactante en el sitio de reacción (mol/L).
- Δx : Gradiente del espesor de la capa de difusión (m).

Cuando la concentración del reactante en el sitio de reacción llega a disminuir en su totalidad ($C_s = 0$) se establece el espesor de la capa de difusión (δ) y la máxima velocidad de reacción que se puede llegar a obtener es la densidad de corriente límite (i_L), que es el parámetro principal que define una reacción electroquímica que se encuentre bajo este régimen de control. (Bard y Faulkner, 2001).

2.4.4. Control mixto (CM).

Cuando la reacción electroquímica se encuentra bajo el régimen de control mixto la densidad de corriente depende de la velocidad de la transferencia de carga, dada por la ecuación de Butler – Volmer y de la velocidad de transferencia de masa, dada por i_L . Esta relación esta descrita por la Ecuación 2.17 (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.17)$$

Donde:

i_{Lc} : Densidad de corriente límite catódica.

i_{La} : Densidad de corriente límite anódica.

El control mixto representa una transición entre CTC y CTM, por lo que el orden de magnitud de la densidad de corriente bajo cada régimen de control es la misma. Los parámetros que definen una reacción electroquímica que se encuentra bajo este régimen de control son la densidad de corriente límite (i_L), densidad de corriente de intercambio (i_o) y el coeficiente de transferencia (α) (Bard y Faulkner, 2001).

2.4.4.1. Aproximación de campo alto.

Análogo al control por transferencia de carga, en el control mixto si el sobrepotencial es elevado, ya sea catódico o anódico, uno de los dos términos exponenciales de la Ecuación 2.17 se hace despreciable, resultando la Ecuación 2.18 y 2.19 para la rama catódica y la rama anódica respectivamente (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.18)$$

$$i = i_o \left[- \left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp \left(\frac{(1 - \alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.19)$$

2.5. Cinética de la lixiviación de sulfuros.

Determinar la cinética de un proceso de lixiviación es importante para el diseño, la optimización y el control del proceso. La información cinética permite predecir la velocidad que tendrá la reacción de disolución del sulfuro bajo determinadas condiciones y además ayuda a comprender el mecanismo de reacción involucrado en el proceso. Por lo general, los parámetros cinéticos y las leyes de velocidad se derivan de la experimentación y la observación a escala laboratorio. Factores como la mineralogía, el área superficial, la concentración de reactivo, la temperatura e inclusive

los subproductos formados influyen en la cinética de disolución de un sulfuro (Habashi, 1999; Levenspiel, 2004).

2.5.1. Teoría del potencial mixto en la lixiviación de sulfuros.

Desde el punto de vista electroquímico, en la disolución de un sulfuro participan dos semirreacciones simultáneamente, las cuales tienen un comportamiento cinético específico. La disolución de cualquier sulfuro, MS , generada por un oxidante catiónico, N^{n+} , puede describirse mediante la Reacción 2.1 y 2.2, las cuales representan la semirreacción anódica y catódica, respectivamente. Los electrones liberados por la reacción de oxidación son instantáneamente aceptados por la reacción de reducción que se produce en la superficie del mismo sulfuro, por lo tanto, no hay acumulación de carga. (Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).



La cinética que sigue cada semirreacción se puede determinar mediante barridos electroquímicos en una celda de tres electrodos, donde se utiliza al sulfuro como electrodo de trabajo. La reacción catódica más común es la reducción del agente oxidante, que puede ser O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cl_2 , entre otros. En la Figura 2.3 se representa las curvas de polarización anódica y catódica (curvas $i - E$) características de la Reacción 2.1 y 2.2. (Holmes y Crundwell, 2000; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

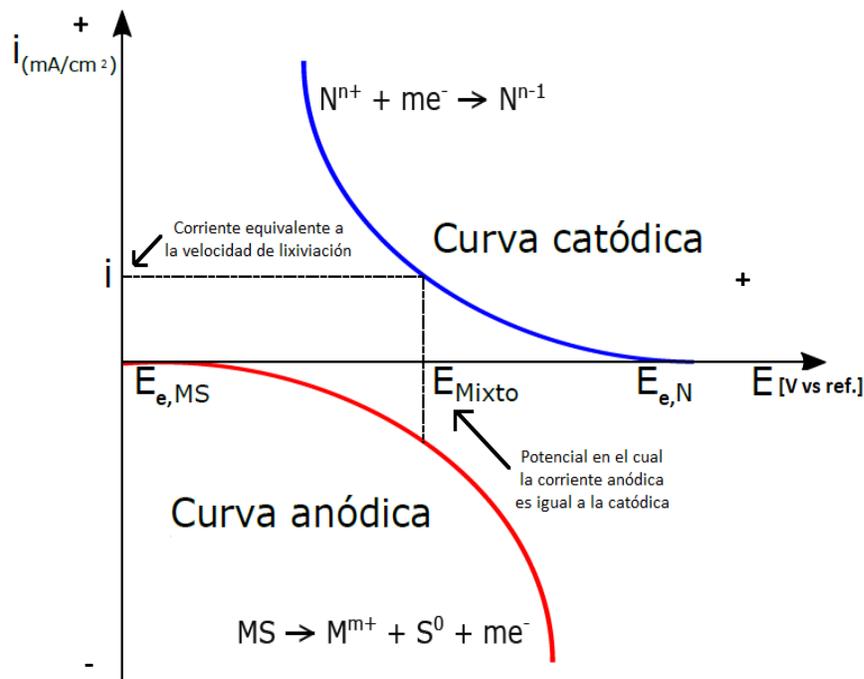


Figura 2.3. Mecanismo electroquímico de la disolución de un sulfuro en base a la teoría del potencial mixto (Holmes y Crundwell, 2000).

El fundamento de la teoría del potencial mixto se describe gráficamente en la Figura 2.3. Según esta teoría, se denomina potencial mixto (E_m) al potencial en el cual la sumatoria de todas las corrientes anódicas es igual a la sumatoria negativa de todas las corrientes catódicas. La corriente establecida en dicho potencial (I_m) es equivalente a la velocidad de disolución del sulfuro. Por lo general, se requiere que la corriente establecida se normalice por el área y se exprese en términos de densidad de corriente (i_a o i_c) (Bard y Faulkner, 2001; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005). La teoría del potencial mixto ha sido útil para el estudio de la lixiviación de sulfuros, ya que permite predecir la velocidad de disolución del mineral en forma rápida. A partir de la densidad de corriente establecida en el potencial mixto, i_a , se puede determinar la velocidad con la que el sulfuro está siendo lixiviado. La velocidad de disolución del sulfuro y la densidad de corriente son directamente proporcionales y se relacionan según la Ecuación 2.20 (Bard y Faulkner, 2001; Holmes y Crundwell, 2000; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

$$v_{MS} = \frac{i_a}{nF} \quad (2.20)$$

Donde:

v_{MS} : Velocidad de lixiviación.

i_a : Densidad de corriente anódica.

F : Constante de Faraday.

n : Número de electrones involucrados en la semirreacción de oxidación.

2.5.2. Interacción galvánica.

La interacción galvánica tiene lugar cuando minerales con propiedades conductoras o semiconductoras, como los sulfuros, entran en contacto y espontáneamente se gatilla la transferencia de electrones entre estos. Como resultado de la interacción galvánica, la velocidad con que ocurren las semirreacciones anódicas y catódicas en la superficie de cada mineral cambia. Las interacciones galvánicas surgen debido a las diferentes reactividades electroquímicas de los sulfuros, indicadas por su potencial de reposo. Generalmente, los sulfuros con un potencial de reposo más positivo (es decir, minerales más nobles, por ejemplo, pirita) actúan como cátodos, mientras que los sulfuros con un potencial de reposo más negativo (es decir, minerales menos nobles, por ejemplo, esfalerita) actúan como ánodos. En la Tabla 2.1 se muestra el potencial de reposo de varios sulfuros en 1M H₂SO₄ (Fontana, 1987; Holmes y Crundwell, 1995).

Tabla 2.1. Potenciales de reposo de varios sulfuros en 1M H₂SO₄ (Holmes y Crundwell, 1995).

Mineral	E reposo (V vs SHE)
Pirita (FeS ₂)	0.63
Calcopirita (CuFeS ₂)	0.52
Calcosina (Cu ₂ S)	0.44
Covelina (CuS)	0.42
Galena (PbS)	0.28
Esfalerita (ZnS)	-0.24

La Figura 2.4 muestra el diagrama de Evans del par galvánico calcopirita - pirita en una solución ácida con Fe (III). En esta figura se observa que la calcopirita cumple el rol de ánodo y posee una velocidad de disolución por Fe (III) **i Cpy (1)**, mientras que la pirita cumple el rol de cátodo y posee una velocidad de disolución por Fe (III) **i Py (1)**. Cuando estos sulfuros entran en contacto, el potencial del par galvánico (E mixto) se sitúa en un punto donde la corriente total anódica es igual a la corriente total catódica. El potencial mixto resultante determina la nueva velocidad de disolución de cada sulfuro. En este caso, la velocidad de disolución de la calcopirita por Fe (III) aumenta de **i Cpy (1)** a **i Cpy (2)**, mientras que la velocidad de disolución de la pirita por Fe (III) disminuye de **i Py (1)** a **i Py (2)** (Fontana, 1987; Mamani, 2018).

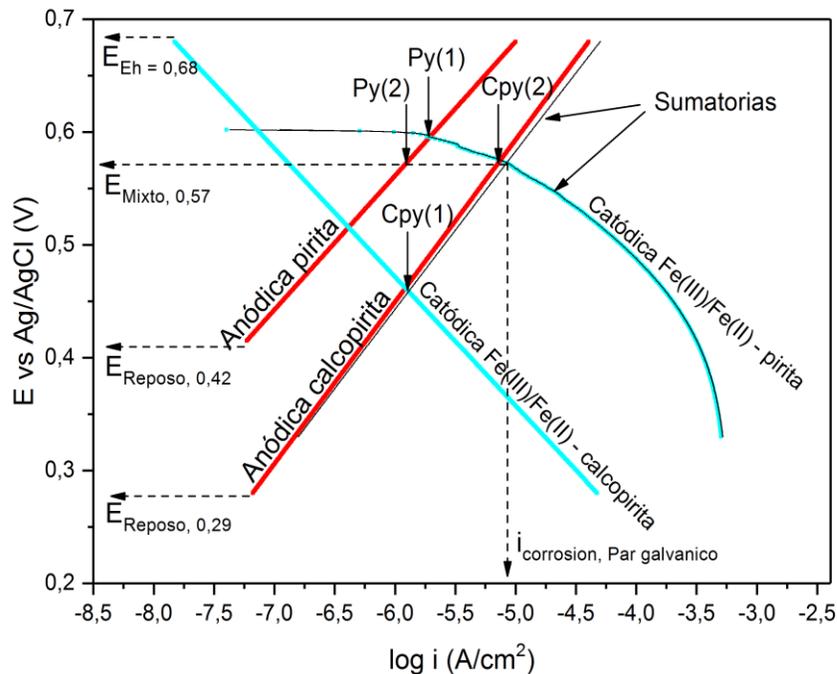


Figura 2.4. Diagrama de Evans del par galvánico calcopirita-pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1.2), 0.018 M Fe (III), 1 mV/s y 25°C (Mamani, 2018).

Las interacciones galvánicas entre los sulfuros metálicos tienen un rol importante sobre procesos de flotación, molienda, lixiviación e inclusive en la generación de drenajes ácidos (Li et al., 2013).

2.6. Química de las soluciones con cloruro

Existen numerosas ventajas asociadas a la utilización de medios cloruros en la disolución de sulfuros minerales, entre las más destacadas están:

- Los cloruros metálicos formados son generalmente muy solubles, permitiendo así retener cantidades importantes del metal en solución.
- Los sulfuros pueden alcanzar velocidades de disolución más elevadas en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico, evitando así la necesidad de utilizar alta presión.

- El azufre elemental es uno de los principales subproductos de la lixiviación de sulfuros, una forma generalmente más aceptable para el medio ambiente que el SO_2 de la pirometalurgia o el SO_4^{2-} de la hidrometalurgia a presión (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Winand, 1991).

La adición de cloruros genera un cambio en las propiedades fisicoquímicas de las soluciones debido a la formación de cloro – complejos. Para comprender el comportamiento de los iones de Cu y Fe en medio cloruro se debe prestar especial atención a los siguientes fenómenos: formación de cloro – complejos, potencial de oxidación, solubilidad y actividad iónica (Havlik, 2008b).

2.6.1. Formación de complejos de cloruro.

El efecto de la concentración de cloruro en la formación de cloro – complejos puede describirse mediante los diagramas de $E - \log [\text{Cl}^-]$, como se muestra en la Figura 2.5 para el caso de hierro y cobre. En esta figura se observa que el potencial de la razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ disminuye gradualmente con el aumento de la concentración de Cl^- debido a la formación de cloro – complejos de hierro de carácter débil, es decir, donantes de iones cloruro, mientras que el potencial de la razón $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ aumenta debido a que los iones de cobre son aceptores de cloruros y forman cloro – complejos más fuertes y estables en solución (Havlik, 2008b; Senanayake, 2009; Winand, 1991).

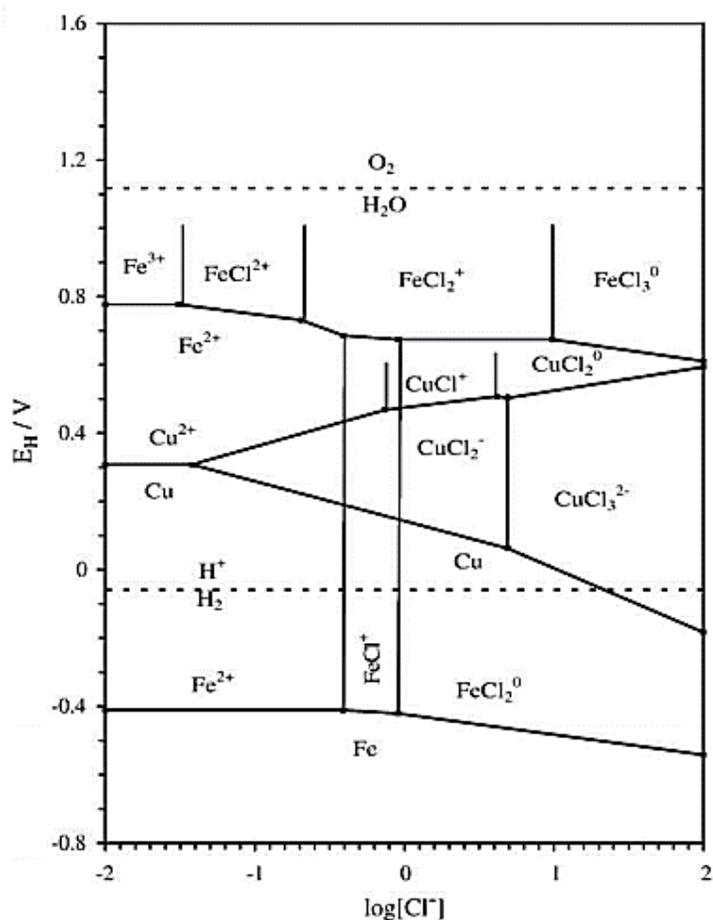


Figura 2.5. Diagrama $E - \log [\text{Cl}^-]$ del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a 25°C (Senanayake, 2009).

La clasificación de las propiedades de donante / aceptor de cloruro se rige por la siguiente desigualdad: (Cl⁻ donadores) HCl, NaCl, KCl < FeCl₂ < FeCl₃ < CuCl₂ < ZnCl₂ < PbCl₂ < CuCl < AgCl (Cl⁻ aceptores). Los cloro – complejos que se forman a medida que aumenta la concentración de cloruro de distintos iones metálicos se exponen en la Tabla 2.2 (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

Tabla 2.2. Cloro – complejos de distintos iones metálicos (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

	Baja [Cl ⁻]		Alta [Cl ⁻]		
Cu (II)	Cu ²⁺	CuCl ⁺		CuCl ₂	CuCl ₃ ⁻ CuCl ₄ ²⁻
Cu (I)	CuCl ₂ ⁻		CuCl ₃ ²⁻		CuCl ₄ ³⁻ (o Cu ₂ Cl ₄ ²⁻)
Fe (III)	Fe ³⁺			FeCl ²⁺	FeCl ₂ ⁺
Fe (II)	Fe ²⁺				FeCl ⁺
Zn (II)	Zn ²⁺	ZnCl ⁺		ZnCl ₂	ZnCl ₃ ⁻ ZnCl ₄ ²⁻
Pb (II)	PbCl ⁺	PbCl ₂		PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻
Ni (II)	Ni ²⁺				NiCl ⁺
Co (II)	Co ²⁺				CoCl ⁺
Mn (II)	Mn ²⁺				MnCl ⁺
Cd (II)	Cd ²⁺		CdCl ⁺	CdCl ₂	CdCl ₃ ⁻ CdCl ₄ ²⁻
Sb (III)	SbCl ₂ ⁺	SbCl ₂ ⁺		SbCl ₃ SbCl ₄ ⁻	SbCl ₃ ³⁻ SbCl ₆ ³⁻
Bi (III)	BiCl ₂ ⁺	BiCl ₂ ⁺		BiCl ₃ BiCl ₄ ⁻	BiCl ₃ ³⁻ BiCl ₆ ³⁻
As (III)				AsCl ₃	
Ag (I)	AgCl ₂ ⁻				AgCl ₃ ²⁻
Hg (II)	HgCl ⁺		HgCl ₂		HgCl ₃ ⁻ HgCl ₄ ²⁻

2.6.2. Potencial de oxidación.

En soluciones concentradas con cloruro, el potencial estándar de los pares redox metálicos tiende a modificarse. En unos casos este potencial aumenta y en otros disminuye, dependiendo de la capacidad de cada par redox en formar cloro-complejos de carácter débil o fuerte. En la Figura 2.6 se compara los potenciales estándar establecidos en una solución 4 M NaCl + 0.5 M HCl a 30°C con los potenciales estándar establecidos bajo condiciones estándar convencionales (actividad de H⁺ y de los iones involucrados: 1 M, temperatura: 25 °C y presión: 1atm) de diferentes pares redox (Havlik, 2008b; Winand, 1991). Es importante mencionar que el potencial estándar determinado bajo condiciones específicas de temperatura, pH y fuerza iónica se denomina potencial formal (E^{0'}) (Hashemzadeh y Liu, 2020).

Uno de los agentes de lixiviación más utilizados en la industria minera es Fe³⁺ por el poder oxidante que posee, sin embargo, el potencial del par redox Fe³⁺/Fe²⁺ tiende a disminuir con el aumento de la concentración de cloruro. Por ejemplo, en una solución 4 M NaCl + 0.5 M HCl a 30°C el potencial formal del par redox Fe³⁺/Fe²⁺ es de 0.681 V vs SHE, mientras que el potencial estándar a 25°C es de 0.770 V vs SHE (ver Figura 2.6). Para el caso del Cu²⁺, el aumento del potencial del par redox Cu²⁺/Cu⁺ es proporcional a la concentración de cloruro, por lo que en una solución 4 M NaCl + 0.5 M HCl a 30°C el potencial formal del par redox Cu²⁺/Cu⁺ es de 0.584 V vs SHE y el

potencial estándar a 25°C es de 0.153 V vs SHE (ver Figura 2.12) (Havlik, 2008b; Yazici y Deveci, 2013).

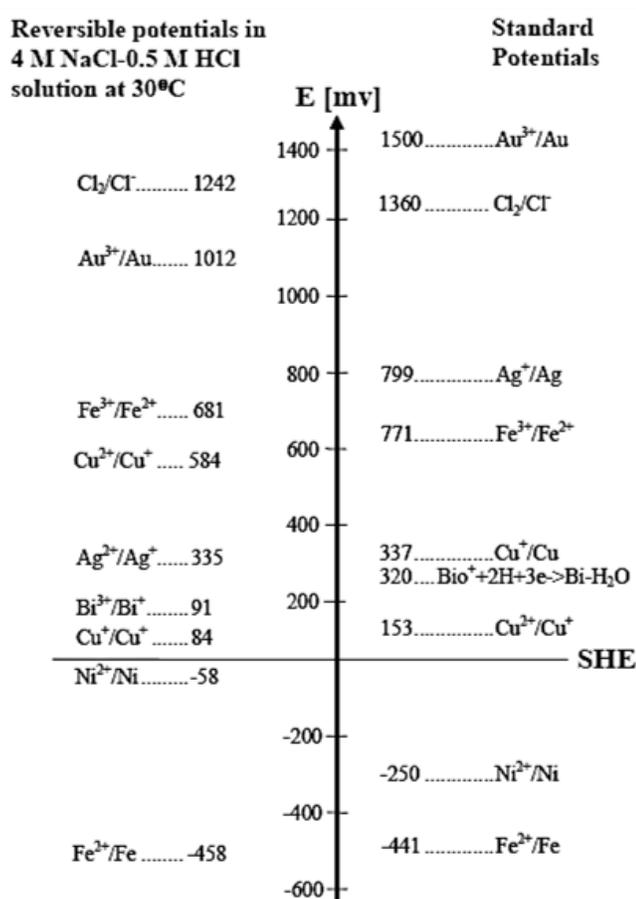


Figura 2.6. Potencial de equilibrio en una solución 4M NaCl - 0.5 M HCl a 30°C vs potencial estándar a 25°C de varios pares redox (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

Por otro lado, es importante notar (Figura 2.6) que para el par redox Au³⁺/Au el potencial formal en la solución 4M NaCl - 0.5 M HCl (1.012 V vs SHE) es menor que el potencial estándar (1.500 V vs SHE), lo que es beneficioso para los procesos hidrometalúrgicos del oro, ya que en estas condiciones el Au³⁺ se encuentra dentro del intervalo de potencial de estabilidad del agua (Elomaa et al., 2018; Havlik, 2008b; Lampinen, et al., 2017).

2.6.3. Solubilidad.

En la Figura 2.7 se muestra los límites de solubilidad de un sistema CuCl – NaCl – H₂O a diferentes temperaturas. Fuera de estos límites de solubilidad tiene lugar la precipitación de CuCl o de NaCl. Según esta figura, el aumento de la concentración de cloruro y de la temperatura favorece en gran medida la solubilidad del CuCl. La adición de FeCl₂ también contribuye positivamente en la solubilidad del CuCl debido a que Fe²⁺ forma complejos débiles en medio cloruro y, en consecuencia, se torna como un donante de iones Cl⁻ (Fritz, 1980; Havlik, 2008b; Winand, 1991).

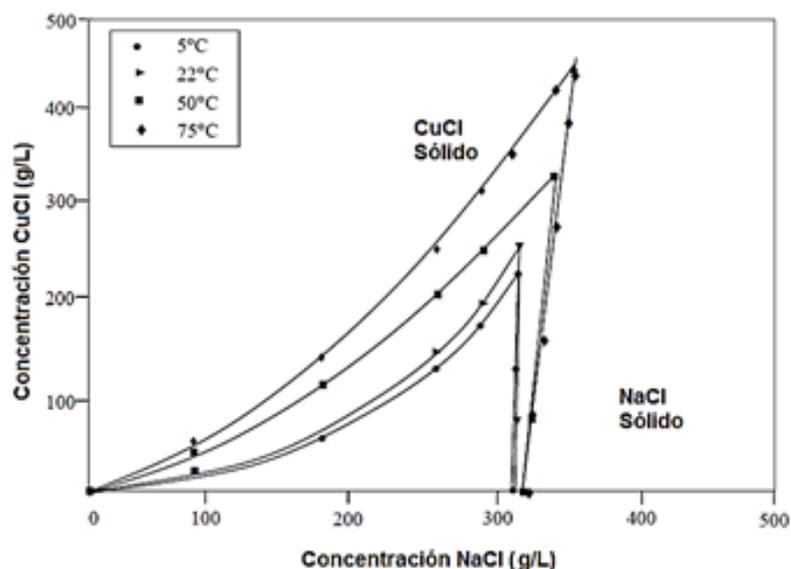


Figura 2.7. Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H₂O a diferentes temperaturas (Havlik, 2008b).

Por otro lado, la temperatura juega un rol muy importante en la solubilidad de CuCl₂ en agua, como se muestra en la Figura 2.8, sin embargo, la adición de NaCl disminuye ligeramente la solubilidad de Cu²⁺, mientras que la adición de FeCl₃ genera una drástica disminución de la solubilidad de Cu²⁺ y la precipitación de NaCl (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

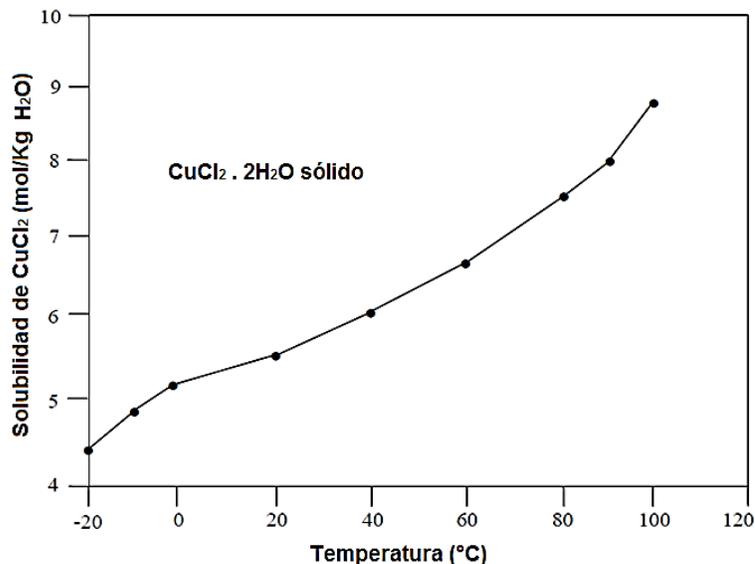


Figura 2.8. Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl₂ en agua (Havlik, 2008b).

En la Tabla 2.3 se detallan las constantes de equilibrio asociadas a la formación de distintos cloro – complejos de Cu (I) (Fritz, 1980) y cloro – complejos de Cu (II) (Herreros et al., 2005) a 25°C. Los valores de estas constantes evidencian que la formación de cloro – complejos tiene un fuerte efecto sobre la solubilidad y estabilidad de las especies Cu (I) y Cu (II) (Fritz, 1980; Havlik, 2008b; Herreros et al., 2005; Winand, 1991).

Tabla 2.3. Constantes de equilibrio de cloro – complejos de Cu (I) y Cu (II) a 25°C.

Cu (I) (Fritz, 1980)		Cu (II) (Herreros et al., 2005)	
Reacción	Constante de equilibrio	Reacción	Constante de equilibrio
$CuCl_{(aq)} + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^-$	$K_1 = 10^{-1.22}$	$Cu^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CuCl^+$	$K_1 = 10^{0.46}$
$CuCl_2^- + Cl^- \leftrightarrow CuCl_3^{2-}$	$K_2 = 10^{-1.89}$	$CuCl^+ + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2(aq)$	$K_2 = 10^{-0.27}$
$CuCl_3^{2-} + Cl^- \leftrightarrow Cu_2Cl_4^{2-}$	$K_3 = 10^{-3.08}$	$CuCl_2(aq) + Cl^- \leftrightarrow CuCl_3^-$	$K_3 = 10^{-2.48}$
$Cu_2Cl_4^{2-} + Cl^- \leftrightarrow Cu_3Cl_6^{3-}$	$K_4 = 10^{-4.47}$	$CuCl_3^- + Cl^- \leftrightarrow CuCl_4^{2-}$	$K_4 = 10^{-2.30}$

2.6.4. Actividad iónica.

Para comprender las reacciones que ocurren en soluciones concentradas de cloruro, se necesitan datos termodinámicos básicos como la actividad iónica y sus coeficientes, debido a que estos tienden a modificarse (Hashemzadeh y Liu, 2020; Senanayake y Muir, 2003). En la Figura 2.9 se muestra el efecto del incremento de la concentración de cloruro sobre el coeficiente de actividad (γ_i) de diferentes iones metálicos basado en mediciones FEM. En el caso del Cu^{2+} el cambio del coeficiente de actividad respecto a la idealidad ($\gamma_i=1$) es mínimo, mientras que para el Cu^+ el cambio es cuantioso, principalmente por la capacidad que posee el Cu^+ para formar cloro-complejos fuertes (Senanayake y Muir, 2003).

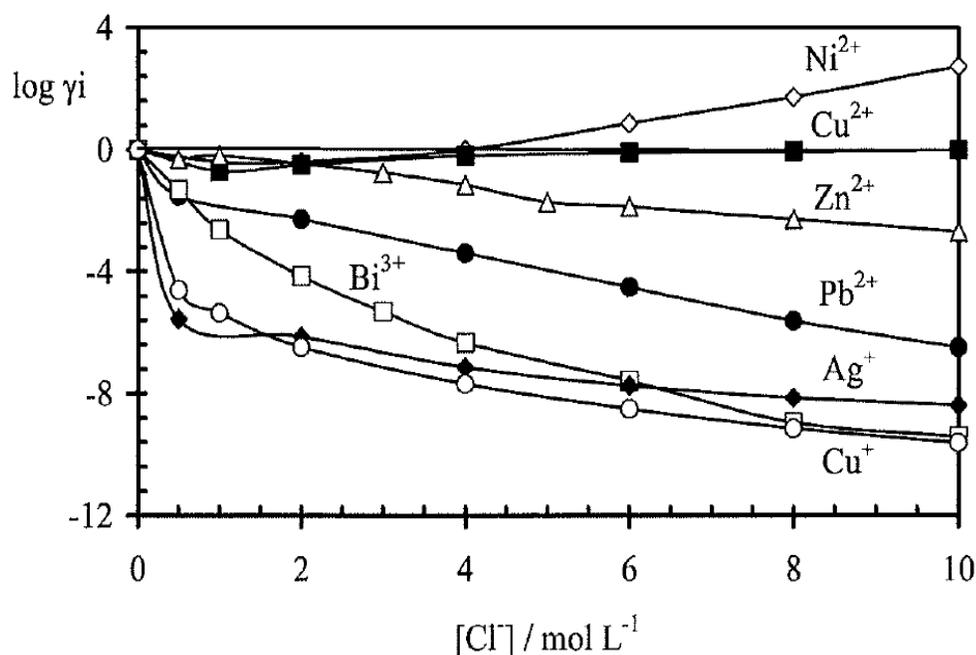


Figura 2.9. Efecto de $[Cl^-]$ sobre el coeficiente de actividad de diferentes iones metálicos a 25°C (Senanayake y Muir, 2003).

En soluciones concentradas de cloruro, las ecuaciones tradicionales de Debye-Huckel y Davies no se pueden aplicar para predecir el valor de los coeficientes de actividad debido a que estas son

aplicables para electrolitos con concentraciones hasta 0.01 mol/L aproximadamente. El modelo Pitzer es el modelo más completo para describir el comportamiento no ideal de electrolitos de hasta 6 mol/L, sin embargo, este modelo requiere una gran cantidad de coeficientes que son escasos para sistemas complejos como el sistema Cu-Fe-NaCl. Como alternativa al modelo Pitzer surgió el modelo SIT, que es una versión simplificada del modelo Pitzer e ignora las interacciones triples entre las especies (Hashemzadeh y Liu, 2020).

2.7. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro.

Por lo general, en 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 brinda condiciones ácidas al sistema, mientras que, el Cu (II) o el Fe (III) cumplen el rol de oxidante principal y el oxígeno de oxidante secundario. La presencia de iones cloruro es un requisito primordial en el proceso y se suelen suministrar como sales de sodio, potasio o calcio, siendo el más utilizado el cloruro de sodio (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983).

Para que el proceso de lixiviación sea exitoso es necesario mantener el poder oxidativo de la solución lixivante en el tiempo. En la práctica, cuando se utiliza soluciones con cloruro, esta condición se logra con la oxidación in situ del Cu (I) o Fe (II) mediante la inyección de oxígeno y/o cloro gaseoso. El uso de oxígeno resulta más atractivo, ya que, no representa grandes costos si se utiliza aire en el proceso (McDonald et al., 1987; Havlik, 2008b; Lundström et al., 2009; Yazici and Deveci, 2013). En estas soluciones, el Cu (II) es considerado mejor agente oxidante que el Fe (III). Esto se debe a que la velocidad de oxidación del Cu (I) es superior a la del Fe (II), en consecuencia el Cu (II) tiende a regenerarse con mayor facilidad, por lo que las condiciones oxidantes a lo largo del proceso de lixiviación se mantienen (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

La lixiviación en medio cloruro se ha aplicado principalmente para la producción de metales base como cobre, zinc, plomo, níquel, entre otros, a partir de sulfuros, pero gradualmente se ha utilizado para la producción de metales del grupo del platino (Puvada et al., 2003; Yazici and Deveci, 2013) y recientemente para la producción de metales preciosos como oro y plata (Elomaa et al., 2018; Jaramillo y Vargas, 2020; Lampinen, et al., 2017). Un ejemplo de la aplicación de esta tecnología es el proceso Hydrocopper, el cual ya se encuentra en etapa de comercialización (Hyvärinen y Hämäläinen, 2005). Otros procesos que han sido probados a escala piloto y/o laboratorio para el tratamiento de concentrados de cobre usando Cu (II) o Fe (III) en medio cloruro son los procesos: CLEAR, CYMET, Intec y Cuprex (Lundström, 2009).

2.7.1. Lixiviación de calcopirita en medio cloruro.

Las soluciones con cloruro se han utilizado como medios de lixiviación para disolver sulfuros de cobre, incluida la calcopirita, en presencia de agentes oxidantes como el Cu (II). Las principales ventajas que hacen atractiva esta tecnología se basan en el alto poder oxidante de iones Cu (II), la alta solubilidad del cobre y el hierro, la fácil regeneración de Cu (II) con oxígeno y las mayores

tasas de lixiviación respecto a los sistemas de sulfato. Además, como subproducto del proceso predomina la formación de azufre elemental (Bonan et al., 1981; Dutrizac, 1992; Havlik, 2008b; Lundström et al., 2009; Watling, 2014; Winand, 1991).

En un principio, la lixiviación de la calcopirita con Cu (II) 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 ($< 100^{\circ}\text{C}$), altas concentraciones de agente oxidante (≈ 40 g/L de Cu (II)) y altas concentraciones de cloruro (≈ 280 g/L) para obtener altas recuperaciones de cobre (Bonan et al., 1981; Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Lundström et al., 2005; Watling, 2014; Wilson y Fisher, 1981). 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® (Hyvärinen y Hämäläinen, 2005).

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 de Cu (II)) y soluciones diluidas de cloruro (< 50 g/L), 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 (Velásquez et al., 2010a, Velásquez et al., 2010b).

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 (Lu y Dreisinger, 2013; Lundström et al., 2012). 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 (Li et al., 2013; Watling, 2014).

2.7.2. Lixiviación de pirita en medio cloruro.

Ciertos investigadores han considerado que la disolución de pirita en medio cloruro es “inerte” debido a su bajo porcentaje de disolución respecto a otros sulfuros como calcopirita, galena, esfalerita, entre otros. A nivel industrial cuando se procesa concentrados de Cu, Pb, Zn, etc., se utilizan potenciales oxidativos moderados, donde la velocidad de disolución de pirita es mínima. De esta manera se logra una baja contaminación del metal de interés por hierro, lo que a su vez permite disminuir las etapas posteriores de separación y purificación (Dutrizac, 1992; Lundström et al., 2012).

En la actualidad, el uso de las soluciones con cloruro se ha propuesto como una alternativa para el tratamiento de minerales auríferos refractarios, donde la refractariedad está asociada a sulfuros de hierro como la pirita (Elomaa et al., 2018; Lampinen et al., 2017). En este tipo de minerales, es

esencial que la pirita sea lixiviada en mayor medida para obtener una buena recuperación de oro (Pangum y Browner, 1996). El Cu (II) en soluciones concentradas de cloruro posee un alto poder oxidativo, por lo que puede descomponer la matriz pirítica y disolver el oro simultáneamente en una sola etapa. El oro disuelto forma cloro-complejos estables como $[AuCl_4]^-$ o $[AuCl_2]^-$, que pueden recuperarse posteriormente (Elomaa et al., 2018; Lampinen, et al., 2017). Asimismo, en estas soluciones, el Cu (II) se regenera con facilidad mediante la oxidación in situ del Cu (I) formado, lo que permite mantener elevado el poder oxidativo de la solución en el tiempo (McDonald et al., 1987; Havlik, 2008b; Lundström et al., 2009; Yazici y Deveci, 2013).

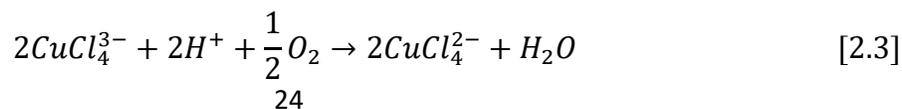
En la lixiviación en pila de sulfuros de cobre de baja ley, la pirita se ha utilizado como fuente de calor para aumentar la temperatura de las pilas, ya que la oxidación de este mineral genera calor cuando se produce sulfato. Este incremento en la temperatura permite mejorar las tasas de lixiviación y por ende la recuperación de cobre. En medios sulfatos de lixiviación, esta práctica operacional ya se encuentra definida y optimizada (Petersen y Dixon, 2002; Liu y Granata, 2018), sin embargo, en medios cloruros aún no se ha logrado establecer si la pirita puede utilizarse con este mismo propósito.

Es evidente que la disolución de la pirita no tiene un interés comercial directo, sin embargo, la disolución de este mineral se ha convertido en un aspecto clave para diferentes procesos de lixiviación con cloruro. En casos como la lixiviación de concentrados de metales base que contienen pirita, se busca evitar la disolución de este sulfuro de hierro, mientras que, en la lixiviación de minerales refractarios de oro y lixiviación de sulfuros de cobre, se busca aumentar la disolución de la pirita para mejorar la recuperación de oro y cobre, respectivamente.

2.7.3. Regeneración del agente oxidante.

El éxito de los procesos de lixiviación que utilizan agentes oxidantes es lograr mantener el poder oxidante de la solución lixivante en el tiempo; es decir, para la lixiviación en medio cloruro con ion cúprico se requiere que la relación Cu^{2+}/Cu^+ sea alta durante todo el proceso de lixiviación. En la práctica tal situación se lleva a cabo con la utilización de una gran cantidad inicial de cloruro cúprico o por la oxidación in situ del ion cuproso (Bonan et al., 1981; Limpo, 1997; McDonald et al., 1987).

La regeneración del agente oxidante en el mismo sistema de lixiviación se puede lograr mediante la inyección de gases tales como oxígeno y/o cloro a presión atmosférica. El uso de oxígeno; sin embargo, es más atractivo, ya que, puede causar una rápida regeneración de cloruro cúprico y no representa grandes costos ya que se puede utilizar aire (Havlik, 2008b; Hyvärinen y Hämäläinen, 2005; Limpo, 1997; Mukherjee et al., 1985). Mediante la Reacción 2.3 se describe la regeneración del ion cúprico en medio cloruro. Esta reacción es rápida y controlada por la difusión de oxígeno en el límite gas-líquido de la solución (Havlik, 2008b).



2.8. Transferencia de masa gas-líquido

La transferencia de masa gas-líquido juega un papel muy importante en procesos donde ocurren reacciones químicas con oxígeno. En muchos casos, el oxígeno tiene una función esencial, como en el caso de procesos biológicos aerobios o en reacciones donde el oxígeno permite la continuidad del proceso, dado que cumple el rol de aceptor final de electrones. Si la transferencia de masa de oxígeno es lenta, la velocidad de reacción se volverá dependiente de la velocidad de suministro de oxígeno de la fase gaseosa. Por lo tanto, la instancia crítica de la transferencia de masa radica en la transferencia de oxígeno a través de las interfaces gas-líquido (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999)

En un sistema aire-agua, la concentración de oxígeno en la superficie de las burbujas de aire es alta comparada con la concentración del resto del medio líquido. Esta gradiente de concentración (o fuerza impulsora) promueve la transferencia de oxígeno en el sistema, de acuerdo con la ley de difusión de Fick. Sin embargo, si existe presencia de movimiento en el seno de la solución, la tasa de transferencia de masa de un gas en un líquido está dada por la Ecuación 2.21:

$$N_A = k_L a (C_{ALi}^* - C_{AL}) \cdot V \quad (2.21)$$

Donde:

N_A : velocidad de transferencia de masa del componente A gaseoso en un líquido (g/s)

k_L : coeficiente de transferencia de masa (m/s)

a : Área interfase gas/líquido disponible para la transferencia de masa (m^2 / m^3).

C_{ALi}^* : Solubilidad de A en el líquido (g/L).

C_{AL} : Concentración de A en el seno del líquido (lejos de la interfase) (g/L).

V : Volumen de operación (L).

Según la Ecuación 2.21, la tasa de transferencia de masa se puede mejorar aumentando el área disponible para la transferencia de masa, la diferencia de concentración entre la interfaz y el seno de la solución, y la magnitud del coeficiente de transferencia de masa (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999).

El valor del coeficiente de transferencia de masa refleja la contribución de todos los procesos del sistema que afectan la capa límite, incluyendo la hidrodinámica del sistema, es decir, geometría del sistema, velocidad de agitación, flujo de aireación, propiedades de la fase líquida, entre otras. Por esta razón, para cada sistema de reacción es necesario determinar el coeficiente de transferencia de masa experimentalmente o estimarlo a partir de correlaciones disponibles en la literatura. Por lo general, reducir el espesor de la capa límite o mejorar el coeficiente de difusión en la película dará como resultado una mejora del coeficiente de transferencia de masa y en consecuencia una mejora en la velocidad de transferencia de masa (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999).

Existen diferentes metodologías para determinar experimentalmente el $k_L a$, como el método por balance de oxígeno, el método oxidativo basado en la oxidación de sulfito a sulfato (en presencia de Cu^{+2} como catalizador), y el método dinámico. Este último es el más utilizado en reactores a pequeña escala y se basa en la medición de cambios en la concentración de oxígeno en el tiempo. Una de las ventajas que ofrece este método es que permite determinar el $k_L a$ incluso si la solubilidad del oxígeno en un líquido particular es desconocida (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999).

Inicialmente, para establecer el $k_L a$ a través del método dinámico es necesario realizar un balance de masa del oxígeno, como se detalla a continuación:

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_L a (C_{ALi}^* - C_{AL}) - Q_0 \quad (2.22)$$

Donde Q_0 representa el consumo de oxígeno, ya sea por otra especie o por algún microorganismo. Si en el sistema no hay presencia de especies que consuman oxígeno, se puede simplificar la Ecuación 2.22 para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_L a (C_{ALi}^* - C_{AL}) \quad (2.23)$$

La Ecuación 2.23 representa la velocidad con la que el oxígeno gaseoso se disuelve en una fase líquida. Al integrar la ecuación anterior se obtiene la Ecuación 2.24, la cual permite estimar el $k_L a$ a partir de la medición de la concentración de oxígeno en varios intervalos del tiempo (C_{AL1}, t_1), (C_{AL2}, t_2), (C_{AL3}, t_3), etc.

$$k_L a = \frac{\text{Ln} \left(\frac{C_{ALi}^* - C_{AL1}}{C_{ALi}^* - C_{AL2}} \right)}{t_2 - t_1} \quad (2.24)$$

Finalmente, a partir de la pendiente de la curva $\text{Ln} \left(\frac{C_{ALi}^* - C_{AL1}}{C_{ALi}^* - C_{AL2}} \right)$ versus $(t_2 - t_1)$ se puede establecer el $k_L a$, mientras que cuando la concentración de oxígeno medida ya no varía, es decir, llega a su máximo, la concentración alcanzada llega a ser análoga a la solubilidad de este gas en la fase líquida utilizada (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999).

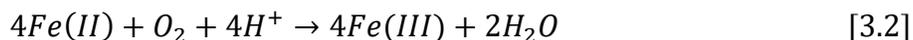
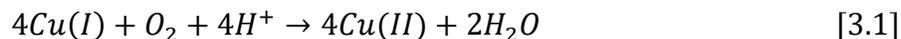
La solubilidad del oxígeno depende ampliamente de parámetros como la presión parcial, la temperatura y los solutos que pudieran estar presentes en la fase líquida. Debido a esto se han desarrollado diferentes correlaciones empíricas para corregir los valores de solubilidad. En términos generales, estas correlaciones muestran que la solubilidad de oxígeno en agua es proporcional a su presión parcial, mientras que, disminuye con el aumento de la temperatura. Asimismo, la solubilidad del oxígeno disminuye con el aumento de iones en el agua, como sucede al aumentar la salinidad (Doran, 1995; Treybal, 2002; Welty et al., 1999).

Capítulo 3. Estado del arte

3.1. Estudios del comportamiento de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.

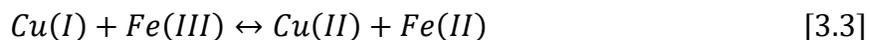
Durante el proceso de lixiviación de sulfuros de cobre o minerales refractarios de oro en medio cloruro con Cu (II) en la solución se van acumulando iones de hierro y sulfato, principalmente por la disolución de minerales de hierro como la pirita, lo que cambia la composición de la solución y puede llegar a afectar el poder oxidante de la misma. Por ello, comprender el mecanismo y caracterizar la cinética de las reacciones entre las especies de cobre (Cu (I) y Cu (II)) y hierro (Fe (II) y Fe (III)) en soluciones con cloruro se ha convertido en un aspecto fundamental para el control y optimización del proceso de lixiviación en medio cloruro.

La oxidación de Cu (I) y de Fe (II) con oxígeno se describe mediante la Reacción 3.1 y 3.2, respectivamente. Varios autores han estudiado la oxidación de Cu (I) (Levi et al., 1981; Nicol, 1984; Papassiopi et al., 1985) y de oxidación de Fe (II) (Colborn y Nicol, 1973; Bouboukas et al., 1987) en soluciones ácidas de cloruro a diferentes condiciones experimentales, mediante ensayos electroquímicos u oxidaciones en batch. Estos autores han reportado información útil acerca de la cinética de oxidación de estas especies, como órdenes de reacción, constantes de velocidad, energías de activación, entre otros parámetros.



Colborn y Nicol, 1973 fueron unos de los primeros autores en reportar el efecto catalítico que tienen las especies de Cu (II) sobre la oxidación de Fe (II) por oxígeno en un medio cloruro. Estos autores observaron que la constante de velocidad era proporcional a la concentración de Cu (II) y de cloruro.

Por su parte, Orth et al., 1989 estudiaron la reacción entre Cu (I) y el Fe (III) utilizando un electrodo de disco rotatorio en soluciones de HCl a 23°C. Dentro de los principales resultados que reportaron fue la constante de equilibrio (K_{eq}) de la Reacción 3.3 a diferentes concentraciones de HCl, como se detalla en la Tabla 3.1. Asimismo, determinaron los valores de las constantes de velocidad, las cuales fueron $k_1 = 8.5 \pm 2.1 \cdot (10)^5 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ para la reacción entre Cu (I) y Fe (III) y $k_{-1} = 39 \pm 1.5 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ para la reacción entre Cu (II) y Fe (II) en soluciones 1 M HCl.



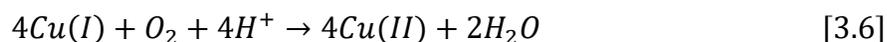
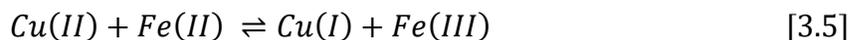
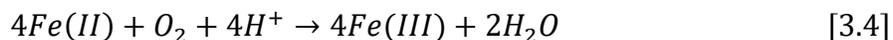
Como complemento de la investigación anterior, Orth y Liddell, 1990 propusieron la Ecuación 3.1 como modelo empírico para describir la ley de velocidad asociada a la reacción entre Cu (I) y Fe (III). Adicionalmente, sugirieron un mecanismo de reacción que relaciona la dependencia de los iones cloruro e hidrógeno con la formación de las especies $CuCl_2^-$ y $FeOH^{2+}$.

Tabla 3.1. Valores de la constante de equilibrio entre Fe y Cu (Orth et al., 1989).

[HCl] (mol/L)	E _{Fe^f} (V vs SCE)	E _{Cu^f} (V vs SCE)	K _{eq}
0.0	0.528	-0.083	2.3 (10) ¹⁰
0.01	0.545 ±0.006	0.018 ±0.012	9.1 ±4.5 · (10) ⁸
0.05	0.513 ±0.007	0.075 ±0.015	3.0 ±1.7 · (10) ⁷
0.10	0.494 ±0.008	0.108 ±0.008	3.7 ±1.4 · (10) ⁶
0.25	0.480 ±0.008	0.142 ±0.008	5.7 ±2.2 · (10) ⁵
0.50	0.462 ±0.006	0.167 ±0.006	1.0 ± 0.3 · (10) ⁵
1.00	0.458 ±0.006	0.194 ±0.006	2.2 ±0.7 · (10) ⁴

$$v = \left(c_1 + c_2 \frac{[Cl^-]_T^2}{[H^+]} \right) [Cu(I)][Fe(III)] \quad (3.1)$$

Miki y Nicol, 2008 estudiaron la cinética de la reducción de oxígeno disuelto por Fe (II) en soluciones ácidas (pH<1) de cloruro que contenían Cu (II). Los resultados mostraron que la velocidad de la reducción de oxígeno disuelto por Fe (II) incrementa con el aumento de las concentraciones de Cu (II) y cloruro, pero disminuye con el incremento de la concentración de Fe (III). En base a los resultados propusieron el mecanismo que se detalla en la Reacción 3.4, 3.5 y 3.6, donde el Fe (II) se oxida en dos reacciones paralelas.



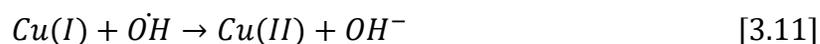
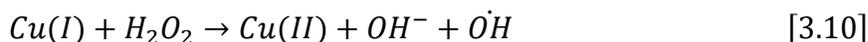
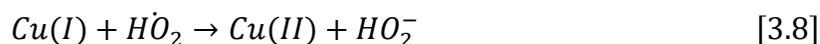
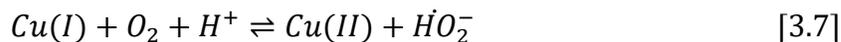
Adicionalmente, estos autores desarrollaron la Ecuación 3.2 como modelo cinético de este sistema, donde “ k_1 ” representa la constante de velocidad de la oxidación de Cu (I) (Reacción 3.6) y “ K ” representa la constante de equilibrio de la reacción entre las especies de Cu y Fe (Reacción 3.5).

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = k_1 K^2 [O_2] [Cu(II)] \left(\frac{[Fe(II)]}{[Fe(III)]} \right)^2 \quad (3.2)$$

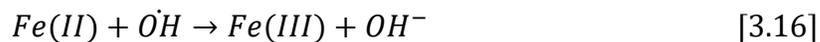
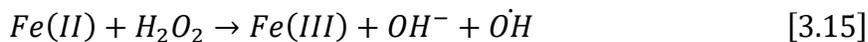
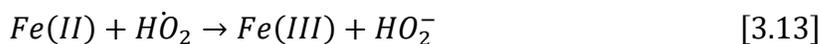
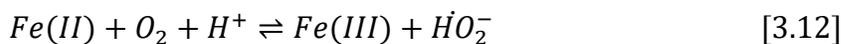
Miki y Nicol, 2011 investigaron la cinética de reducción de oxígeno disuelto por Cu (I) en soluciones ácidas (pH<1) de cloruro. Estos investigadores sugirieron un mecanismo de reacción para la oxidación de Cu (I) consistente con sus datos cinéticos y modificaron la ecuación de velocidad propuesta por Miki y Nicol, 2008 considerando este nuevo mecanismo. El modelo propuesto se describe en la Ecuación 3.3.

$$-\frac{d[Fe(II)]}{dt} = \frac{k_1 K^2 [Fe(II)]^2 [Cu(II)]^2 [O_2]}{[Fe(III)]^2 (1 + K_2 [Cu(II)])^2} \quad (3.3)$$

Akilan y Nicol, 2016 como parte de su estudio sobre la cinética de oxidación de Fe (II) con peróxido de hidrógeno y con oxígeno, presentaron el efecto de Cu (II) sobre la velocidad de oxidación de Fe (II). Los resultados mostraron que el Cu (II) favorece la oxidación de Fe (II) incluso a bajas concentraciones. Adicionalmente, propusieron un mecanismo de reacción para la oxidación Cu (I) donde se forma H₂O₂ como intermedio de reacción. Los pasos de reacción involucrados en este mecanismo para la oxidación de Cu (I) se detallan a continuación:



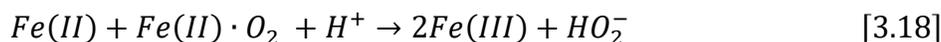
Para el caso de la oxidación de Fe (II), propusieron reacciones análogas a las anteriores, como se detalla a continuación:



Sin embargo, a partir de un análisis termodinámico de cada paso de reacción involucrado en el mecanismo de reacción establecieron que la transferencia del primer electrón es desfavorable termodinámicamente para el par Fe (III)/Fe (II) (Reacción 3.12), mientras que para el par Cu (II)/Cu (I) (Reacción 3.7) es favorable excepto a baja acidez.

En los diagramas de la Figura 3.1 se muestra la escala de potenciales que desarrollaron donde se distingue lo antes mencionado. Estos autores sugieren que esta podría ser la razón principal de la lenta tasa de oxidación de Fe (II) en comparación con la tasa de oxidación de Cu (I) por O₂ en medio cloruro.

Alternativamente, Akilan y Nicol, 2016 propusieron un mecanismo para la reducción de O₂ a H₂O₂ por Fe (II), como se muestra en la Reacción 3.17 y 3.18.



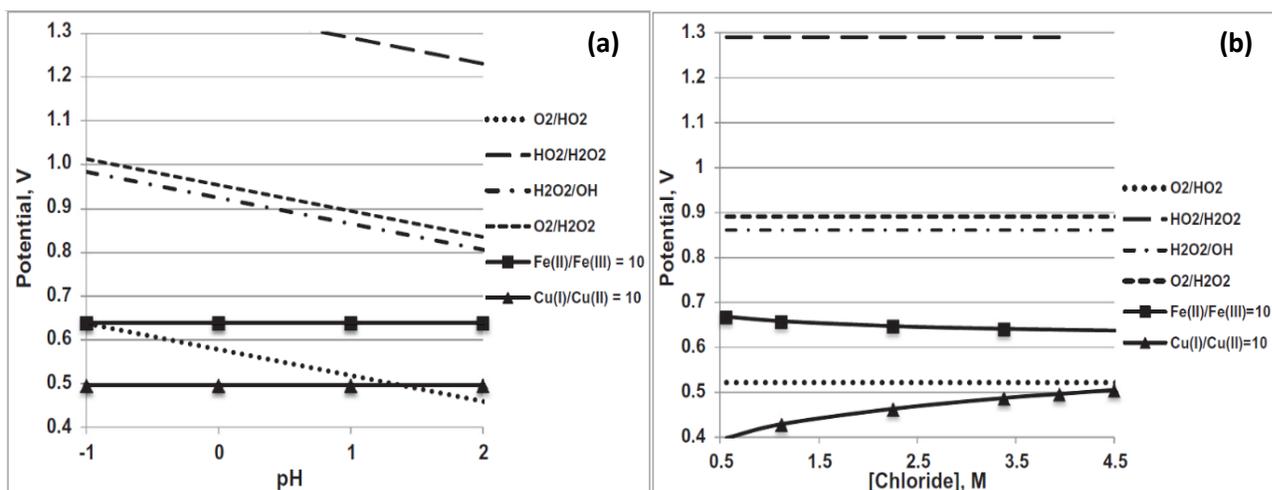


Figura 3.1. Potenciales calculados a 25 °C (a) en 4 M NaCl y (b) a pH 1 (Akilan y Nicol, 2016).

Por su parte, Nicol (2020) realizó un estudio comparativo de la oxidación de Fe (II) por O₂ con y sin Cu (II) en diferentes medios ácidos (HCl, H₂SO₄, HClO₄ y CH₃ – SO₃H). Los resultados revelaron que la oxidación de Fe (II) por O₂ fue más rápida en medios de cloruro y el efecto catalítico de Cu (II) no fue tan relevante en razones Fe (III)/Fe (II) altas. Adicionalmente, este autor desarrolló el modelo cinético que se presenta en la Ecuación 3.4, basado en el mecanismo de las reacciones 3.4, 3.5 y 3.6. En la Tabla 3.2 se detallan las constantes cinéticas y de equilibrio reportadas en este estudio para una solución ácido de 1M HCl a 40°C.

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_3 k_4 [Fe(II)][Cu(II)][O_2]}{k_{-3}[Fe(III)] + k_4 [O_2]} \quad (3.4)$$

Tabla 3.2. Constantes cinéticas y de equilibrio en 1M HCl a 40°C (Nicol, 2020).

Constantes	Valor
$k_3 (M^{-1}s^{-1})$	$3.9 \cdot 10^1$
$Kk_4 (M^{-1}s^{-1})$	$2.4 \cdot 10^{-2}$
K	$1.3 \cdot 10^{-4}$
$k_{-3} (M^{-1}s^{-1})$	$8.5 \cdot 10^5$
$k_4 (M^{-1}s^{-1})$	$1.9 \cdot 10^2$

A pesar del progreso reportado en estudios previos en soluciones de cloruro, los modelos cinéticos anteriores consideraron condiciones ideales donde el oxígeno disuelto está saturado (Miki y Nicol, 2008; Miki y Nicol, 2011; Nicol, 2020), sin embargo, en la práctica esta condición no siempre se logra. Por lo que, evaluar la importancia relativa de la cinética y los fenómenos de transferencia de masa en la velocidad final de oxidación de las especies Cu (I) y Fe (II) es de gran relevancia para tener una regeneración eficiente de los agentes oxidantes Cu (II) y Fe (III) y poder mantener un alto potencial oxidativo en solución. En este contexto, en este trabajo se estudió la oxidación simultánea de Cu (I) y Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe con la finalidad de

proponer un mecanismo de reacción para este sistema de oxidación y desarrollar un modelo cinético consistente que describa el comportamiento del Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en soluciones de 4M NaCl + 0.1MHCl a 75°C, el cual considere la transferencia de oxígeno gaseoso al medio cloruro.

3.2. Estudios de disolución de pirita en medio cloruro.

En comparación a los estudios publicados para sulfuros de cobre, la información disponible del comportamiento de la pirita en medio cloruro es escasa. En los últimos años este mineral ha sido estudiado de manera indirecta como parte de investigaciones relacionadas con sulfuros de cobre o minerales refractarios de oro. Los principales avances sobre la disolución de pirita en medio cloruro han estado a cargo de estudios electroquímicos (Nicol et al., 2016; Nicol y Zhang 2016; Nicol et al. 2018; Elomaa et al., 2018), sin embargo, estudios de lixiviación donde se ha utilizado concentrados ricos en pirita (Lundström et al., 2012; Elomaa y Lundström, 2016) o directamente partículas de pirita (Jaramillo y Vargas, 2020) también han contribuido con la temática.

Nicol et al., 2016 y Nicol y Zhang 2016 presentaron un estudio comparativo de la reducción electroquímica de Fe (III) y Cu (II) y oxidación anódica de Fe (II) y Cu (I) sobre diferentes sulfuros minerales, incluida la pirita, en soluciones concentradas de cloruro (4.2M NaCl + 0.1M HCl) a 25°C. Con respecto a la pirita, Nicol et al., 2016 reportaron que el potencial mixto después de 10 minutos fue 0.87 V vs SHE en una solución de 3 g/L Fe (III) y 0.74 V vs SHE en una solución de 3 g/L Cu (II). Además, concluyeron que la tasa de reducción del Fe (III) y Cu (II) fue mayor en la superficie de pirita en comparación con los otros sulfuros. Por su parte, Nicol y Zhang, 2016 concluyeron que el potencial mixto de la pirita varió muy poco en el tiempo y que fue el único sulfuro que no presentó pasivación para la oxidación de Fe (II) a altos potenciales (0.80 V vs SHE).

En el 2018, Nicol et al. realizaron un estudio electroquímico más detallado del comportamiento de la pirita en soluciones con cloruro a 25°C. En este estudio se estableció que la estequiometría de la reacción de disolución de pirita varía con el potencial aplicado. La disolución de pirita fue significativa a potenciales sobre 0.80 V vs SHE, por lo que sugieren que a potenciales inferiores la oxidación de la pirita a sulfato no es completa. Asimismo, encontraron que el Fe (III) se redujo a potenciales más positivos que el Cu (II), sin embargo, el Cu (II) presentó corrientes límite más altas que el Fe (III), dado que las especies de Cu tienen una mejor difusión que las especies de Fe. Finalmente, encontraron que bajo las mismas condiciones la velocidad de disolución de la pirita fue más lenta que la de la calcopirita, particularmente a bajos potenciales.

Por su parte, Elomaa et al. 2018 publicaron un estudio electroquímico de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro en base a mediciones del potencial de circuito abierto (OCP), también denominado potencial mixto. Estos autores desarrollaron modelos empíricos para predecir el OCP de la pirita y la densidad de corriente de corrosión de la pirita a un OCP determinado a partir de regresiones lineales. Estos modelos los construyeron en función de la temperatura, concentración de Cu (II), concentración de cloruro y pH. Sus resultados mostraron que la temperatura, la

concentración de Cu (II) y la concentración de cloruro influyeron ampliamente en el proceso, dado a que tuvieron un efecto positivo sobre la velocidad de disolución de la pirita. Asimismo, encontraron que la velocidad de reducción catódica de Cu (II) fue más rápida que la disolución anódica de pirita, por lo que sugieren que el subproceso anódico sería el que controla el proceso.

Lundström et al., 2012 estudiaron la disolución de cobre y hierro de un concentrado que contenía calcopirita, bornita, covelina, pirita, hematita y magnetita utilizando Cu (II) en medio cloruro. La lixiviación se realizó en una solución compuesta por 280 g/L de NaCl y 0.30 M de Cu (II) durante 2 horas a 95°C, pH 2, y 500 rpm. Los resultados acerca de la disolución de hierro indican que la pirita fue levemente atacada en comparación con los sulfuros de cobre, debido a que solo se disolvió 1.5%.

En el año 2016, Elomaa y Lundström investigaron la lixiviación de un concentrado aurífero refractario, compuesto principalmente de pirita, en medio cloruro con Cu (II). En este estudio se evaluó la temperatura (60, 75 y 90°C), la concentración de Cu (II) (16 y 32 g/L), la concentración de cloruro (50 y 150 g/L) y el pH (1 y 1.5). A partir de los ensayos de lixiviación establecieron que a potenciales entre 0.495–0.511 V vs Ag/AgCl la disolución de pirita fue entre 31–34%, mientras que a potenciales entre 0.523–0.573V vs Ag/AgCl la disolución fue entre 45–68%.

Jaramillo y Vargas, 2020 realizaron experimentos de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro (4M NaCl + 0.1M HCl) evaluando la temperatura (45, 60 y 75°C) y la concentración de Cu (II) (0.05, 0.25 y 0.50 M). Dentro de sus resultados, presentaron una expresión cinética para describir la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro en base al modelo del núcleo sin reaccionar con control químico ($T \leq 60^\circ\text{C}$ y $\text{Cu (II)} \leq 0.054 \text{ M}$) o control mixto ($T > 60^\circ\text{C}$ y $\text{Cu (II)} > 0.054 \text{ M}$). Adicionalmente, presentaron resultados de la estequiometría de disolución de pirita con Cu (II) en base al sulfato formado en el proceso.

Pese a los avances realizados hasta el momento es importante seguir profundizando en el estudio de la pirita en medio cloruro ya que conocer cómo controlar o maximizar su disolución es fundamental para diversos procesos de lixiviación. Por lo que, como continuación al estudio de Jaramillo y Vargas, 2020, en este trabajo se simuló diferentes escenarios del proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro utilizando los modelos cinéticos desarrollados para el proceso con la finalidad de establecer condiciones que maximicen la disolución de pirita. Específicamente, se evaluó el efecto de la concentración de Cu (II), la concentración de pirita y el tamaño de partícula.

3.3. Estudios de disolución de calcopirita en medio cloruro.

La lixiviación con Cu (II) en medio cloruro se ha convertido en una alternativa prometedora para el tratamiento de sulfuros de cobre secundarios, como la calcosina o la covelina, sin embargo, sigue siendo un gran desafío tratar sulfuros de cobre primarios, como la calcopirita. En este sentido, existe una gran cantidad de investigaciones sobre la disolución de la calcopirita en medio cloruro,

las cuales se han centrado en tratar de comprender su mecanismo de disolución, describir su cinética de reacción y delinear las variables importantes para el proceso de lixiviación mediante estudios de disolución electroquímica y/o disolución química con agentes oxidantes como el Cu (II). A continuación, se presenta una breve revisión de los estudios sobre la disolución de la calcopirita con Cu (II) en medio cloruro, mencionando sus principales resultados y conclusiones.

3.3.1. Estudios electroquímicos de calcopirita en medio cloruro.

Parker et al., 1981 realizaron un estudio electroquímico de la calcopirita en soluciones con cloruro utilizando diferentes agentes oxidantes, incluidos el Cu (II) y el Fe (III), a 80°C. Según la tendencia de la curva i vs t de la Figura 3.2, sugirieron que la capa causante de la disminución de la velocidad de disolución de la calcopirita se disuelve en el medio cuando el sistema pasó a condiciones de circuito abierto por un intervalo de tiempo. Adicionalmente, establecieron que la corriente asociada a la disolución de la calcopirita no mejoró después de haber limpiado el electrodo con disulfuro de carbono, acetona o agua acidulada, por lo que apoyan el concepto de polisulfuro con deficiencia de metales para denominar esta capa. Por otro lado, establecieron que la lixiviación de la calcopirita en medio cloruro fue más rápida con Cu (II) que con Fe (III), dado que el potencial mixto y la corriente de corrosión que obtuvieron fueron mayores con Cu (II) que con Fe (III).

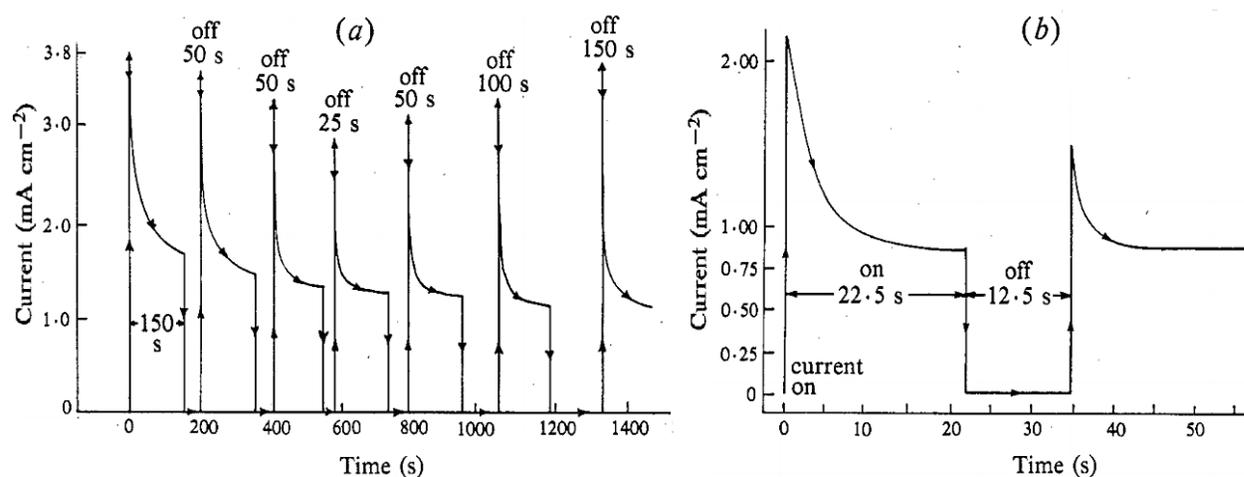


Figura 3.2. Cronoamperometría interrumpida de un electrodo de calcopirita a 80°C y 1500 rpm (a) en una solución 2M HCl y aplicando un potencial de 0.50 V vs SCE y (b) en una solución 2M NaCl a pH 4 y aplicando un potencial de 0.40 V vs SCE (Parker et al., 1981)

Por su parte, Lundström et al., 2005 realizaron un estudio electroquímico para establecer el efecto de la temperatura (70-90°C), el pH (1-3) y la concentración de Cu (II) (0.09–26.6 g/L) sobre la disolución de la calcopirita en medio cloruro (250 g/L) utilizando un electrodo de disco giratorio. Sus resultados mostraron que el aumento en la velocidad de disolución de la calcopirita era proporcional al aumento de la temperatura y a la concentración de Cu (II) > 9 g/L. Asimismo, un pH menos ácido también favoreció la disolución. Estos autores propusieron que el control de la velocidad de reacción estuvo a cargo de la difusión de Cu (II) a través de la capa del producto de

reacción a concentraciones de Cu (II) > 9 g/L, mientras que a concentraciones de Cu (II) más bajas, la reacción estaba bajo control químico o mixto.

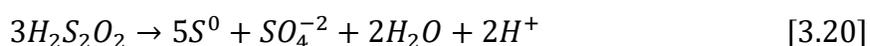
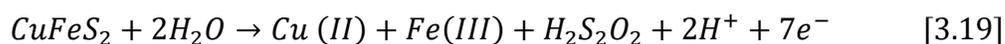
Lundström y colaboradores utilizaron varios métodos electroquímicos para estudiar la naturaleza de la capa superficial que se forma en la calcopirita durante la lixiviación con Cu (II) en medio cloruro (Lundström et al 2008, Lundström et al., 2009, Lundström et al., 2011). Los resultados de las mediciones de impedancia electroquímica de Lundström et al 2008 indicaron que, al incrementar el pH, la resistencia de la capa formada disminuye, mientras que la capacitancia aumenta, lo que confirmó que la naturaleza de la capa que se forma en la superficie de la calcopirita cambia gradualmente. Adicionalmente, Lundström et al., 2009 y Lundström et al., 2011 establecieron en base al análisis SEM/EDS de los electrodos de calcopirita lixiviados que al incrementar el pH se forman capas de mayor espesor, las cuales tienden a aumentar con el tiempo de lixiviación. Según el análisis XRD, en todos los estudios concluyeron que el principal producto de reacción a pH = 1 fue azufre elemental y a pH = 3 fue compuestos de hierro, como FeOOH, aunque también estuvo presente el azufre.

Nicol et al., 2016 y Nicol y Zhang 2016 presentaron un estudio comparativo de la reducción electroquímica de Fe (III) y Cu (II) y oxidación anódica de Fe (II) y Cu (I) sobre diferentes sulfuros minerales, incluida la calcopirita, en soluciones concentradas de cloruro (4.2M NaCl + 0.1M HCl) a 25°C. Con respecto a la calcopirita, Nicol et al., 2016 reportaron que el potencial mixto después de 10 minutos fue 0.71 V vs SHE en una solución de 3 g/L Cu (II) y 0.68 V vs SHE en una solución de 3 g/L Fe (III). Además, indicaron que la tasa de reducción del Cu (II) fue mayor que Fe (III) en todos los sulfuros y determinaron la constante cinética que describe la reducción de Cu (II) y Fe (III) sobre cada sulfuro en base a un ajuste con la ecuación de Butler-Volmer modificada. Para la calcopirita, la constante cinética de reducción de Cu (II) fue $30 \cdot (10)^7$ m/s y de reducción de Fe (III) fue $0.32 \cdot (10)^7$ m/s. Por otro lado, Nicol y Zhang, 2016 concluyeron que el potencial mixto de la calcopirita con Cu (I) o Fe (II) varió muy poco en el tiempo y que la oxidación anódica de la calcopirita presentó pasivación para el Fe (II) y el Cu (I) a altos potenciales. Adicionalmente, determinaron la constante cinética para la oxidación de Cu (I) y Fe (II) de cada sulfuro mediante polarización lineal. La constante de la oxidación de calcopirita en presencia de Cu (I) fue $20 \cdot (10)^7$ m/s y en presencia de Fe (II) fue $1.5 \cdot (10)^7$ m/s.

En el 2017, Nicol y colaboradores (Nicol y Zhang, 2017; Nicol, 2017; Nicol et al., 2017) publicaron un estudio detallado del comportamiento electroquímico de la calcopirita en medio cloruro a temperatura ambiente (25°C). Nicol y Zhang, 2017 midieron el potencial de la solución y el potencial mixto de la calcopirita en soluciones 5M NaCl que contenían Cu (II) o Fe (III) y establecieron que el rango de potencial de importancia para la disolución de la calcopirita se encontraba entre 0.65 y 0.80 V vs SHE. Los resultados de las cronoamperometrías mostraron que la calcopirita sufre una lenta “pasivación”, ya que después de 24 h la corriente anódica continuó disminuyendo gradualmente en el tiempo. Además, comprobaron que la reactividad de la superficie de calcopirita puede restaurarse casi por completo, si después de su oxidación anódica pasa a condiciones de circuito abierto. Estos autores sugieren que la “pasivación” de la calcopirita es

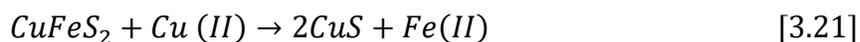
análoga a procesos conocidos como “de-alloying” o “back-alloying” característicos en aleaciones binarias.

Por su parte, Nicol (2017) realizó una comparación del comportamiento anódico de la calcopirita en soluciones con cloruro y con sulfatos. Los principales resultados mostraron que la oxidación anódica en medio cloruro ocurrió a potenciales más elevados que en medio sulfato, que la estequiometría asociada a la disolución de calcopirita fue independiente de la fuente del mineral, el potencial aplicado y del medio utilizado y que la naturaleza del azufre formado fue diferente en cada medio. Adicionalmente, propuso un mecanismo alternativo para la disolución de calcopirita consistente con sus resultados, el cual se describe mediante la Reacción 3.19 y 3.20.

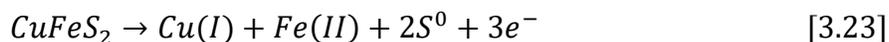
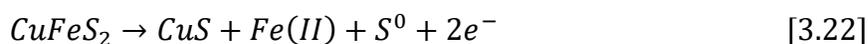


Finalmente, Nicol et al., 2017 presentaron los resultados de un estudio voltamétrico de las características anódicas de la calcopirita en medio cloruro. En la región de potencial entre 0.70 y 0.85 V vs SHE observaron peaks anódicos que dependían directamente de la concentración de cloruro y el pH. Además, indicaron que el comportamiento de la calcopirita observado en las voltametrías fue similar al de la covelina. Las conclusiones generales de este amplio estudio electroquímico de la calcopirita fueron:

- a) A potenciales < 0.55 V vs SHE la superficie de la calcopirita podría convertirse en covelina según la Reacción 3.21.



- b) A medida que aumenta el potencial (entre 0.55 y 0.70 V vs SHE) la calcopirita podría oxidarse según la Reacción 3.22 y 3.23 para producir cobre (I) y azufre elemental y según la Reacción 3.1 para producir tiosulfito como producto inicial de oxidación.



- c) A potenciales más altos (0.70 a 0.80 V vs SHE), se producen polisulfuros (como CuS_2) que pasivan la superficie. El proceso de pasivación lo describieron como un proceso de desaleación.
- d) A potenciales aún más altos (superiores a 1.0 V vs SHE), se produce una disolución transpasiva en la que la capa de polisulfuro se oxida y se elimina la pasivación.

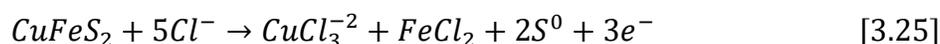
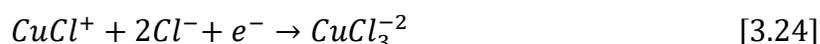
Beiza et al., 2019 estudiaron el comportamiento electroquímico de la calcopirita en medio cloruro mediante voltametrías cíclicas, donde la velocidad de barrido (1, 2 y 10 mV/s), la temperatura (25, 35 y 50°C), la concentración de cloruro (0, 20, 50, 100 y 150 g/L), la concentración de Cu (II) (0,

0.5, 3 y 10 g/L) y la concentración de Fe (II) (0, 1, 5 y 10 g/L) fueron evaluadas. Los resultados mostraron que el aumento en la velocidad de barrido, la temperatura, la concentración de cloruro y Cu (II) favorecieron la velocidad de disolución de la calcopirita. Adicionalmente, demostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita fue similar utilizando agua de mar real o sintética.

Nicol, 2021 realizó un estudio para validar el modelo del potencial mixto en la disolución de la calcopirita en medio cloruro con presencia de Fe (III) o Cu (II) como agentes oxidantes. Para ello, este autor monitoreo el potencial de la solución y el potencial mixto de la calcopirita en el tiempo y determinó la velocidad de disolución de la calcopirita a partir del consumo de Fe (III) o Cu (II) en el tiempo, como resultado del descenso del potencial. Esta tasa de disolución, la comparó con los resultados de mediciones potenciostáticas en soluciones sin oxidantes y encontró que las velocidades calculadas a partir de las densidades de corriente en los potenciales mixtos concuerdan cuantitativamente con las obtenidas a partir de las mediciones de disolución química, lo que confirmó la validez del modelo de potencial mixto para la disolución oxidativa de la calcopirita.

3.3.2. Estudios de lixiviación de calcopirita en medio cloruro.

Wilson y Fisher, 1981 lixivieron un concentrado de calcopirita con Cu (II) en medio cloruro para evaluar el efecto de la temperatura, tamaño de partícula, la concentración de Cu (II) y de cloruro sobre la velocidad de disolución de este mineral. Los principales resultados de este estudio indicaron que concentraciones superiores a 1.46 M de Cu (II) y 6.21 M de cloruro no influyeron en la velocidad de disolución de la calcopirita a 90°C, el área superficial del mineral fue directamente proporcional a la velocidad de disolución y la energía de activación de este proceso fue de 134.7 kJ/mol. Estos autores establecieron que la disolución de la calcopirita con Cu (II) es un proceso electroquímico, donde la Reacción 3.24 y 3.25 representan la semirreacción catódica y anódica, respectivamente. A partir de sus resultados, establecieron que la velocidad de disolución de la calcopirita probablemente estuvo controlada por la reacción anódica de disolución de la calcopirita, es decir por la Reacción 3.25.



De manera similar, Bonan et al., 1981 realizaron un estudio de la lixiviación de un concentrado de calcopirita con Cu (II) en soluciones concentradas de cloruro durante 200 min. Los parámetros estudiados fueron: la temperatura (65 - 104°C), el tamaño de partícula (25 – 90µm), la razón Cu (II)/ Cu (I) (0.5 - 7) y la concentración de cloruro (2.5 - 4 M). Estos 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. El gráfico de Arrhenius resultante presentó dos pendientes, por lo que establecieron que sobre 85°C la energía de activación aparente fue 17 kJ/mol, mientras que bajo 85 °C fue 80 kJ/mol. Adicionalmente, establecieron que el aumento de la razón Cu (II)/ Cu (I) 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.

Por su parte, Hirato et al., 1987 realizaron un estudio comparativo de la disolución de la calcopirita con Cu (II) en medio cloruro utilizando métodos electroquímicos y experimentos de lixiviación química a 70°C. Para realizar la comparación, estos autores presentaron los resultados de la velocidad de disolución de la calcopirita en los experimentos de lixiviación química mediante curvas Tafel, las cuales tuvieron una tendencia muy similar a las obtenidas en la disolución electroquímica, por lo que propusieron que la disolución de la calcopirita se rige por un mecanismo electroquímico controlado por la transferencia de un solo electrón. Sus resultados mostraron que la velocidad de disolución de la calcopirita fue directamente proporcional al Cu (II)^{0.5} e inversamente proporcional a Cu (I)^{0.5}, mientras que, la concentración de cloruro tuvo un efecto positivo en la velocidad de disolución de la calcopirita hasta una concentración de cloruro de 2M, a concentraciones superiores no encontraron un aumento significativo de la velocidad.

Skrobian et al., 2005 investigaron el efecto de la concentración de NaCl (200, 250 y 300 g/L) y el tamaño de partícula (-40µm, -80 + 60µm y -200 + 100µm) en la velocidad de lixiviación de un concentrado de calcopirita con 0.75M Cu (II) a 100°C. Los resultados revelaron que el aumento de NaCl en el sistema mejoró la recuperación de Cu, sin embargo, al disminuir el tamaño de partícula el efecto fue insignificante. Adicionalmente, indicaron que no se observó la formación de una capa en la superficie de partículas de concentrado que ralentizaría la lixiviación.

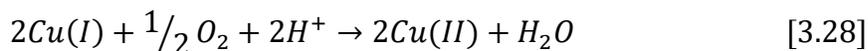
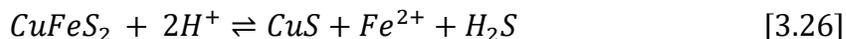
Nicol y colaboradores (Velásquez et al., 2010a, Velásquez et al., 2010b; Nicol et al., 2010; Miki y Nicol, 2011) realizaron un amplio estudio de la disolución de calcopirita con Cu (II) en medio cloruro en condiciones que podrían esperarse en un proceso de lixiviación en pilas.

Velásquez et al., 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 0.55 y 0.62 V vs SHE. Estos autores realizaron lixivaciones de calcopirita en medio cloruro a potencial constante (0.58 V vs SHE) burbujeando oxígeno puro, aire y nitrógeno. Sus resultados mostraron que el oxígeno puro fue el agente oxidante más efectivo en este sistema, dado que permitió alcanzar recuperaciones de Cu más altas en un tiempo de lixiviación más corto. De la misma manera, realizaron lixivaciones donde controlaron el potencial (a un valor de 0.58 V vs SHE) usando oxígeno o permanganato y nuevamente obtuvieron mejores recuperaciones de Cu con el oxígeno. Estos resultados los llevó a establecer que el ingreso de oxígeno en el sistema de lixiviación es fundamental para mejorar la velocidad de disolución de la calcopirita.

Por su parte, Velásquez et al., 2010b evaluaron diferentes variables operacionales del proceso de lixiviación de calcopirita en medio cloruro. Estos autores concluyeron que la velocidad de disolución de la calcopirita en el rango de potencial óptimo (0.55 - 0.62 V vs SHE) fue independiente de la densidad de la pulpa, la concentración de agente oxidante (Cu (II) o Fe (III)),

la acidez y la concentración de cloruro, sin embargo, depende del tamaño de partícula y la temperatura. Adicionalmente, establecieron que la energía de activación del proceso fue 72 kJ/mol.

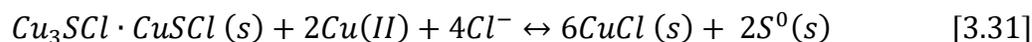
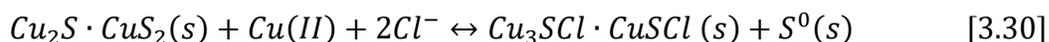
Nicol et al., 2010 presentaron un mecanismo de reacción consistente con los resultados experimentales de Velásquez et al., 2010a y Velásquez et al., 2010b, donde sugieren la Reacción 3.26 como primer paso de la disolución de la calcopirita. El H_2S resultante es oxidado por el oxígeno en una reacción catalizada por especies de Cu (II) dando paso a la formación de azufre como subproducto final, acorde a la Reacción 3.27 y 3.28.



A partir de experimentos de lixiviación de partículas sintéticas de covelina (CuS), estos autores encontraron que la velocidad de disolución de este sulfuro fue similar a la de la calcopirita, lo que respalda el mecanismo propuesto en este estudio para la disolución de calcopirita en medio cloruro en potencial controlado. Asimismo, demostraron que la adición de pirita fina cataliza la disolución de la calcopirita.

Por último, Miki y Nicol, 2011, complementaron el estudio de la disolución de la calcopirita investigando la reacción de oxidación de Cu (I) con oxígeno en medio cloruro. Estos autores encontraron que el peróxido era un intermedio de reacción de la reducción de O_2 por Cu (I) y además propusieron un modelo cinético para describir la oxidación de Fe (II) auto-catalizada por especies de Cu acorde a sus resultados.

Por otra parte, Cai et al., 2012 realizaron experimentos de lixiviación de cubos de calcopirita (540 mm^3) y partículas ($90\text{--}125\mu\text{m}$) en un medio compuesto de HCl (0.1, 1.0 y 2.0 M), HCl+NaCl (1.0 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 3.29, 3.30 y 3.31) para la disolución de calcopirita con Cu (II) en medio cloruro acorde a la composición de los residuos analizados. La reacción 3.32 representa la reacción general de disolución.



Lundström et al., 2012 estudiaron la disolución de cobre y hierro de concentrados de Cu utilizando Cu (II) en medio cloruro. Los concentrados tenían diferente composición mineralógica, sin

embargo, la calcopirita se encontraba en mayor proporción en todos los casos. El proceso de lixiviación lo realizaron en una solución compuesta por 280 g/L de NaCl y 0.30 M de Cu (II) durante 2 horas a 95°C, pH 2, y 500 rpm. Los resultados acerca de la disolución de la calcopirita revelaron 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. El Fe de minerales como la pirita, hematita o magnetita no se disolvieron en las condiciones de este estudio, por lo que la mayor parte del Fe analizado en la solución se originó a partir de sulfuros de cobre secundarios.

Lu y Dreisinger, 2013 presentaron los resultados de la lixiviación de un concentrado de calcopirita con Cu (II) y Fe (III) en medio cloruro utilizando un circuito de lixiviación a contracorriente de dos etapas a 95°C. Las extracciones de Cu y Fe después de 3h fueron 99.1 y 73.3 %, respectivamente. La concentración de Cu (II) + Fe (III) en la solución resultante fue de 0.1 a 0.2 M, lo que es adecuado para la posterior extracción con solvente de cobre. Adicionalmente, reportaron que la oxidación de azufre a sulfato fue de 1.2–1.7%.

Lundström et al., 2016 lixiviaron concentrados de calcopirita de diferentes partes del mundo con Cu (II) (19.5 g/L) en soluciones concentradas de cloruro (280 g/L) a 95°C y presión atmosférica durante 2h. La mayor disolución de calcopirita (89%) la obtuvieron con el concentrado que tenía mayor contenido de pirita, por lo que sugirieron que la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita fue la responsable de las mejoras de la velocidad de disolución de calcopirita. Además, determinaron que el Fe y el Cu de la calcopirita no se disolvieron en igual proporción y que una cantidad significativa de Cu precipitó a $\text{pH} \leq 1.4$. Por otra parte, la ausencia de inyección de oxígeno en el proceso condujo a la precipitación de covelina secundaria (CuS).

Torres et al., 2019 utilizaron un concentrado de calcopirita para evaluar el efecto del pH (1 y 2), la concentración de Cu (II) (0.5, 1.5 y 2.5 g /L) y la concentración de cloruro (0, 5, 7 y 10 g /L) en el proceso de lixiviación a 60°C durante 120h. Los resultados mostraron que la adición de cloruro al sistema mejoró las extracciones de Cu, especialmente a concentraciones altas de Cu (II) 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., 2020 estudiaron el efecto de la concentración de Cu (II) (0.2 – 0.8 M), la temperatura (38 - 97°C) y el tiempo de retención (1.5 – 8.5 h) sobre la disolución de la calcopirita con Cu (II) en medio cloruro. Sus resultados fueron analizados estadísticamente mediante un análisis ANOVA. Estos autores obtuvieron una mayor extracción de Cu (62.64%) a 85°C, 7 h y 0.7 M Cu (II). Adicionalmente, establecieron que el proceso estaba controlado por difusión, ya que sus resultados cinéticos se ajustaban al modelo del núcleo sin reaccionar bajo este régimen de control y la energía de activación fue 19.57 kJ/mol.

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, energías

de activación e inclusive en la naturaleza de la capa pasivante. En consecuencia, cualquier avance que permita generar un mayor entendimiento en alguno de estos aspectos sería de gran utilidad en la industria del cobre, debido a que existe un creciente interés del uso de soluciones con cloruro para la disolución de sulfuros primarios como la calcopirita.

Las investigaciones realizadas hasta el momento han estudiado la cinética de disolución de la calcopirita en medio cloruro mediante técnicas de disolución electroquímica y/o disolución química con Cu (II), sin embargo, no se han enfocado en evaluar la cinética considerando la relación entre los subprocesos anódicos y catódicos del proceso de lixiviación de calcopirita en medio cloruro y con presencia de especies de Cu. Por ello, en este trabajo se pretende caracterizar de manera detallada la cinética de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en la disolución de calcopirita a partir de un método de deconvolución que se basa en la descomposición de la curva de polarización total de la calcopirita para encontrar sus componentes elementales, es decir, la curva de polarización anódica y catódica neta en soluciones con cloruro que contienen especies de Cu. Las variables que se estudiaron fueron la concentración de Cu total a razón Cu (II)/Cu (I) constante, la razón Cu (II)/Cu (I) a concentración de Cu (II) constante y la concentración de cloruro a razón Cu (II)/Cu (I) constante con la finalidad de obtener una base sólida que permita interpretar de mejor manera los mecanismos de reacción que gobiernan la disolución de la calcopirita en medio cloruro con especies de Cu.

3.4. Estudios del par galvánico calcopirita – pirita.

El problema fundamental con la oxidación de la calcopirita con Fe (III) es que la superficie de este mineral se pasiva a potenciales por encima de un cierto nivel. Como resultado de esto, la reacción catódica de reducción de Fe (III) sobre la superficie de la calcopirita se torna lenta, lo que limita la velocidad general de lixiviación (Li et al, 2013). El efecto positivo de la pirita sobre la disolución de calcopirita se debe principalmente a que la pirita no sufre pasivación en soluciones ácidas con Fe (III). Cuando la pirita entra en contacto con la calcopirita, su superficie funciona como una superficie alternativa para la reducción de Fe (III), lo que mejora la velocidad de disolución de calcopirita (Dixon et al., 2008).

Mehta y Murr (1983) investigaron el efecto galvánico de la pirita sobre la velocidad de disolución de la calcopirita. Estos autores determinaron el potencial mixto de este par galvánico conectando un electrodo de FeS₂ y un electrodo de CuFeS₂ mediante un alambre de cobre en soluciones 1.0 M H₂SO₄ a 30°C. El potencial mixto del par galvánico fue 0.56 V vs SHE, el cual tomó un valor intermedio entre los obtenidos para la pirita y la calcopirita por separado (0.63 y 0.52 V vs SHE, respectivamente), en condiciones similares. Asimismo, establecieron a partir de experimentos de lixiviación que la presencia de pirita aumentó de 2 a 15 veces la tasa de disolución de la calcopirita. En soluciones ácidas (1M H₂SO₄) la pirita tiene un potencial de reposo más elevado que la calcopirita, de modo que la calcopirita cumpliría el rol de ánodo, mientras que la pirita actuaría como cátodo.

Tshilombo (2004) también estudió el efecto de la pirita sobre la lixiviación de calcopirita con Fe (III). En esta investigación se estableció que cuando la calcopirita entró en contacto con la pirita, la reducción de Fe (III) tuvo lugar en las superficies tanto de la pirita como de la calcopirita, como se detalla en la Figura 3.3. La tasa de reducción de Fe (III) fue mayor en la superficie de pirita que en la superficie de calcopirita. A altos niveles de ORP, la pirita también se disolvió, por lo que se formaron sitios anódicos en su superficie y las áreas catódicas disminuyeron. Esto dio paso a que se reduzca la densidad de corriente anódica total originada por la interacción galvánica. Por otro lado, este autor también indicó que el efecto galvánico fue más significativo a mayores proporciones de $\text{FeS}_2:\text{CuFeS}_2$, dado que la pirita proporcionaría más área catódica para la reducción del Fe (III).

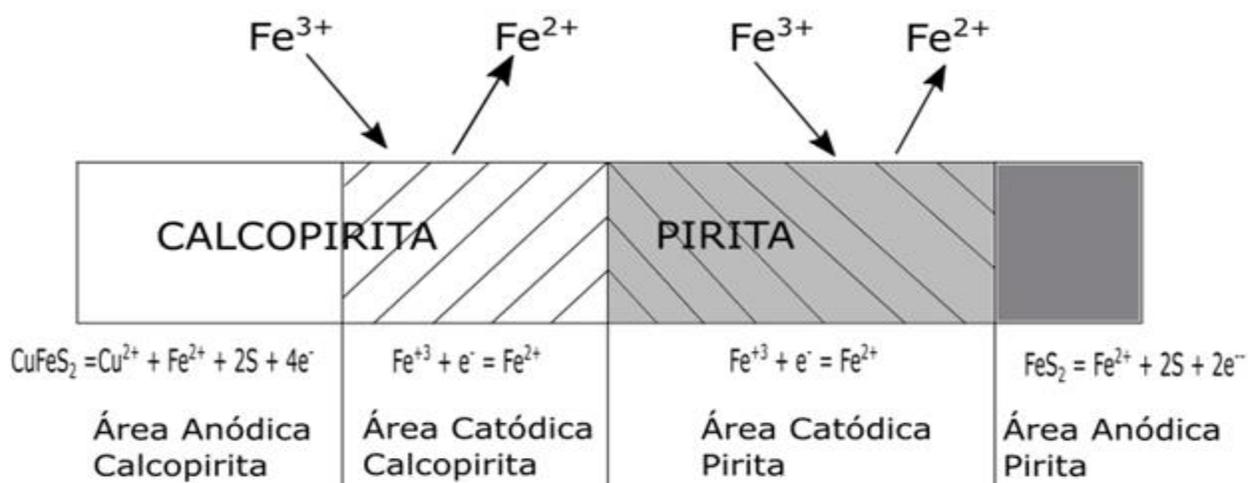


Figura 3.3. Esquema representativo de la interacción galvánica entre calcopirita y pirita (Tshilombo 2004).

Dixon et al., 2008 presentaron una nueva tecnología para la lixiviación de concentrados de cobre asistida galvánicamente, denominada como Galvanox™. En este proceso, la extracción de cobre de la calcopirita se realiza en presencia de partículas de pirita utilizando soluciones ácidas de sulfato férrico, a aproximadamente 0.44 – 0.48 V vs Ag/AgCl y 80°C. Estos autores reportaron elevadas extracciones de cobre (> 98%) en tan solo 4 horas de proceso. Asimismo, establecieron que la velocidad de disolución de la calcopirita mejoró debido a que la velocidad de reducción de Fe (III) sobre la pirita acoplada galvánicamente fue elevada. A diferencia de la calcopirita, la pirita no presentó capas pasivantes que limiten la reacción catódica de reducción de Fe (III). En la Figura 3.4 se describe el proceso de lixiviación férrica de la calcopirita asistida galvánicamente por la pirita propuesto por estos autores.

Majuste et al., 2012 estudiaron la interacción galvánica de la calcopirita y pirita en medios ácidos con y sin presencia de Fe (III) mediante técnicas electroquímicas. Estos autores utilizaron como electrodos de trabajo muestras de calcopirita masiva que poseían inclusiones naturales de pirita. Los principales resultados de este estudio fueron que la presencia de inclusiones de pirita en la calcopirita aumentó el valor de potencial mixto, lo que provocó un aumento significativo en la

densidad de corriente de disolución de la calcopirita. Adicionalmente, observaron que existió un efecto más pronunciado de las inclusiones de pirita sobre la velocidad de oxidación de la calcopirita en condiciones de oxidación más bajas

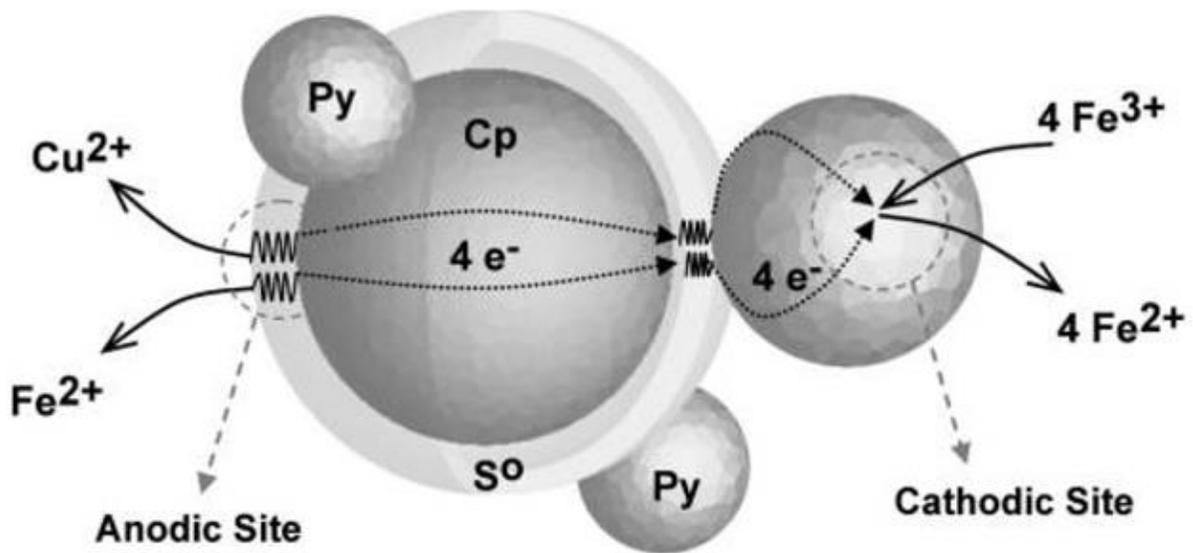


Figura 3.4. Diagrama esquemático de lixiviación electroquímica asistida galvánicamente (Dixon et al., 2008).

Mamani, 2018 determinó el potencial mixto del par galvánico calcopirita y pirita en soluciones ácidas (pH=1.2) con 0.018M Fe (III) a 25°C a partir de la caracterización de la cinética de las curvas de polarización anódica y catódica de calcopirita y pirita. Sus resultados mostraron que el potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita fue 0.57 V vs Ag/AgCl. Como resultado de la interacción galvánica entre estos minerales la corriente de disolución de la calcopirita aumentó de $1.215 \cdot (10)^{-6} \text{ A/cm}^2$ a $7.010 \cdot (10)^{-6} \text{ A/cm}^2$, mientras que la corriente de disolución de la pirita disminuyó de $1.960 \cdot (10)^{-6} \text{ A/cm}^2$ a $1.223 \cdot (10)^{-6} \text{ A/cm}^2$. Asimismo, en este estudio se estableció que el efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de calcopirita incrementa con el aumento de la razón Fe (III)/Fe (II) en solución y con el aumento de la razón de área pirita/calcopirita.

Nicol, 2022 realizó un estudio electroquímico del par galvánico pirita-calcopirita en medio sulfato y medio cloruro a 30°C. Este autor determinó la corriente galvánica entre los electrodos de pirita y calcopirita midiendo la caída de voltaje a través de una resistencia de 10 Ω que cortocircuitaba los electrodos. En un medio cloruro con Cu (II), reportó que las corrientes asociadas al acoplamiento galvánico fueron bajas, debido principalmente a que el aumento del potencial mixto de la calcopirita y la disminución del potencial mixto de la pirita fueron bajos. Asimismo, estos resultados fueron asociados al hecho de que la diferencia entre los potenciales de reposo de la pirita y la calcopirita fue muy baja.

La interacción galvánica entre la calcopirita y pirita ha sido ampliamente estudiada en soluciones a base de ácido sulfúrico y sulfato férrico (Dixon et al., 2008; Majuste et al., 2012; Mamani, 2018 Mehta y Murr, 1983; Tshilombo, 2004), sin embargo, la información disponible sobre este par

galvánico frente al Cu (II) en medio cloruro es escasa (Nicol, 2022). Varios investigadores que han utilizado soluciones con cloruro para la lixiviación de calcopirita con Cu (II) han asociado el aumento de la recuperación de Cu a la interacción galvánica que podría existir con la pirita debido a la presencia de este mineral en el sistema (Lundström et al., 2016; Nicol et al., 2010), sin embargo, aún no se ha cuantificado en base a la teoría del potencial mixto las corrientes asociadas al acoplamiento galvánico entre la pirita y la calcopirita en medio cloruro con especies de Cu. Por ello, en este trabajo se pretende determinar el potencial mixto y la corriente de corrosión del par galvánico pirita – calcopirita en medio cloruro con Cu (II) a partir de las polarizaciones individuales de la pirita y la calcopirita con la finalidad de establecer y cuantificar el efecto galvánico de la pirita sobre la velocidad de disolución de la calcopirita en base a la teoría del potencial mixto. La interacción galvánica de estos sulfuros se evaluó en función de la razón Cu (II)/Cu (I) a concentración de Cu (II) constante como un intento de describir el efecto del potencial de la solución en el par galvánico pirita – calcopirita.

3.5. Hipótesis

En esta investigación se plantearon las siguientes hipótesis:

H1: El comportamiento de las especies de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en un medio cloruro aireado a 75°C puede ser descrito de manera apropiada por el mecanismo de reacción y el modelo cinético reportados previamente en la literatura.

H2: La simulación del proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro aireado a 75°C muestra que las variables, concentración de Cu (II), concentración de pirita y tamaño de partícula, influyen de manera significativa en la velocidad de disolución de pirita.

H3: La caracterización de la cinética de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en la lixiviación de calcopirita a diferentes razones Cu (II)/Cu (I), concentraciones de Cu total y concentraciones de cloruro a 25°C proporciona información clave para comprender los mecanismos involucrados y optimizar en la lixiviación de calcopirita en medio cloruro.

H4: La interacción galvánica entre pirita y calcopirita en medio cloruro con especies de Cu incrementa significativamente la velocidad de disolución de calcopirita, por lo que las mejoras en la recuperación de Cu de minerales que contienen estos sulfuros estarían asociadas principalmente a este fenómeno.

3.6. Objetivos

3.6.1. Objetivo general

- Estudiar la disolución de la calcopirita y la pirita en medio cloruro con Cu (II) mediante métodos cinéticos y electroquímicos.

3.6.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un mecanismo de reacción y un modelo cinético que describa el comportamiento de las especies de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en medio cloruro aireado a 75°C.
- Simular el proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro aireado a 75°C, evaluando el efecto de la concentración de Cu (II), la concentración de pirita y el tamaño de partícula a partir de la cinética de las reacciones involucradas.
- Caracterizar la cinética de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en la lixiviación de calcopirita a diferentes razones Cu (II)/Cu (I), concentraciones de Cu total y concentraciones de cloruro a 25°C.
- Determinar el efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de calcopirita a diferentes razones Cu (II)/ Cu (I) en medio cloruro a 25°C.

Capítulo 4. Metodología

4.1. Materiales y reactivos.

4.1.1. Caracterización de las muestras de mineral.

La muestra de mineral de pirita y calcopirita se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD) y fluorescencia de rayos X (XRF) de energía dispersiva para determinar la composición mineralógica y elemental de cada una de las muestras. Adicionalmente, las partículas de pirita se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía (SEM-EDX) antes y después del proceso de lixiviación.

4.1.2. Reactivos.

Las soluciones de Cu (II), Cu (I), Fe (III) y Fe (II) se prepararon mediante la adición de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en una solución base compuesta por “X” M NaCl y 0.1 M HCl. Las concentraciones de NaCl que se utilizaron fueron 0.6, 1.7, 2.9 y 4.0 M. Todos los reactivos fueron disueltos en agua destilada.

4.2. Potencial formal.

El potencial formal del par redox Cu (II)/Cu (I) y Fe (III)/Fe (II) se determinó experimentalmente en una solución base de 4M NaCl+0.1M HCl y a 75°C. Para ello, se prepararon soluciones que contenían Cu (I) y Cu (II) o Fe (II) y Fe (III) a una razón Cu (II)/Cu (I) o Fe (III)/Fe (II) igual o cercana a 1. Antes y después de la mezcla, así como, durante la medición del potencial (Eh), se burbujeó nitrógeno en las soluciones individuales y la solución resultante. El potencial se midió usando un electrodo de ORP (EZDO, GO-51) de Ag/AgCl (3.5 M KCl), cuyo potencial a 75°C era de 0.160 V vs SHE (Kahlert, 2010). Las mediciones del potencial formal se realizaron en soluciones que contenían una concentración de Cu total o Fe total de 0.05, 0.06, 0.10 y 0.15M.

4.3. Procedimiento experimental

4.3.1. Experimentos de oxidación de especies de Cu y Fe medio cloruro.

Los experimentos de oxidación de las especies Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en medio cloruro aireado se llevaron a cabo en un sistema batch análogo al que se muestra en la Figura 4.1. Este sistema estaba compuesto por un reactor de vidrio doble camisa y una tapa con puertos para insertar la termocupla, el burbujeador de anillo y el electrodo de ORP. Asimismo, uno de estos puertos se utilizó para la toma de muestra. La agitación del reactor se mantuvo constante a 450 rpm mediante un agitador magnético que contaba con una barra magnética de L: 2.5 cm y D: 0.8 cm. La aireación se suministró con la ayuda de una bomba de aire a un flujo volumétrico constante de 3.5L/min. El anillo del burbujeador tenía 18 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro interno. En este se ubicaron orificios de 0.2cm de diámetro cada 1.5 cm para el ingreso del aire al sistema, por lo que en total

el burbujeador contaba con 12 orificios. Por otro lado, la temperatura se controló mediante un baño de agua termostático, el cual se configuró a $75^{\circ}\pm 0.5$ °C.

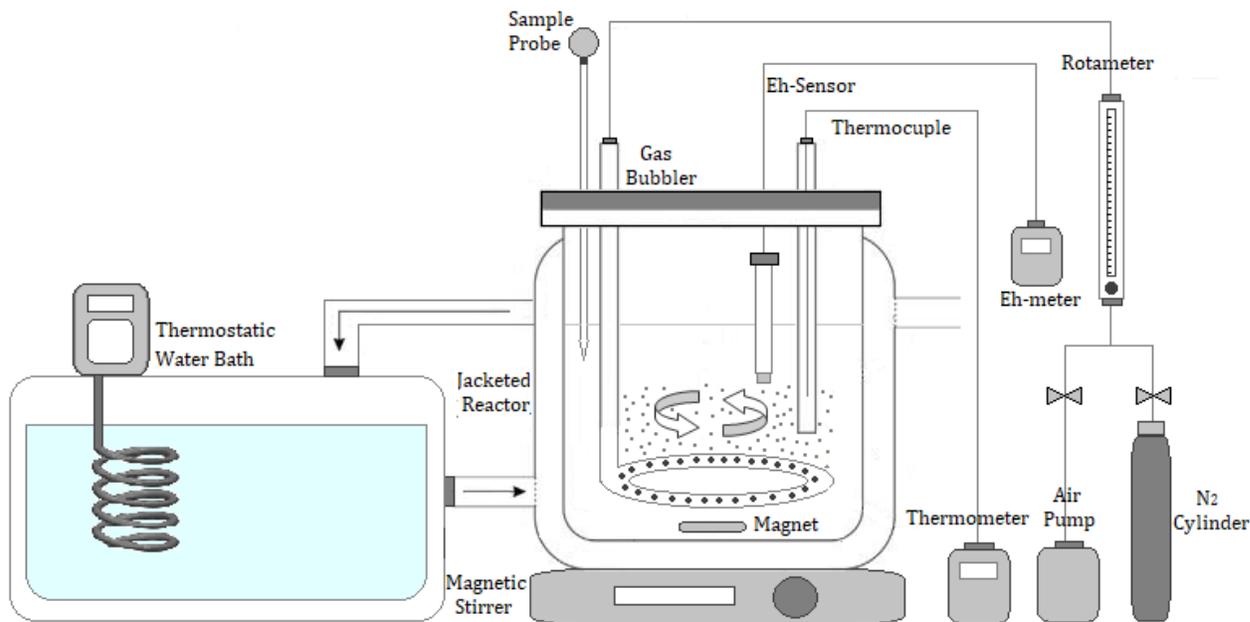


Figura 4.1. Esquema del sistema de oxidación de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.

Todos los experimentos se realizaron en 500 ml de solución base (4.0 M NaCl y 0.1 M HCl) durante 10 horas y por duplicado. En los experimentos se utilizaron soluciones que contenían una especie, dos especies o cuatro especies al inicio del proceso de oxidación. Las soluciones con una sola especie contenían solo Cu (I) (Exp 1) o Fe (II) (Exp 2). En cambio, las soluciones que contenían dos especies se obtuvieron de la mezcla de soluciones de Cu (I) con Fe (II) (Exp 3 al 5) y Cu (I) con Cu (II) (Exp 6 al 8), mientras que, para obtener las soluciones que contenían cuatro especies, se mezclaron soluciones de Cu (II) con Fe (II) y Cu (I) con Fe (III) (Exp 9 al 18). La concentración nominal de las soluciones previo a la mezcla de cada experimento de oxidación se detalla en la Tabla 4.1.

Durante cada experimento, se monitoreó el potencial (Eh) de la solución en intervalos de tiempo específicos (0.25, 0.50, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 h), donde se insertó el electrodo de ORP en la solución. La evaporación del sistema se controló por balance de masa, por lo que se añadió alícuotas de agua destilada antes de la medición del potencial para alcanzar el volumen inicial de la solución. Adicionalmente, se tomaron alícuotas al inicio y al final de cada experimento para determinar la concentración total de Cu y/o Fe mediante espectrometría de absorción atómica (AAS). El equipo utilizado (Perkin Elmer, PinAAcle 500) entrega resultados con una resolución de 0.001 mg/L.

La cinética de oxidación de cada experimento se estableció mediante un método electroquímico que permite calcular la concentración de cada especie (Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III)) en el tiempo a partir de la medición del potencial (Eh), de la concentración de Cu y/o Fe y del potencial formal.

Este método de cálculo se basa en el uso de la ecuación de Nernst y considera que el potencial medido (Eh) en solución es equivalente al potencial de equilibrio entre las especies de Cu y/o Fe. El Anexo A describe cómo se determinó la concentración de las especies Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) de cada experimento de oxidación.

Tabla 4.1. Concentración de las especies de Cu y/o Fe previo a la mezcla de las soluciones.

Exp	[Cu (I)] ₀ (mol/L)	[Cu (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (III)] ₀ (mol/L)
1	0.05	-	-	-
2	-	-	0.05	-
3	0.01	-	0.05	-
4	0.05	-	0.05	-
5	0.10	-	0.05	-
6	0.05	0.01	-	-
7	0.05	0.05	-	-
8	0.05	0.10	-	-
9	-	0.01	0.05	-
10	-	0.05	0.05	-
11	-	0.10	0.05	-
12	-	0.05	0.01	-
13	-	0.05	0.10	-
14	0.05	-	-	0.01
15	0.05	-	-	0.05
16	0.05	-	-	0.10
17	0.01	-	-	0.05
18	0.01	-	-	0.10

4.3.1.1. Determinación de la velocidad de disolución de oxígeno: Método dinámico.

Para determinar la concentración de oxígeno disuelto de cada experimento de oxidación (ver Tabla 4.1), en un principio fue necesario determinar experimentalmente el coeficiente combinado de transferencia de masa gas-líquido ($k_L a$) y la solubilidad del oxígeno ($[O_2]^*$) en una solución de 4M NaCl + 0.1M HCl a 75°C. Para ello, se utilizó el método dinámico, el cual se basa en la medición de los cambios de concentración de oxígeno disuelto en el tiempo utilizando un electrodo especializado.

El procedimiento experimental de este método consistió en lo siguiente. En primer lugar, se colocó en el reactor la solución base utilizada en los experimentos de oxidación, es decir, una solución de 4M NaCl + 0.1M HCl. A continuación, se puso en marcha el sistema de agitación a una velocidad de 450 rpm y se introdujo el electrodo de oxígeno disuelto (HI 76410-HANNA). Mientras el sistema alcanzaba la temperatura deseada de 75°C, se burbujeó nitrógeno en la solución durante 30 minutos. Una vez que las mediciones del electrodo se estabilizaron a un valor mínimo, entre 0 a 0.4 mg/L, se cortó el suministro de nitrógeno y se dio paso al ingreso de aire a un flujo de 3.5L/min. Finalmente, se monitoreó la concentración de oxígeno disuelto en el tiempo hasta que

esta llegó a ser constante en el sistema. El panel de control utilizado (HI 8410-HANNA) entregaba mediciones en mg/L con resoluciones de un decimal. A partir de la concentración de oxígeno final en estado estacionario se estableció la solubilidad de este gas en una solución de 4M NaCl + 0.1M HCl a 75°C, mientras que el $k_L a$ se determinó gráficamente a partir de la pendiente de la recta $Ln \left(\frac{[O_2]^* - [O_2]_{t_i}}{[O_2]^* - [O_2]_{t_{i+1}}} \right)$ vs $(t_{i+1} - t_i)$.

Este procedimiento se realizó por duplicado y también utilizando una solución 0.05M Cu (II)+ 4M NaCl +0.1M HCl para verificar si las especies de Cu influyen en el $k_L a$ o en la solubilidad del oxígeno en el medio. Asimismo, con la finalidad de replicar la misma hidrodinámica del sistema de oxidación, estos experimentos se realizaron a la misma temperatura, agitación y aireación que en los experimentos de oxidación. Una vez establecidos estos parámetros ($[O_2]^*$ y $k_L a$), se pudieron establecer los perfiles de concentración de oxígeno en el tiempo en el seno de la solución de cada experimento de oxidación.

4.3.1.2. Procedimiento computacional del ajuste y optimización de parámetros.

El ajuste y optimización de parámetros de la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe se realizó utilizando el software matemático Matlab. Para ello, se plantearon un set de ecuaciones cinéticas que describían el comportamiento de cada una de las especies presentes en el sistema acorde al mecanismo propuesto (Sección 5.2.7).

Como toda ecuación cinética, estas estaban en función de una constante cinética y la concentración de las especies involucradas. Por lo que, para predecir los perfiles de concentración de las diferentes especies, era necesario determinar la magnitud de cada una de las constantes cinéticas. Con este propósito, se desarrolló un código en Matlab, a modo que el software busque parámetros óptimos, es decir, que entregue el valor de las constantes que minimicen el error cuadrático medio entre los datos experimentales y los datos modelados con el set de ecuaciones propuestas. Este enfoque también es conocido como una minimización multiobjetivo.

En este sentido, para resolver el sistema de ecuaciones en Matlab se utilizó el integrador ode15s, el cual tiene la capacidad de resolver problemas tipo Initial Value Problem (IVP) y es ampliamente utilizado en redes de reacciones químicas o mecanismos de reacción (Ashino et al., 2000; Danaila et al., 2007; Shampine et al., 2003). Por ello, los inputs requeridos por este integrador fueron: ecuaciones diferenciales en formato explícito para describir la cinética de cada una de las especies (tal como se detalla en la Sección 5.2.7), un tiempo de integración, el cual fue el mismo de los experimentos de oxidación (10 h), y condiciones de borde inicial, las cuales se tomaron de las concentraciones de las especies de Cu y/o Fe al inicio de los experimentos de oxidación (t: 0 h). Adicionalmente, debido a las bajas magnitudes que podrían tomar algunas concentraciones, fue necesario especificar tolerancias absolutas bastante exigentes (1E-20). Asimismo, para evitar indeterminaciones matemáticas por eventuales concentraciones negativas ante cambios bruscos de las variables, se impuso la condición de no-negatividad.

Una vez que se verificó la convergencia del integrador, se procedió a determinar el valor de distintas constantes cinéticas mediante un algoritmo de búsqueda global (MultiStart). Se optó por este tipo de algoritmo, dado que entrega mejores resultados que optimizadores locales (Goulet, 2016; Ugray et al., 2006).

Por su parte, el procedimiento para determinar las constantes cinéticas del modelo cinético propuesto consistió en dos etapas de ajustes, mientras que, en una tercera etapa, se realizó la validación de estas. En la primera etapa de ajuste se utilizaron los experimentos de oxidación de Cu (I) por O₂ (Exp 1, 6, 7 y 8), los cuales permitieron determinar de manera aislada las constantes cinéticas que involucran solamente las especies Cu. A continuación, en la segunda etapa de ajuste, se determinaron las constantes restantes. En este caso, para el ajuste se utilizó un set de 10 experimentos de oxidación donde había la presencia de especies de Cu y Fe (Exp 3, 4, 5, 10, 11, 14, 15, 16, 17 y 18). El ajuste se realizó de manera secuencial utilizando el criterio que se detalla en la sección 5.2.7.2. Finalmente, la etapa de validación se realizó con un grupo de 3 experimentos (Exp 9, 12 y 13), que permitieron verificar los valores de las constantes encontradas. Adicionalmente, como parte de la validación, estas constantes cinéticas se compararon con los valores reportados en la literatura y los calculados en este estudio a partir de mediciones experimentales.

4.3.2. Experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro.

La configuración del sistema que se utilizó para la lixiviación de partículas de pirita en medio cloruro se muestra en la Figura 4.2.

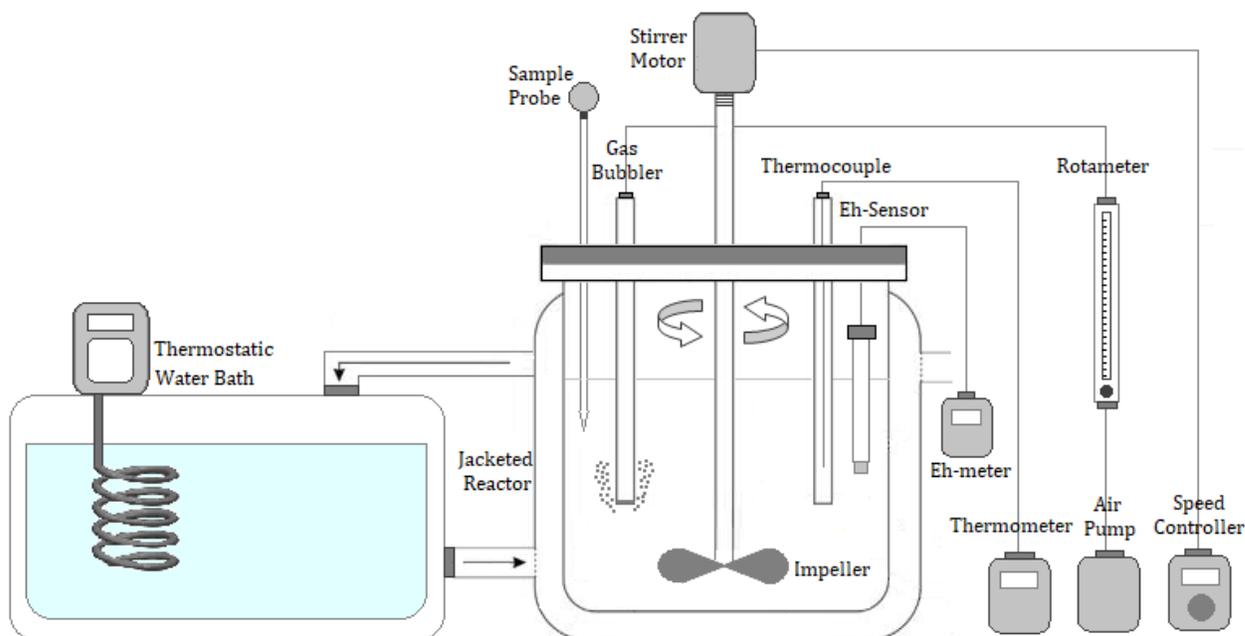


Figura 4.2. Esquema del sistema a utilizar en la lixiviación de pirita.

El sistema estaba compuesto de un reactor de vidrio de 1.5 L, un burbujeador de aire, un agitador de tres aspas, una termocupla y un conducto para la toma de muestras. Además, el sistema contaba

con una bomba de aire asociada a un rotámetro para el ingreso de aire, un motor acoplado a un agitador para mantener una pulpa homogénea al interior del reactor y un baño de agua termostático para mantener la temperatura constante

Los experimentos de lixiviación se realizaron utilizando 10 g de pirita entre 75 μm y 38 μm en 1 L de solución base (4M NaCl + 0.1M HCl) durante 250 horas. Un experimento de lixiviación se realizó sin agentes oxidantes, es decir, solo con burbujeo de aire, mientras que los otros experimentos de lixiviación se realizaron con una solución que contenía Cu (II) y Fe (III) a una misma concentración y otro solo con Cu (II) como referencia. Las condiciones de concentración que se utilizaron en estos experimentos de lixiviación se detallan en la Tabla 4.2. Parámetros operacionales como la temperatura, la aireación y la agitación permanecieron constantes en 75°C, 3.5 L/min y 200 rpm respectivamente.

Tabla 4.2. Temperatura, [Cu (II)] y [Fe (III)] utilizadas en la lixiviación de pirita en medio cloruro.

Exp	[Cu (II)] (mol/L)	[Fe (III)] (mol/L)
1	-	-
2	0.05	0.05
3	0.05	-

Durante el proceso de lixiviación se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo para la medición del Eh y la cuantificación de Fe total por AAS. Adicionalmente, se midió el Cu total de la alícuota inicial y final para verificar que la concentración de cobre fue constante a lo largo del proceso de lixiviación. Por otro lado, después de completar cada experimento, la pulpa se filtró al vacío, se secó a 30°C por 72 horas y las partículas de pirita resultantes se almacenaron.

4.3.2.1. Procedimiento computacional de la simulación.

La simulación del proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro se realizó en el software matemático MATLAB. Las ecuaciones que se utilizaron para la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro fueron las propuestas por Jaramillo y Vargas 2020, las cuales se propusieron en base al modelo del núcleo sin reaccionar. Por su parte, las ecuaciones para modelar el comportamiento de las especies Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) fueron las ecuaciones propuestas en este estudio a partir de los experimentos de oxidación. Por último, en la simulación se consideró una estequiometría variable en la reacción de disolución de pirita con Cu (II), la cual dependía del rendimiento de sulfatos.

Una vez que todas las cinéticas se codificaron en Matlab, se utilizó el integrador ode15s para resolver este sistema de ecuaciones. De esta manera, se obtuvieron los perfiles de concentración de todas las especies presentes en el sistema; sin embargo, se reportan los perfiles de concentración de FeS₂, Cu (I), Cu (II), Fe (II), Fe (III), O₂, H₂O₂ y % recuperación de Fe en el tiempo. Las variables que se evaluaron en las simulaciones fueron la concentración de Cu (II), la concentración

de pirita y el tamaño de partícula. Cada una de estas se modelaron considerando cuatro niveles, como se detalla en la Tabla 4.3. En tanto que, los parámetros que se consideraron constantes en todas las simulaciones se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3. Variables y niveles evaluados en la simulación de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

Variables	Niveles			
[Cu (II)] (mol/L)	0.01	0.05	0.10	0.50
[FeS ₂] (g/L)	10	50	100	500
Tamaño de partícula (µm)	-250+125	-125+75	-75+45	-45+38

Tabla 4.4. Parámetros constantes en la simulación de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

Parámetro	Valor
Volumen de reacción (L)	1
Temperatura (°C)	75
Tiempo de lixiviación (h)	250
Concentración de cloruro (mol/L)	4.1
Solubilidad de oxígeno ([O ₂]*) (mol/L)	4.903·10 ⁻⁵
pH	1

Las simulaciones se realizaron por bloques, es decir, se evaluó una variable a la vez. En primer lugar, se evaluó la concentración de Cu (II) considerando una concentración de pirita de 100 g/L y un tamaño de partícula de -75+45 µm. Seguidamente, con la concentración de Cu (II) óptima, se evaluó la concentración de pirita a un tamaño de partícula de -75+45 µm y finalmente, se evaluó el tamaño de partícula seleccionando la concentración de Cu (II) y de pirita óptima obtenidas en las simulaciones anteriores. En este caso, se definió como óptimo las condiciones que permitían una mejor recuperación de Fe, es decir, donde la pirita se disolvía en mayor proporción. Adicionalmente, para evaluar el efecto del tiempo de lixiviación, se realizó la simulación durante 1000 h, considerando las siguientes condiciones experimentales: 0.05M Cu (II), 100 g/L de pirita con un tamaño -75+45 µm, así como las condiciones que se detallan en la Tabla 4.4.

4.3.3. Experimentos de polarización electroquímica en medio cloruro.

El sistema que se utilizó en los experimentos de polarización electroquímica de los sulfuros se muestra en la Figura 4.3. Este sistema electroquímico estaba conformado por una celda de vidrio de tres electrodos y un potenciostato/galvanostato (BAS). La celda contaba con un electrodo de pirita o calcopirita como electrodo de trabajo, un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl sumergido en una solución 3.0 M KCl dentro de un capilar Luggin. Adicionalmente, la celda estaba instrumentada con un burbujeador de vidrio para el ingreso de

nitrógeno y una termocupla para la medición de la temperatura. La temperatura de la celda se mantuvo constante mediante un baño de agua termostático.

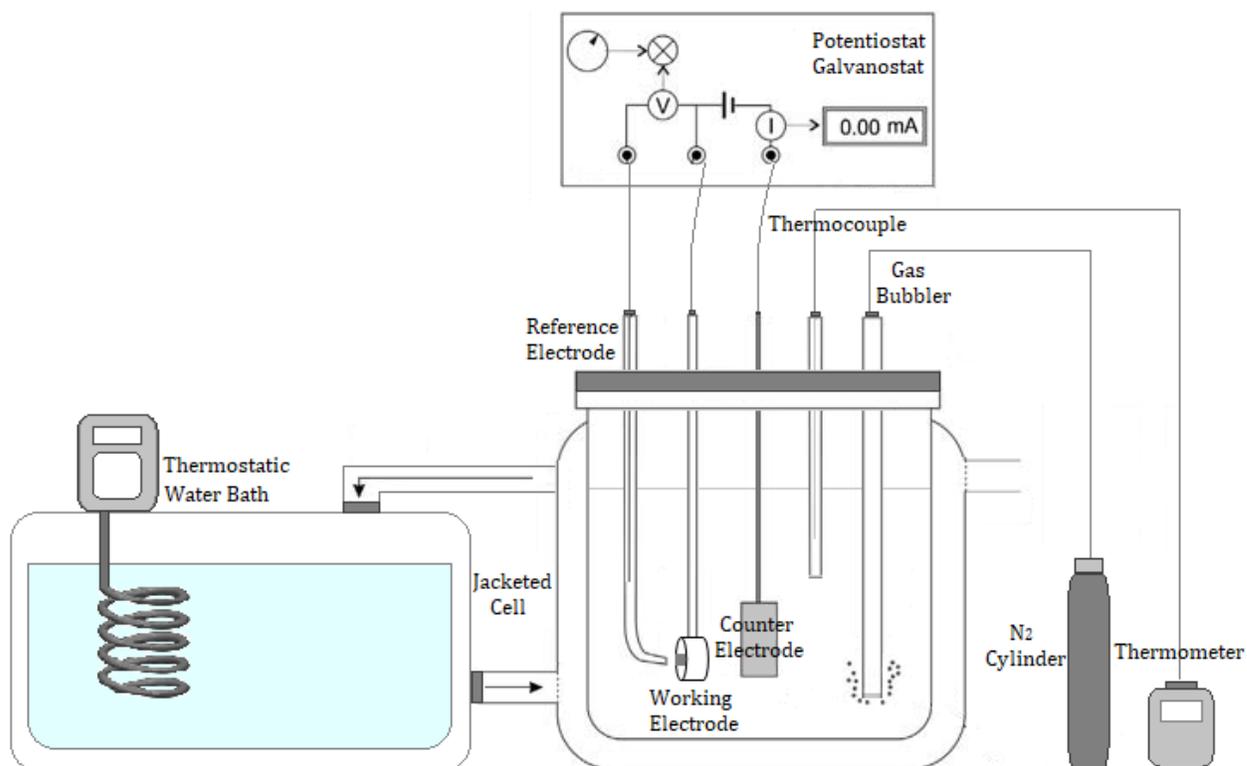


Figura 4.3. Esquema de la celda de tres electrodos para las polarizaciones electroquímicas.

Los electrodos de trabajo se elaboraron a partir de una muestra masiva de calcopirita o pirita, según correspondía. Para ello, inicialmente se cortó una sección de la muestra de calcopirita o pirita con un cortador de disco de diamante. El cubo resultante se fijó a un cilindro de bronce mediante una cinta de carbono (3M™ XYZ-Axis Electrically Conductive Tape 9713) y se introdujo en un molde, donde se agregó resina epóxica para formar el electrodo. Una vez que este se solidificó, el electrodo se lijó y pulió hasta observar la calcopirita o la pirita en la superficie. El área superficial de la calcopirita fue de 0.302 cm^2 , mientras que el área superficial de la pirita fue de 0.178 cm^2 .

Los experimentos de polarización electroquímica de calcopirita o pirita estuvieron conformados de tres etapas metodológicas.

En la primera etapa, el electrodo de trabajo (calcopirita o pirita) recibió un pretratamiento para eliminar las impurezas que pudieran haberse formado en su superficie, ya sea por un ciclo anterior de polarización o por la exposición de la superficie al ambiente. Este pretratamiento consistió en lijar suavemente la superficie del electrodo de trabajo con una lija de agua #2000. A continuación, se pulió el electrodo en un disco de pulido donde constantemente se agregó alúmina de 1 y $0.05 \mu\text{m}$ durante 3 minutos cada una. Posteriormente, la alúmina residual en la superficie del electrodo se eliminó en un baño ultrasónico durante 5 minutos, para finalmente secar y colocar el electrodo de trabajo en su respectivo soporte.

La segunda etapa consistió en realizar barridos anódicos para lograr formar una capa uniforme en la superficie del electrodo de trabajo. Los barridos se realizaron en dirección positiva y utilizando una solución base a una concentración de cloruro definida. En este caso, el rango de barrido estuvo definido por el potencial de reposo inicial del electrodo de trabajo en la solución base correspondiente y el potencial de la solución (Eh) que contenía especies de cobre.

En la última etapa, se obtuvo la curva de polarización total de la calcopirita o pirita en soluciones que contenían especies de cobre. Inicialmente, se sumergió el electrodo de trabajo pretratado en la solución correspondiente, se midió el potencial mixto y se procedió con el barrido de potencial en dirección negativa. En este caso, el barrido se realizó desde el potencial de la solución que contenía agentes oxidantes hasta el potencial de reposo del tercer barrido anódico realizado en la segunda etapa. Las curvas de polarización total se utilizaron para determinar los parámetros cinéticos que describen los subprocesos anódicos y catódicos a partir de un método de superposición. Este método de cálculo utiliza un modelo de deconvolución que se basa en la descomposición de la curva de polarización total para encontrar sus componentes elementales, es decir, la curva de polarización anódica y catódica neta.

En los experimentos de polarización electroquímica de la calcopirita se evaluó el efecto de la concentración total de cobre, de la razón Cu (II)/Cu (I) y de la concentración de cloruro. La Tabla 4.5 detalla las condiciones experimentales que se utilizaron para obtener cada curva de polarización total. Por otro lado, en los experimentos de polarización de pirita solo se evaluó el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I), bajo las condiciones que se detallan en la Tabla 4.6.

Todos experimentos de polarización se realizaron a una temperatura de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, con una velocidad de barrido de 1 mV/s y por duplicado. El volumen del electrolito en todos los casos fue de 60 mL y se burbujeó nitrógeno 15 min antes y durante cada experimento. Adicionalmente, se verificó la concentración de cobre de las soluciones utilizadas mediante espectrometría de absorción atómica (AAS).

Tabla 4.5. Condiciones experimentales de la polarización de calcopirita en medio cloruro.

Exp	[Cu] _{total} (mol/L)	Cu (II) /Cu (I)	[Cl] (mol/L)
1	0.018	1	4.1
2	0.036	1	4.1
3	0.072	1	4.1
4	0.108	1	4.1
5	0.045	4	4.1
6	0.054	2	4.1
7	0.090	2/3	4.1
8	0.072	1	0.7
9	0.072	1	1.8
10	0.072	1	3.0

Tabla 4.6. Condiciones experimentales de la polarización de pirita en medio cloruro.

Exp	[Cu]_{total} (mol/L)	Cu (II) /Cu (I)	[Cl⁻] (mol/L)
1	0.045	4	4.1
2	0.054	2	4.1
3	0.072	1	4.1
4	0.090	2/3	4.1

Capítulo 5. Resultados

5.1. Oxidación de las especies de Cu y Fe medio cloruro.

En las condiciones experimentales utilizadas en este estudio, los complejos de cloruro predominantes de Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} en una solución 4M NaCl +0.1M HCl son CuCl_2^- , CuCl_2 , FeCl^+ y FeCl_2^+ , respectivamente (Senanayake, 2009). Sin embargo, para simplificar la notación, estas especies se designarán como Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en el siguiente texto.

5.1.1. Soluciones iniciales y potencial formal.

Los resultados de los análisis de Cu_{total} y/o Fe_{total} por AAS de las soluciones utilizadas en los experimentos de oxidación se detallan en la Tabla 5.1. Estas mediciones corresponden a la $[\text{Cu}]_{\text{total}}$ y/o $[\text{Fe}]_{\text{total}}$ de la solución resultante de la mezcla de las soluciones acorde a la Tabla 4.1. En todos los casos, la desviación estándar de la medición analítica en el equipo de AAS fue $\leq 1\%$.

Tabla 5.1. $[\text{Cu}]$ y/o $[\text{Fe}]$ total de las soluciones utilizadas en los experimentos de oxidación.

Exp	$[\text{Cu (I)}]$ (mol/L)	$[\text{Cu (II)}]$ (mol/L)	$[\text{Cu}]_{\text{total, real}}$ (mol/L)	$[\text{Fe (II)}]$ (mol/L)	$[\text{Fe (III)}]$ (mol/L)	$[\text{Fe}]_{\text{total, real}}$ (mol/L)
1	0.050	-	0.051	-	-	-
2	-	-	-	0.050	-	0.053
3	0.010	-	0.010	0.050	-	0.052
4	0.050	-	0.053	0.050	-	0.051
5	0.100	-	0.105	0.050	-	0.052
6	0.050	0.010	0.064	-	-	-
7	0.050	0.050	0.102	-	-	-
8	0.050	0.100	0.156	-	-	-
9	-	0.010	0.010	0.050	-	0.054
10	-	0.050	0.050	0.050	-	0.053
11	-	0.100	0.103	0.050	-	0.053
12	-	0.050	0.050	0.010	-	0.010
13	-	0.050	0.053	0.100	-	0.103
14	0.050	-	0.052	-	0.010	0.010
15	0.050	-	0.050	-	0.050	0.051
16	0.050	-	0.052	-	0.100	0.103
17	0.010	-	0.010	-	0.050	0.051
18	0.010	-	0.012	-	0.100	0.102

La concentración inicial de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) al inicio de cada proceso de oxidación se muestra en la Tabla 5.2. La concentración de estas especies se determinó a partir de los análisis de Cu_{total} y/o Fe_{total} de la Tabla 5.1, el potencial formal correspondiente y el potencial inicial de

cada solución, el cual fue medido posterior a la mezcla de las soluciones acorde a lo establecido en la Tabla 4.1. El Anexo A detalla el método de cálculo utilizado.

Según la Tabla 5.2, en los experimentos de oxidación donde se encontraban solo las especies reducidas, es decir, Cu (I) y/o Fe (II), la concentración inicial de estas especies fue muy similar a la concentración total de Cu y/o Fe. Esto era esperable, dado que en solución no existían especies que oxiden el Cu (I) y/o Fe (II) al inicio del proceso. Por su parte, en los experimentos donde se mezcló especies reducidas con especies oxidadas, es decir, Cu (I) con Fe (III) y Cu (II) con Fe (II), la concentración inicial de cada especie cambio ampliamente respecto a la concentración inicial debido al rápido equilibrio que ocurre entre las especies de Cu y Fe. En estos casos, antes de iniciar el ingreso de aire y dar paso a la oxidación, la solución ya contenía las cuatro especies.

Tabla 5.2. Concentración inicial de Cu (I), Cu (II), Fe (II) o Fe (III) de cada una de las soluciones utilizadas en los experimentos de oxidación.

Exp	[Cu (I)] ₀ (mol/L)	[Cu (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (III)] ₀ (mol/L)
1	0.0481	-	-	-
2	-	-	0.0525	-
3	0.0092	-	0.0518	-
4	0.0508	-	0.0507	-
5	0.1009	-	0.0519	-
6	0.0511	0.0124	-	-
7	0.0502	0.0519	-	-
8	0.0506	0.1054	-	-
9	0.0042	0.0061	0.0514	0.0030
10	0.0093	0.0411	0.0447	0.0083
11	0.0171	0.0863	0.0439	0.0093
12	0.0040	0.0464	0.0068	0.0034
13	0.0125	0.0408	0.0903	0.0124
14	0.0377	0.0146	0.0098	0.0002
15	0.0084	0.0418	0.0426	0.0089
16	0.0018	0.0502	0.0556	0.0470
17	0.0001	0.0103	0.0088	0.0420
18	0.0000	0.0123	0.0093	0.0926

Por otra parte, en la Tabla 5.3 se detalla los resultados del potencial formal medido en una solución base compuesta por 4M NaCl + 0.1 M HCl a 75°C para diferentes concentraciones de Cu_{total} y Fe_{total}. Estos potenciales fueron útiles para determinar la concentración de las especies de Cu y Fe tanto en los experimentos de oxidación como en los experimentos de lixiviación (ver Anexo A).

Tabla 5.3. Potenciales formales experimentales de Cu y Fe.

[Cu] o [Fe] total (Mol /L)	[Cu (I)] (Mol /L)	[Cu (II)] (Mol /L)	[Fe (II)] (Mol /L)	[Fe (III)] (Mol /L)	$E^{0'}$ (V vs Ag/AgCl)
0.05	0.025	0.025	-	-	0.413
0.06	0.030	0.030	-	-	0.413
0.10	0.050	0.050	-	-	0.413
0.15	0.075	0.075	-	-	0.414
0.01	-	-	0.005	0.005	0.507
0.05	-	-	0.025	0.025	0.508
0.10	-	-	0.050	0.050	0.508

Los resultados de la Tabla 5.3 muestran que los potenciales formales del par Cu (II)/Cu (I) y el par Fe (III)/Fe (II) incrementaron ligeramente con la concentración total de Cu y Fe, respectivamente. En ambos casos, este comportamiento podría estar asociado a un aumento de la fuerza iónica del sistema (Hashemzadeh y Liu, 2020; Nicol, 2020). Sin embargo, también existe la posibilidad que esta variación esté relacionada con el error experimental intrínseco de la medición.

5.1.2. Velocidad de transferencia de oxígeno.

Los resultados de la evolución de la concentración de oxígeno disuelto en el tiempo se muestran en la Figura 5.1. En esta figura se incluye experimentos en la solución clorurada base con y sin la presencia de Cu (II). Según los resultados, se distingue que las curvas oxígeno disuelto vs tiempo tuvieron la misma tendencia con y sin presencia de Cu (II) en el medio cloruro, por lo que es válido establecer que la tasa de disolución de oxígeno sería la misma en todos los casos de oxidación evaluados.

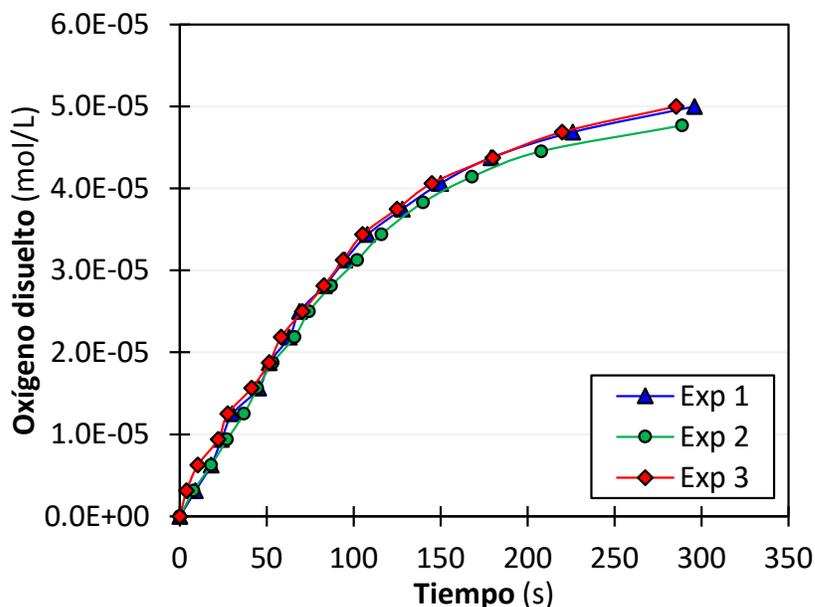


Figura 5.1. Concentración de oxígeno disuelto en el tiempo en 4M NaCl + 0.1M HCl (Exp 1 y Exp 2) y en 0.05M Cu (II) + 4M NaCl + 0.1M HCl (Exp 3) a 75 °C.

Asimismo, en la Figura 5.2 se observa que la concentración de oxígeno disuelto máxima se alcanzó a los 290 s aproximadamente, alcanzando un valor promedio de $4.903 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Esta concentración sería equivalente a la solubilidad de oxígeno ($[O_2]^*$) en una solución 4M NaCl + 0.1M HCl a 75°C y bajo las condiciones operacionales hidrodinámicas de los experimentos de oxidación realizados en este estudio.

A partir de los datos de la Figura 5.1 y una vez establecida la solubilidad de oxígeno se pudo realizar las curvas $\ln \left(\frac{[O_2]^* - [O_2]_{t_i}}{[O_2]^* - [O_2]_{t_2}} \right)$ vs $(t_2 - t_i)$, como se detalla en la Figura 5.2. La pendiente de estas curvas representaría el coeficiente combinado de transferencia de masa gas-líquido ($k_L a$), el cual tuvo un valor promedio de 0.00992 s^{-1} . Según las regresiones lineales, en todos los casos la correlación fue superior a 0.998, lo que muestra que el valor obtenido de $k_L a$ describiría de manera adecuada los datos experimentales. Un enfoque similar fue utilizado por Gaunand, 1986 para estimar el $k_L a$ en soluciones a distintas temperaturas, concentraciones de NaCl y HCl.

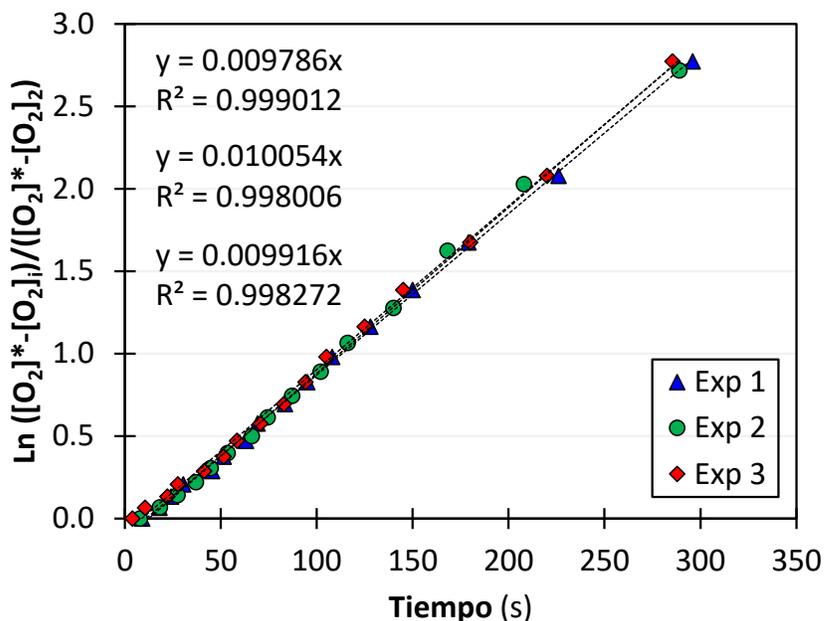


Figura 5.2. Resultados del método gráfico para determinar el $k_L a$.

Cabe mencionar que el coeficiente combinado de transferencia de masa gas-líquido ($k_L a$) es propio del sistema de oxidación utilizado, dado que depende de la geometría del reactor, del tipo de reactor, de la hidrodinámica del reactor, de las propiedades del fluido y de las condiciones de operación. En cambio, la solubilidad de oxígeno solo depende de las propiedades del fluido y de las condiciones de operación. Por ello, para un sistema de oxidación que opere a distintas condiciones que las de este estudio sería recomendable determinar estos parámetros nuevamente. Por ejemplo, Gaunand, 1986 reportó un $k_L a$ de 0.0118 s^{-1} y una solubilidad de $3.55 \cdot 10^{-4}$ mol/L para una solución de 4M NaCl+0.125M HCl a 20°C. Dada las diferencias en el sistema de oxidación utilizado y en la temperatura es esperable que los valores reportados por Gaunand, 1986 fuesen superiores a los encontrados en este estudio (0.00992 s^{-1} y $4.903 \cdot 10^{-5}$ mol/L).

5.1.3. Oxidación de Cu (I) y/o Fe (II).

Los experimentos de oxidación individual de Cu (I) y Fe (II) se estudiaron con la finalidad de comparar la cinética de oxidación de estas especies bajo las mismas condiciones experimentales. Los resultados de la oxidación individual de Cu (I) y Fe (II) por O₂ se muestran en la Figura 5.4, la cual incluye el perfil del potencial (Figura 5.3a) y de la concentración de las especies de Cu (I) y Fe (II) (Figura 5.3b).

En la Figura 5.3a se observa que la oxidación de Cu (I) por O₂ fue mucho más rápida que la oxidación de Fe (II). En 10h, el Cu (I) se oxidó casi por completo, mientras que el Fe (II) solo se oxidó aproximadamente un 10%. La rápida tasa de oxidación de Cu (I) representa una ventaja para los procesos de lixiviación de sulfuros con Cu (II), ya que ayudaría a mantener altos potenciales oxidativos en las soluciones con cloruro, mejorando así la eficiencia de lixiviación (Jaramillo y Vargas, 2020).

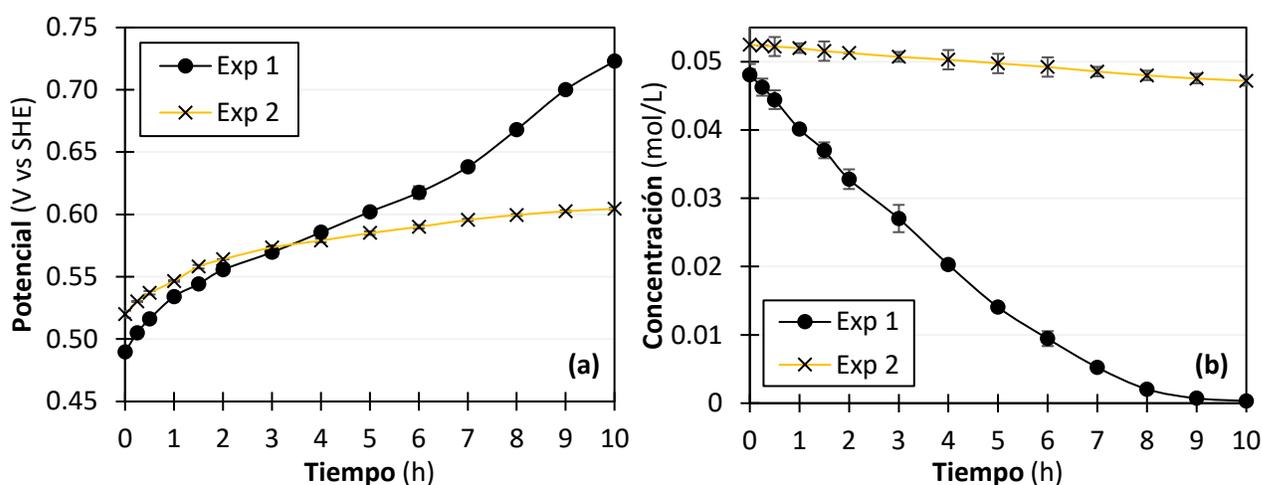


Figura 5.3. Oxidación de Cu (I) y Fe (II) por O₂ en 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración de Fe (II) y Cu (I) vs tiempo. Exp 1: 0.0481M Cu (I)₀; Exp 2: 0.0525M Fe (II)₀.

Adicionalmente, se realizaron experimentos de oxidación de soluciones con cloruro que contenían ambas especies reducidas al inicio del proceso de oxidación. En la Figura 5.4 se muestran los resultados de la oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de diferentes concentraciones de Cu (I), incluyendo la curva de la oxidación individual de Fe (II) como referencia (Exp 2). Por su parte, en la Tabla 5.4 se detallan las concentraciones iniciales de este set de experimentos.

Tabla 5.4. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.4.

Exp Fig. 5.4.	[Fe (II)] ₀ (mol/L)	[Cu (I)] ₀ (mol/L)
Exp 2	0.0525	-
Exp 3	0.0518	0.0092
Exp 4	0.0507	0.0508
Exp 5	0.0519	0.1009

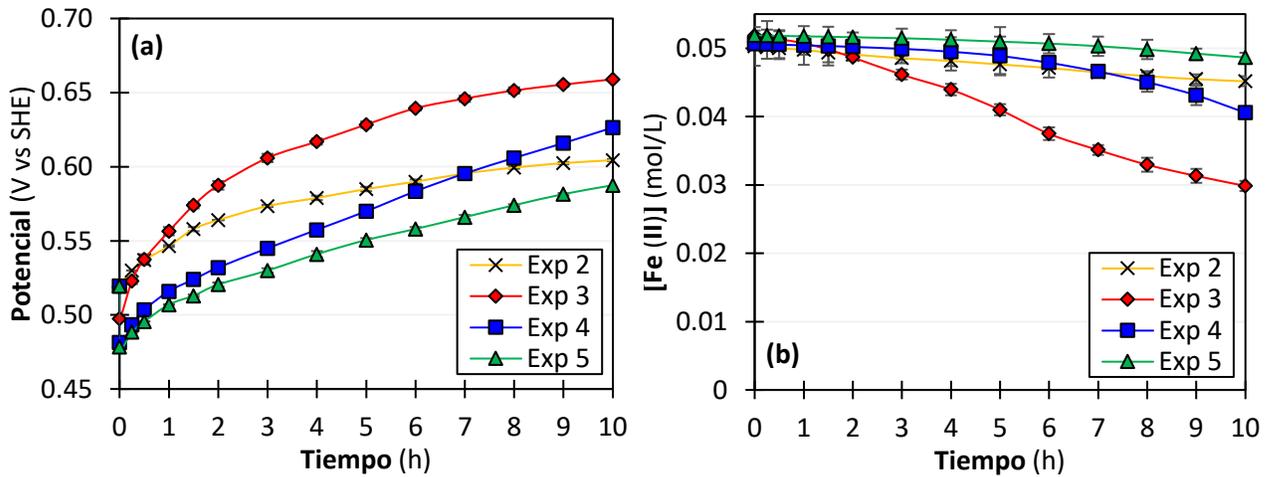


Figura 5.4. Oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de diferentes [Cu (I)] en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo.

Según los resultados de la Figura 5.4, la oxidación de Fe (II) se vio favorecida por la presencia de Cu (I), especialmente a bajas concentraciones de Cu (I). Esto podría deberse a que el Cu (I) posee una velocidad de oxidación mayor que la del Fe (II), por lo que las especies Cu (II) o intermedios de reacción formados a partir de la oxidación de Cu (I) podrían ser los principales responsables del aumento de la velocidad de oxidación del Fe (II), como se detallará más adelante.

Cabe mencionar, que en todos los experimentos de oxidación donde existía especies de Cu y Fe se determinó la concentración de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en el tiempo a partir de los resultados de la Tabla 5.1 (Cu o Fe_{Total}), Tabla 5.3 (potencial formal) y la evolución del potencial de cada caso, como se detalla en el ejemplo de cálculo del Anexo A.

5.1.4. Oxidación de Cu (I) en presencia de Cu (II).

La oxidación de Cu (I) en presencia de Cu (II) se estudió con la finalidad de establecer el efecto de la concentración de Cu (II) sobre la cinética de oxidación de Cu (I) por O₂, ya que, en un sistema de lixiviación, en donde existe presencia de minerales de cobre, el cobre disuelto como Cu (II) se acumula en la solución y puede afectar la cinética de oxidación del Cu (I) por O₂. Los resultados del perfil del potencial vs tiempo y de la concentración de Cu (I) vs tiempo de la oxidación de Cu (I) por O₂ a diferentes concentraciones de Cu (II) se muestran en la Figura 5.5, incluyendo la curva de la oxidación individual de Cu (I) por O₂ como referencia (Exp 1). Además, en la Tabla 5.5 se detallan las concentraciones iniciales de este set de experimentos.

Tabla 5.5. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.5.

Exp Fig. 5.5.	[Cu (I)] ₀ (mol/L)	[Cu (II)] ₀ (mol/L)
Exp 1	0.0481	-
Exp 6	0.0511	0.0124
Exp 7	0.0502	0.0519
Exp 8	0.0506	0.1054

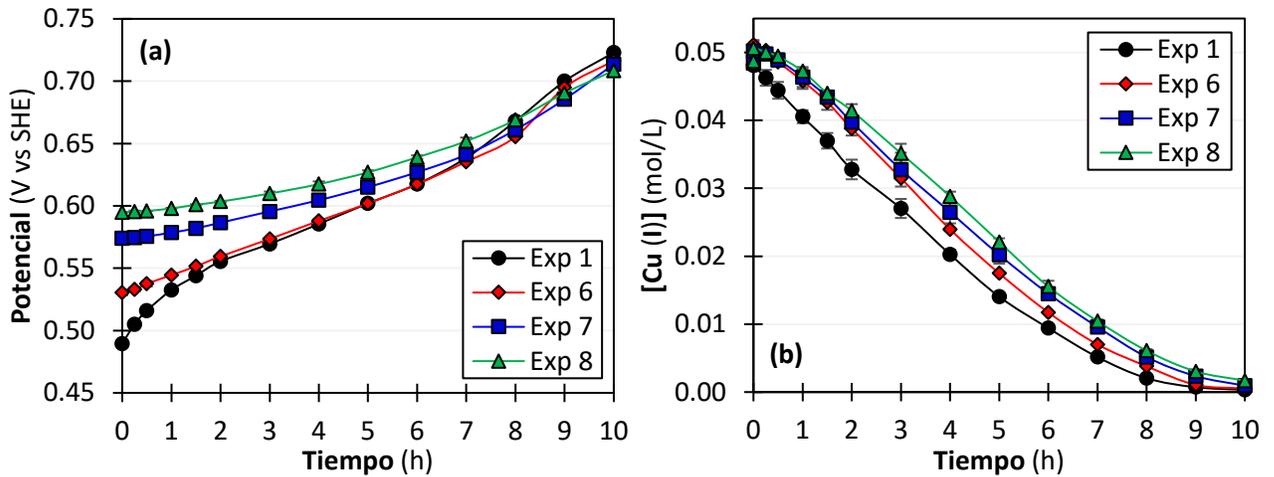


Figura 5.5. Oxidación de Cu (I) por O₂ en presencia de diferentes [Cu (II)] en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo.

En la Figura 5.5a se observa que a medida que se aumentó la concentración de Cu (II), el potencial inicial de la solución fue más alto, a diferencia del potencial final, el cual fue muy similar en todos los experimentos de oxidación. Esto muestra que la variación de potencial fue menor a lo largo del proceso de oxidación a medida que la concentración de Cu (II) fue incrementado en el sistema, lo que podría interpretarse como la existencia de un efecto negativo del Cu (II) sobre la oxidación de Cu (I) por O₂.

Por su parte, en la Figura 5.5b se puede observar que este efecto negativo fue poco significativo, dado que la pendiente de las curvas [Cu (I)] vs tiempo disminuyó levemente con el aumento de la concentración de Cu (II). El efecto negativo del Cu (II) sobre la oxidación de Cu (I) por O₂ también fue observado por Nicol, 1984. Sin embargo, este autor indicó que el efecto negativo de Cu (II) sería significativo solo a altas razones Cu (II)/Cu (I) (al menos $\gg 100$), mientras que a razones Cu (II)/Cu (I) bajas no sería perceptible. En este sentido, como en este estudio las razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas no superaron la razón 2/1 al inicio de la oxidación es esperable que el efecto negativo del Cu (II) sobre la oxidación de Cu (I) por O₂ no fuese significativo.

5.1.5. Oxidación de Fe (II) en presencia de especies de Cu y Fe.

La oxidación de Fe (II) en presencia de Cu y Fe se estudió con la finalidad de establecer el efecto de estas especies sobre la cinética de oxidación de Fe (II) por O₂. Generalmente, en un sistema de lixiviación las especies de Fe (II) que se disuelven, principalmente a partir de sulfuros de hierro, tienden a disminuir el poder oxidativo de las soluciones lo que podría perjudicar la eficiencia del proceso de lixiviación.

Los resultados del perfil del potencial vs tiempo y de la concentración de Fe (II) vs tiempo de la oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de varias concentraciones iniciales de especies Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) se muestran en la Figura 5.6 y 5.7. Estas figuras incluyen la curva de la

oxidación individual de Fe (II) como referencia (Exp 2). Por su parte las Tablas 5.6 y 5.7 muestran las concentraciones iniciales de cada uno de estos experimentos de oxidación.

Tabla 5.6. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.6.

Exp Fig. 5.6.	[Cu (I)] ₀ (mol/L)	[Cu (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (III)] ₀ (mol/L)
Exp 2	-	-	0.0525	-
Exp 9	0.0042	0.0061	0.0514	0.0030
Exp 10	0.0093	0.0411	0.0447	0.0083
Exp 11	0.0171	0.0863	0.0439	0.0093
Exp 12	0.0040	0.0464	0.0068	0.0034
Exp 13	0.0125	0.0408	0.0903	0.0124

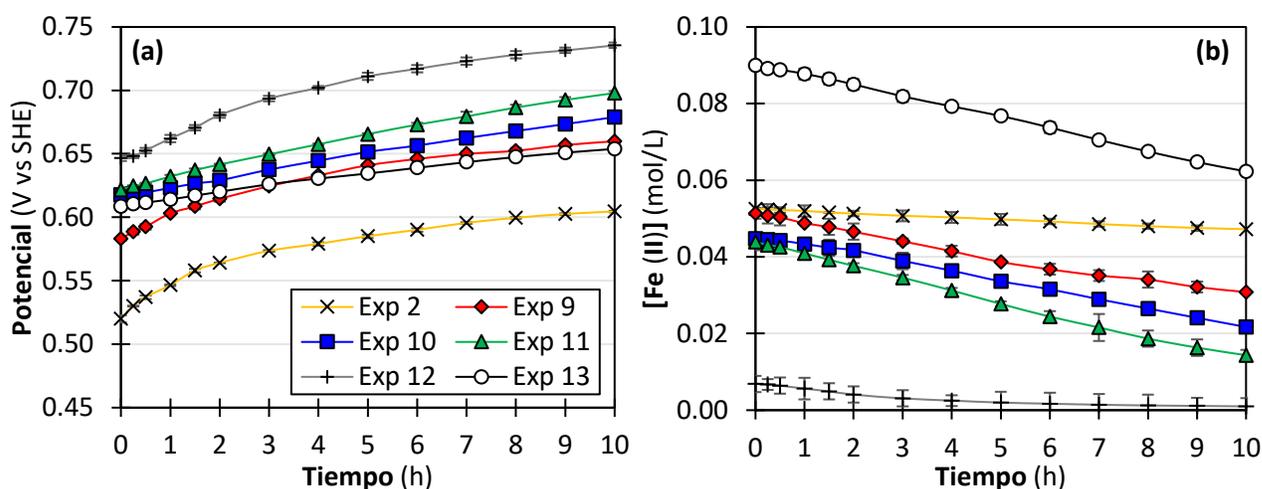


Figura 5.6. Oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo de soluciones producto de la mezcla de Fe (II) con Cu (II).

Los Exp. 9, 10 y 11 de la Figura 5.6 muestran el efecto la concentración de Cu (II) sobre la velocidad de oxidación de Fe (II) por O₂ cuando la concentración de Fe (II) se mantiene relativamente constante. Por su parte, los Exp. 10, 12 y 13 en esta misma figura muestran el comportamiento de la velocidad de oxidación de Fe (II) cuando la concentración inicial de Fe (II) aumenta manteniendo la concentración inicial de Cu (II) relativamente constante. Es evidente que la velocidad de oxidación individual del Fe (II) está muy por debajo de las oxidaciones en presencia de Cu (II). Según lo reportado por varios autores, este comportamiento se debe principalmente al rápido equilibrio que existe entre las especies Cu y Fe (Reacción 5.2) y a la rápida oxidación del Cu (I) por O₂ en soluciones de cloruro (Reacción 5.3) (Colborn y Nicol, 1973; Nicol; 2020; Miki y Nicol, 2008). Sin embargo, a altas concentraciones de Cu (II) se observa que el efecto catalítico de Cu (II) llega ser limitado. Este comportamiento también fue observado por Zhang et al. (2000), y podría deberse a que el Cu (II) compite con el Fe (II) para reaccionar con un intermedio altamente reactivo. En consecuencia, la velocidad de oxidación del Fe (II) por O₂ se ve afectada, como se detalla en la Sección 5.1.7 (Zhang et al., 2000).

Tabla 5.7. Concentraciones iniciales de los experimentos de la Figura 5.7.

Exp Fig. 5.7.	[Cu (I)] ₀ (mol/L)	[Cu (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (II)] ₀ (mol/L)	[Fe (III)] ₀ (mol/L)
Exp 2	-	-	0.0525	-
Exp 14	0.0377	0.0146	0.0098	0.0002
Exp 15	0.0084	0.0418	0.0426	0.0089
Exp 16	0.0018	0.0502	0.0470	0.0556
Exp 17	0.0001	0.0103	0.0088	0.0420
Exp 18	0.0000	0.0123	0.0093	0.0926

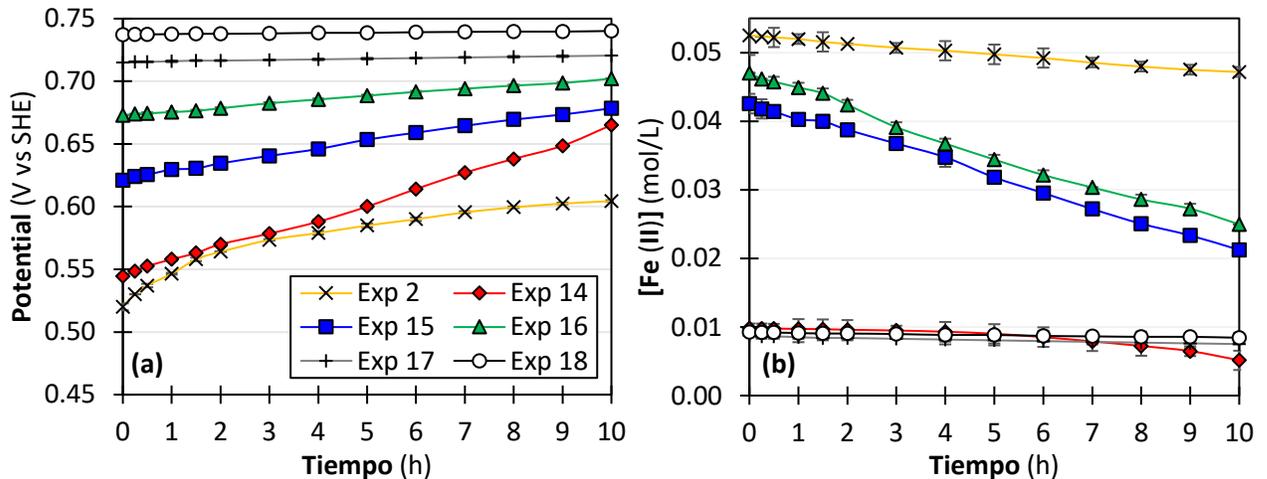
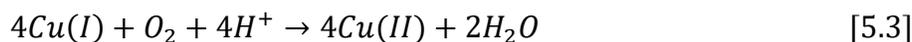
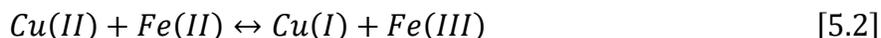
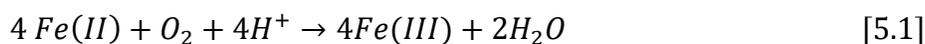


Figura 5.7. Oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe en soluciones 4 M NaCl + 0.1 M HCl a 75 °C. Resultados de (a) potencial y (b) concentración vs tiempo de soluciones producto de la mezcla de Fe (III) con Cu (I).

Por otro lado, la Figura 5.7 muestra los resultados de la oxidación del Fe (II) resultante de la mezcla de soluciones que contenían Fe (III) y Cu (I). Según estos resultados, la velocidad oxidación del Fe (II) se vio favorecida por la presencia de especies de Cu solo cuando el Fe (III) estaba presente en concentraciones bajas. En los casos donde hubo altas concentraciones de Fe (III), la presencia de especies de Cu no generó un efecto positivo significativo sobre la velocidad de oxidación del Fe (II) por O₂, es decir, el efecto inhibitor del Fe (III) generó a su vez limitaciones del efecto catalítico de Cu (II), por lo que la oxidación de Fe (II) por O₂ se tornó lenta. Este comportamiento podría deberse a que el equilibrio entre las especies Cu y Fe (Reacción 5.2) se está desplazando hacia la izquierda, por lo que se favorece la presencia de las especies Fe (II) y Cu (II) en la solución (Miki y Nicol, 2008).

5.1.6. Evaluación del mecanismo y modelo cinético aceptados.

En medio cloruro, la presencia de especies de Cu aumenta significativamente la tasa de oxidación de Fe (II) por O₂. El mecanismo aceptado para este complejo sistema de oxidación está compuesto esencialmente por la Reacción 5.1, 5.2 y 5.3 (Miki y Nicol, 2008; Nicol, 2020).



Como la Reacción 5.3 es rápida, una fracción importante del Fe (II) es oxidada por iones Cu (II) formados por la rápida oxidación de especies de Cu (I). Según el mecanismo anterior, Nicol (2020) propuso la siguiente ecuación cinética:

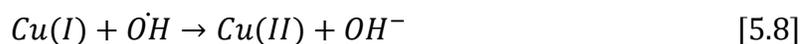
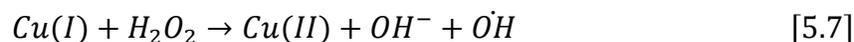
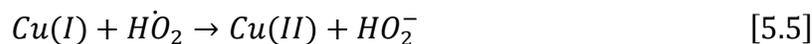
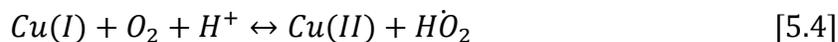
$$-\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_2 k_3 [Fe(II)][Cu(II)][O_2]}{k_{-2}[Fe(III)] + k_3[O_2]} \quad (5.1)$$

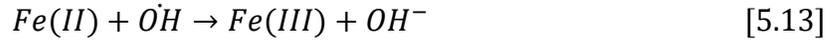
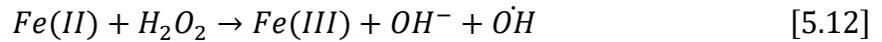
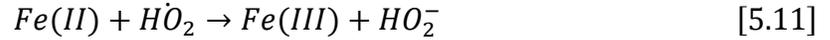
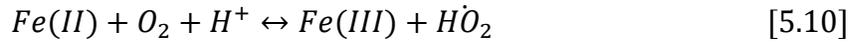
Esta ecuación permite determinar la cinética de Fe (II) a través de una relación estequiométrica con la Reacción 5.1. Asimismo, la Ecuación 5.1 considera el efecto negativo de la alta concentración de Fe (III) relacionada con la Reacción 5.2 inversa. Sin embargo, la cinética de Cu (I) no se puede describir directamente, dado que la Ecuación 5.1 se derivó considerando al Cu (I) como una especie en estado estacionario (Nicol, 2020). Por lo tanto, esta ecuación no puede responder al efecto de la concentración de Cu (I) en la oxidación del Fe (II) por O₂, que se observó en la Figura 5.4. Además, a altas concentraciones de Cu (II), la Ecuación 5.1 no describe limitaciones del efecto catalítico de Cu (II), como se detecta en la Figura 5.6.

Por lo tanto, esto evidencia que es necesario complementar el mecanismo anterior para describir de mejor manera las diferentes condiciones experimentales en términos de la concentración de Cu (I), Cu (II), Fe (II), y Fe (III). En este contexto, evitar supuestos sería una estrategia más adecuada para predecir el comportamiento de todas las especies presentes en el sistema. Además, es importante proponer un mecanismo y modelo cinético que describa todos los comportamientos observados en los experimentos de oxidación.

5.1.7. Mecanismo propuesto.

Para proponer un nuevo mecanismo, en una primera etapa se analizó todos los pasos de reacción del mecanismo de oxidación de Cu (I) por O₂ y el mecanismo de Fe (II) por O₂ desde un punto de vista termodinámico. En el caso de Cu (I), el mecanismo de oxidación podría estar compuesto por las reacciones elementales que se detallan en la Reacción 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9; mientras que para el Fe (II), el mecanismo de oxidación podría estar compuesto por la Reacción 5.10, 5.11, 5.6, 5.12, 5.13 y 5.9.





Para el análisis termodinámico se elaboró la escala de potenciales de la Figura 5.8 a partir de los datos termodinámicos publicados por Akilan y Nicol, 2016 para una solución 4M NaCl, pH 1 y 25°C. Esta figura incluye todas las semirreacciones involucradas en el mecanismo de oxidación de Cu (I) y Fe (II) por O₂. Según esta figura, todas las semirreacciones involucradas en la oxidación de Cu (I) podrían ocurrir de manera espontánea, sin embargo, para el caso de la oxidación del Fe (II), el paso del primer electrón tiene limitaciones termodinámicas. En otras palabras, la Reacción 5.10 no podría ocurrir de manera espontánea. Esto podría ser la razón principal de la lenta tasa de oxidación de Fe (II) en comparación con la tasa de oxidación Cu (I) (Akilan and Nicol, 2016).

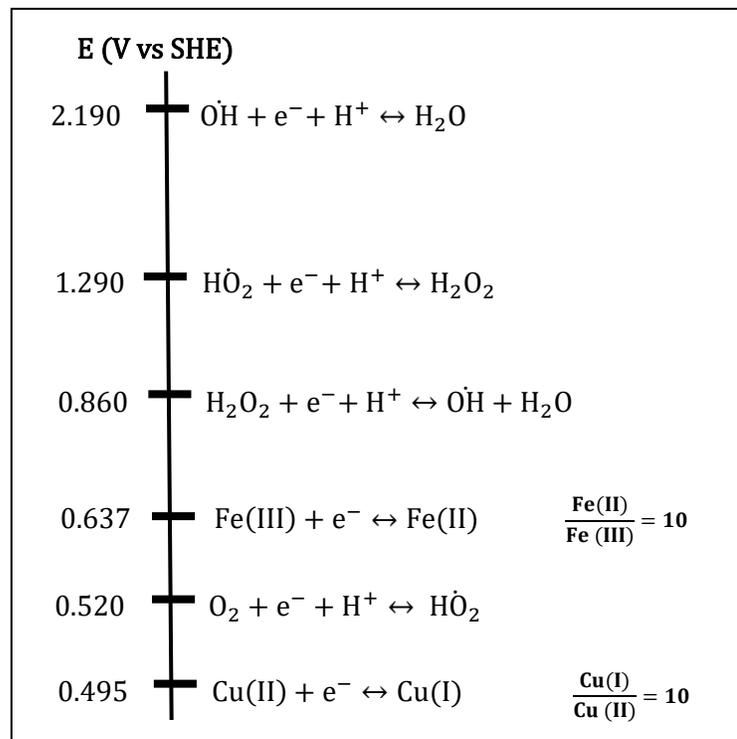
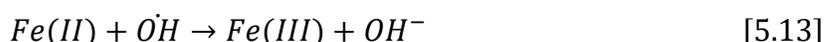
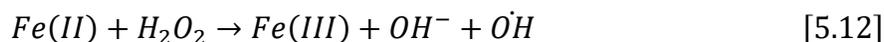
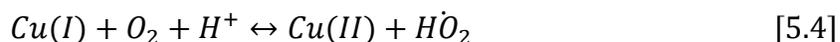
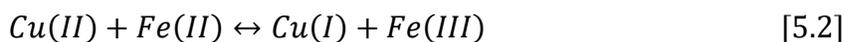


Figura 5.8. Escala de potenciales de las semirreacciones involucradas en la oxidación de Cu (I) o Fe (II) por O₂ en soluciones 4M NaCl, pH 1 y 25°C.

Por lo tanto, la Reacción 5.10 no debería ser considerada para proponer un nuevo mecanismo de oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu. Como alternativa, debido a que la oxidación del Cu (I) por el oxígeno es muy eficiente (Ver Figura 5.3), la Reacción 5.4 podría ser la responsable de la transferencia del primer electrón al oxígeno en lugar de la Reacción 5.10.

Como segunda etapa, se propuso un mecanismo de reacción para la oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu como se detalla en la Reacción 5.2, 5.4, 5.11, 5.6, 5.12, 5.13 y 5.9. Este mecanismo fue propuesto considerando la teoría de transferencia de electrones y la escala de potencial de la Figura 5.8. Por lo que, el mecanismo está compuesto reacciones sucesivas de transferencia de un solo electrón, donde las reacciones elementales no tendrían limitaciones termodinámicas.



En este mecanismo, la Reacción 5.2 inicia la acción catalítica a la oxidación de Fe (II). Luego, las especies de Cu (I) resultantes pueden reaccionar fácilmente con O₂ (Reacción 5.4) o reaccionar con las especies de Fe (III) mediante la inversa de la Reacción 5.2. En el paso siguiente, el H \dot{O}_2 resultante puede reaccionar con éxito con Fe (II) (Reacción 5.11) o desaparecer a través de la inversa de la Reacción 5.4. La ruta para la reducción de oxígeno por Fe (II) se completa de acuerdo con la Reacción 5.11, 5.6, 5.12, 5.13 y 5.9, mientras que la reducción de oxígeno por Cu (I) ocurre a través de la Reacción 5.4 a 5.9.

Por lo tanto, la acción catalítica de las especies de cobre en la oxidación de Fe (II) por O₂ podría llevarse a cabo mediante dos rutas. Una ruta está representada por la Reacción 5.2, donde las especies de Cu (II) reaccionan continuamente con Fe (II) para mantener el equilibrio. La otra ruta está relacionada con la generación de H \dot{O}_2 o H₂O₂ por oxidación de Cu (I), debido a que el Cu (I) reacciona de manera más fácil con el O₂ que el Fe (II). De hecho, según Akilan y Nicol, 2016, el Fe (II) tiene una tasa de oxidación más rápida con H₂O₂ que con O₂.

Por su parte, la oxidación de Cu (I) por O₂ en este sistema se llevaría a cabo a través de un mecanismo que incluya la Reacción 5.2 que representa el equilibrio entre las especies de Cu y Fe, así como, la Reacción 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9 que describen la oxidación del Cu (I) por O₂. De igual manera, en este mecanismo propuesto cada una de las reacciones anteriores no presentan limitaciones termodinámicas y se transfiere un electrón en cada paso de reacción.

Finalmente, como tercera etapa, se examinó las reacciones involucradas en el mecanismo propuesto con los diferentes comportamientos detectados en las oxidaciones experimentales. El mecanismo propuesto para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe tiene en cuenta: (1) el efecto de inhibición de las especies de Fe (III) a medida que aumenta el Fe (III) (Reacción 5.2 inversa); (2) la saturación del efecto catalítico de Cu (II) a medida que aumenta Cu

(II) (Reacción 5.4 inversa); y (3) la acción catalítica indirecta del Cu (I), que funciona como fuente generadora de $\text{H}\ddot{\text{O}}_2$ o H_2O_2 . Todos estos efectos se observaron en las oxidaciones experimentales, por lo que este mecanismo propuesto representa muy bien las variaciones en términos de concentraciones de Cu o Fe. La Figura 5.9 resume la interacción entre las especies de Cu y Fe en medio cloruro de un proceso de oxidación. En este patrón de transferencia de electrones, el oxígeno disuelto es el aceptor final de electrones.

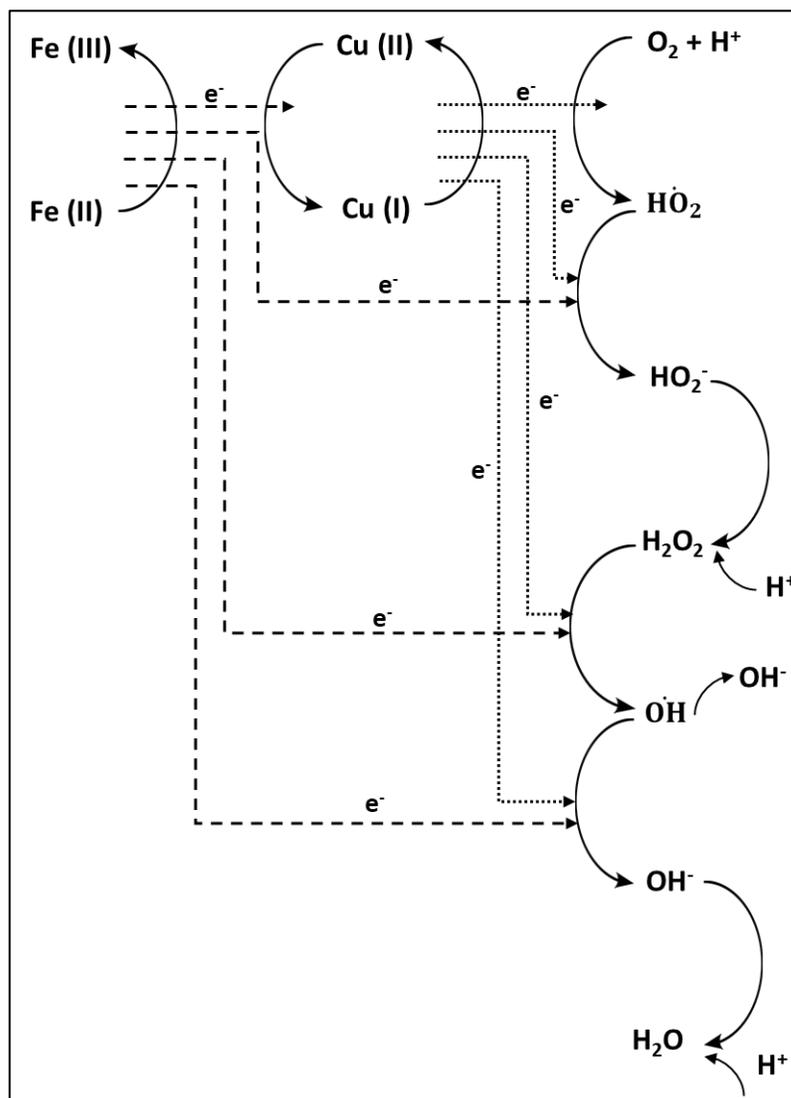


Figura 5.9. Patrón de transferencia de electrones de la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O_2 en presencia de especies de Cu y Fe.

5.1.8. Cinética del mecanismo propuesto.

Para describir la cinética del mecanismo propuesto para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O_2 en presencia de especies de Cu y Fe fue necesario realizar un balance de las velocidades de todas las especies que estarían presentes en el sistema, es decir, Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O_2 , HO_2^- , H_2O_2 , $\text{OH}\cdot$ y H^+ . Por lo tanto, la ecuación cinética de cada especie estuvo compuesta por la ley de

velocidad de todas las reacciones elementales en las que participó dicha especie según el mecanismo propuesto. Las ecuaciones cinéticas resultantes para cada especie se describen de la Ecuación 5.2 a 5.10. Nótese que los subíndices de las constantes cinéticas hacen referencia a la numeración de la reacción correspondiente.

$$\begin{aligned} \frac{d[Fe(II)]}{dt} = & -k_2[Fe(II)][Cu(II)] + k_{-2}[Fe(III)][Cu(I)] - \frac{k_4k_{11}[Fe(II)][Cu(I)][O_2][H^+]}{k_8[Cu(I)] + k_{13}[Fe(II)]} \\ & - k_{12}[Fe(II)][H_2O_2] - \frac{k_{13}[Fe(II)][H_2O_2](k_7[Cu(I)] + k_{12}[Fe(II)])}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} \end{aligned} \quad (5.2)$$

$$\frac{d[Fe(III)]}{dt} = -\frac{d[Fe(II)]}{dt} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Cu(I)]}{dt} = & k_2[Fe(II)][Cu(II)] - k_{-2}[Fe(III)][Cu(I)] - k_4[Cu(I)][O_2][H^+] \\ & + \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} - \frac{k_4k_5[Cu(I)]^2[O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} \\ & - k_7[Cu(I)][H_2O_2] - \frac{k_8[Cu(I)][H_2O_2](k_7[Cu(I)] + k_{12}[Fe(II)])}{k_8[Cu(I)] + k_{13}[Fe(II)]} \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\frac{d[Cu(II)]}{dt} = -\frac{d[Cu(I)]}{dt} \quad (5.5)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_L a([O_2]^* - [O_2]) - k_4[Cu(I)][O_2][H^+] + \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[HO_2^-]}{dt} = & k_{-6}[H_2O_2] - k_6[HO_2^-][H^+] + \frac{k_4k_5[Cu(I)]^2[O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} \\ & + \frac{k_4k_{11}[Fe(II)][Cu(I)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_6[HO_2^-][H^+] - k_{-6}[H_2O_2] - k_7[Cu(I)][H_2O_2] - k_{12}[Fe(II)][H_2O_2] \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH^-]}{dt} = & k_7[Cu(I)][H_2O_2] + \frac{k_8[Cu(I)][H_2O_2](k_7[Cu(I)] + k_{12}[Fe(II)])}{k_8[Cu(I)] + k_{13}[Fe(II)]} \\ & + k_{12}[Fe(II)][H_2O_2] + \frac{k_{13}[Fe(II)][H_2O_2](k_7[Cu(I)] + k_{12}[Fe(II)])}{k_8[Cu(I)] + k_{13}[Fe(II)]} \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H^+]}{dt} = & -k_4[Cu(I)][O_2][H^+] + \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)] + k_{11}[Fe(II)]} - k_6[HO_2^-][H^+] \\ & + k_{-6}[H_2O_2] = -\frac{d[Cu(I)]}{dt} \end{aligned} \quad (5.10)$$

En el caso del Fe (II), el primer y segundo término de la Ecuación 5.2 corresponden al aporte cinético de la Reacción 5.2, debido a que esta es una reacción reversible. Mientras que, el tercer, cuarto y quinto término describen la cinética de la Reacción 5.11, 5.12 y 5.13, respectivamente. Asimismo, la cinética del Cu (I), que consideró las Reacciones 5.2, 5.4, 5.5, 5.7 y 5.8, fue descrita por la Ecuación 4. En este sistema de oxidación, dado que el producto de la oxidación del Fe (II) o el Cu (I) es el Fe (III) o el Cu (II), la ecuación cinética del Fe (III) (Ecuación 5.3) y del Cu (II) (Ecuación 5.4) corresponde a la cinética del Fe (II) y Cu (I) con signo negativo, respectivamente.

Para el caso del oxígeno, la ecuación cinética considera un término que describe la velocidad de transferencia del oxígeno al medio cloruro utilizado (4M NaCl +0.1M HCl) a 75°C (Ecuación 5.6). Es importante señalar que el comportamiento cinético del H₂O₂ se puede describir con mayor precisión en este sistema, debido a que considera la generación asociada al oxígeno disuelto y el consumo de especies Fe (II) y Cu (I) (Ecuación 5.8).

Con respecto a los protones (H⁺) presentes en el sistema, estos se pueden modelar considerando el balance de velocidades o considerando la estequiometría de la Reacción 5.3, dado que por cada mol de Cu (I) oxidado se consume un mol de H⁺ (Ecuación 5.10). Finalmente, la cinética de HO₂⁻ (Ecuación 5.7) y OH⁻ (Ecuación 5.9) fue necesaria para modelar debido a que su cinética está interconectada con la cinética de H₂O₂ y H⁺, respectivamente.

En resumen, el sistema de ecuaciones anteriores permitiría predecir el comportamiento de la concentración en el tiempo de cada una de las especies presentes (Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻ y H⁺) en un proceso de oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe.

5.1.9. Determinación de las constantes cinéticas del mecanismo propuesto.

Las constantes cinéticas asociadas al mecanismo propuesto para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe se determinaron a través del ajuste de datos y la optimización de parámetros utilizando Matlab como herramienta de cálculo. En este sentido, el software matemático se codificó para que identifique y entregue valores óptimos de constantes que permitan minimizar el error cuadrático medio entre los datos experimentales y los datos modelados con el sistema de ecuaciones propuesto. Para este propósito, las mediciones del potencial formal del par Cu (II)/Cu (I) y Fe (III)/ Fe (II), los experimentos de oxidación de Cu (I) y los experimentos de oxidación de las especies de Cu y Fe fueron utilizados como base en el ajuste.

El proceso de determinación de constantes cinéticas estuvo compuesto de dos etapas de ajustes y una tercera etapa de validación, como se detalla en las siguientes secciones.

5.1.9.1. Primera Etapa de Ajuste.

En la primera etapa se determinó las constantes cinéticas asociadas a la oxidación individual de Cu (I) por O₂. Por lo que, como primer paso fue necesario establecer el sistema de ecuaciones cinéticas que describía el mecanismo propuesto por Nicol, 1984 (Reacción 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9), como se describe a continuación:

$$\frac{d[Cu(I)]}{dt} = -k_4[Cu(I)][O_2][H^+] - 2k_7[Cu(I)][H_2O_2] - \frac{k_4k_5[Cu(I)]^2[O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)]} - \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)]} \quad (5.11)$$

$$\frac{d[Cu(II)]}{dt} = -\frac{d[Cu(I)]}{dt} \quad (5.12)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_L a ([O_{2,sat}] - [O_2]) - k_4[Cu(I)][O_2][H^+] + \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)]} \quad (5.13)$$

$$\frac{d[HO_2^-]}{dt} = k_{-6}[H_2O_2] - k_6[HO_2^-][H^+] + \frac{k_4k_5[Cu(I)]^2[O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)]} \quad (5.14)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_6[HO_2^-][H^+] - k_{-6}[H_2O_2] - k_7[Cu(I)][H_2O_2] \quad (5.15)$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = 2k_7[Cu(I)][H_2O_2] \quad (5.16)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = k_{-6}[H_2O_2] - k_6[HO_2^-][H^+] + \frac{k_4k_{-4}[Cu(I)][Cu(II)][O_2][H^+]}{k_5[Cu(I)] + k_{-4}[Cu(II)]} - k_4[Cu(I)][O_2][H^+] \quad (5.17)$$

El sistema de ecuaciones cinéticas anteriores es análogo a la Ecuación 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10, sin embargo, en este caso los modelos no incluyen ninguna especie de Fe, dado que estas no se encontraban presentes en este sistema de oxidación. Lo que permitió determinar de manera aislada las constantes cinéticas asociadas solo al proceso de oxidación de Cu (I) por O₂.

Con este sistema de ecuaciones se logró establecer el valor de las constantes k₄, k₋₄/k₅ y k₇, a partir de un ajuste con los experimentos de oxidación de Cu (I) por O₂ en presencia de Cu (II) (Grupo 1: Exp 1, 6, 7 y 8). En la Figura 5.10 se muestra los resultados de este ajuste y se observa que existió una alta correlación entre los datos experimentales (marcadores) y calculados (líneas).

El mejor ajuste se logró con k₄: 57.527 M⁻²s⁻¹, k₋₄/k₅: 4.228 · (10)⁻² y k₇: 1.427 · (10)⁵ M⁻¹ · s⁻¹. Es aparente que el mecanismo propuesto por Nicol, 1984 describe bastante bien el proceso de oxidación de Cu (I) por O₂ en medio cloruro ácido. Ahora bien, las constantes obtenidas en este estudio fueron mayores al k₄: 6.7 M⁻² s⁻¹ reportado por Nicol 1984 y al k₇: 135 M⁻¹ s⁻¹ reportado por Akilan y Nicol, 2016 a 4M NaCl+0.1M HCl y a 25°C. Sin embargo, dadas las diferencias de temperatura son esperables estos resultados.

Las constantes k₆ y k₋₆ también se establecieron a partir de este ajuste de datos. Posterior a la optimización, los valores que se obtuvieron para k₆ y k₋₆ fueron 1.073 · (10)¹³ y 1.923 · (10)², respectivamente. Por consiguiente, la constante de equilibrio de la Reacción 5.6 (K₆) tendría una

magnitud de $1.792 \cdot (10)^{-11}$. Este valor es similar al reportado en estudios previos a 75°C (K_6 : $1.352 \cdot (10)^{-11}$), lo que muestra que el ajuste realizado fue apropiado (Bouo et al., 2011; Pastina y LaVerne, 2001).

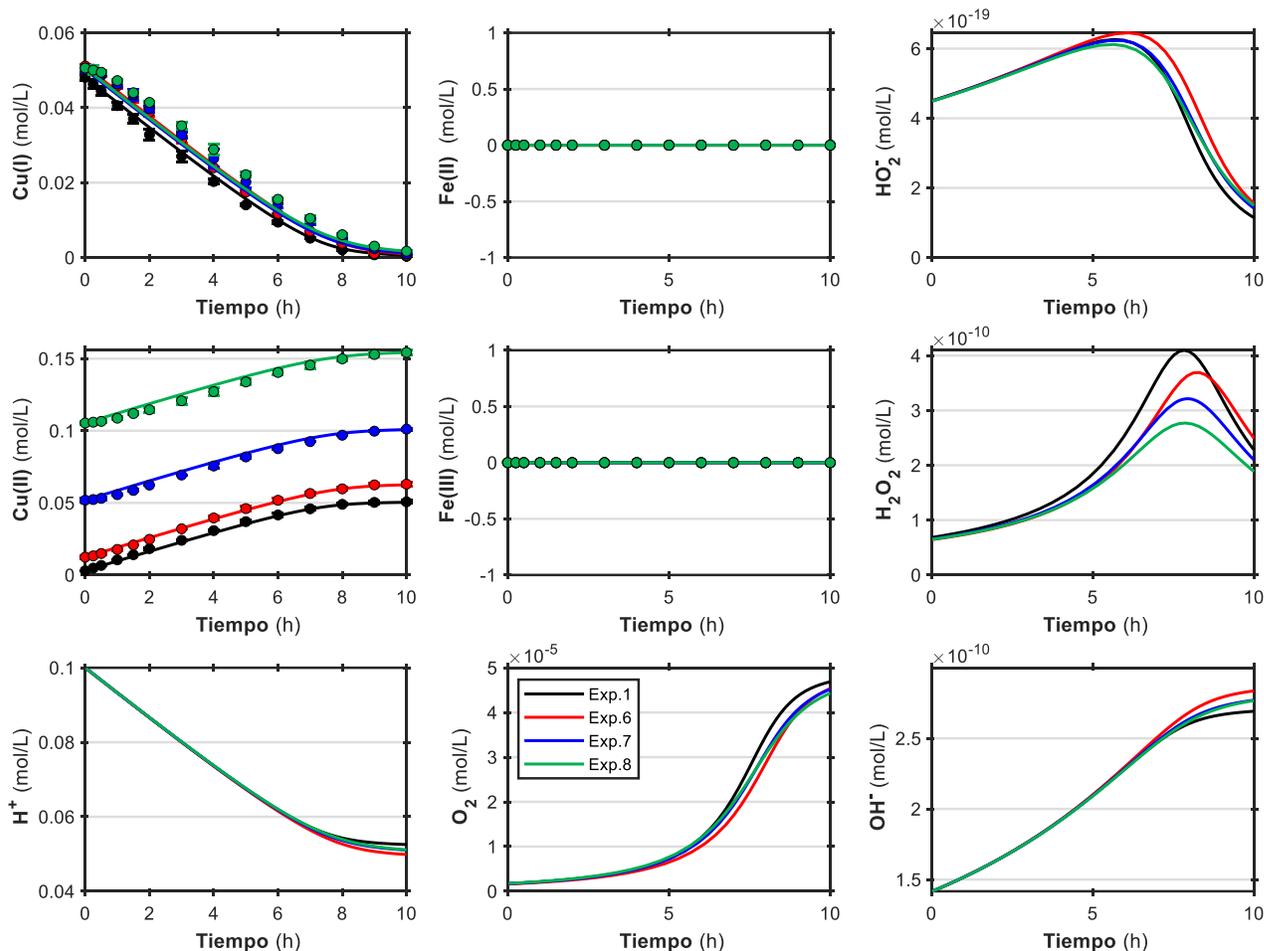


Figura 5.10. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación de Cu (I) por O_2 (Grupo 1).

5.1.9.2. Segunda Etapa de Ajuste.

En la segunda etapa de ajuste se utilizó los experimentos de oxidación de las especies de Cu y Fe para determinar las constantes cinéticas faltantes, es decir, k_2 , k_{-2} , k_{-4}/k_{11} , k_{13}/k_8 y k_{12} . Para ello, se realizó un ajuste por bloques utilizando tres grupos de experimentos que representan condiciones límite específicas. El Grupo 2 (Exp 10, 11, 14 y 15) representa condiciones en las cuales al inicio del proceso de oxidación la $[\text{Fe}(\text{II})] \gg [\text{Fe}(\text{III})]$ y la razón $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I}) \gg 1$. Por su parte, el Grupo 3 (Exp 16, 17 y 18) representa condiciones iniciales donde $[\text{Fe}(\text{II})] \ll [\text{Fe}(\text{III})]$ y la razón $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I}) \gg 1$, En cambio, las condiciones límite que representa el Grupo 4 (Exp 3, 4 y 5) son $[\text{Fe}(\text{II})] \gg [\text{Fe}(\text{III})]$ y la razón $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I}) \ll 1$. Estas condiciones límite se establecieron con la finalidad de abarcar una amplia gama de posibles escenarios que podrían ocurrir en un proceso de oxidación con presencia de especies de Cu y Fe.

Una vez definidos los grupos, para hallar las constantes cinéticas faltantes se realizó un ajuste y optimización de parámetros de manera secuencial. Para ello, los experimentos del Grupo 2 se utilizaron para optimizar las constantes k_2 y k_{-2} , dado que bajo estas condiciones el equilibrio de la Reacción 5.2 predomina en el proceso. Por su parte, los experimentos del Grupo 3 permitieron encontrar y optimizar la razón k_{-4}/k_{11} , debido a que estas condiciones límite el equilibrio de la Reacción 5.2 pasa a segundo plano y la cinética de oxidación de Fe (II) dependería de si el HO_2 resultante de la Reacción 5.4 reacciona con éxito con Fe (II), acorde a la Reacción 5.11. Finalmente, los experimentos del Grupo 4 se utilizaron para determinar la razón k_{13}/k_8 y k_{12} , ya que en estas condiciones la oxidación Fe (II) se llevaría a cabo por intermedios de reacción como el H_2O_2 .

Los resultados del ajuste del Grupo 2, 3 y 4 se muestran en la Figura 5.11, 5.12 y 5.13, respectivamente. En estas figuras se observa que existió una alta correlación entre los datos experimentales (marcadores) y modelados (líneas) con el sistema de ecuaciones propuestas (Ecuación 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10). El mejor ajuste se logró con $k_2: 2.778 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-2}: 6.595 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{-4}/k_{11}: 0.824$, $k_{13}/k_8: 7.530 \cdot 10^{-2}$ y $k_{12}: 1.218 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

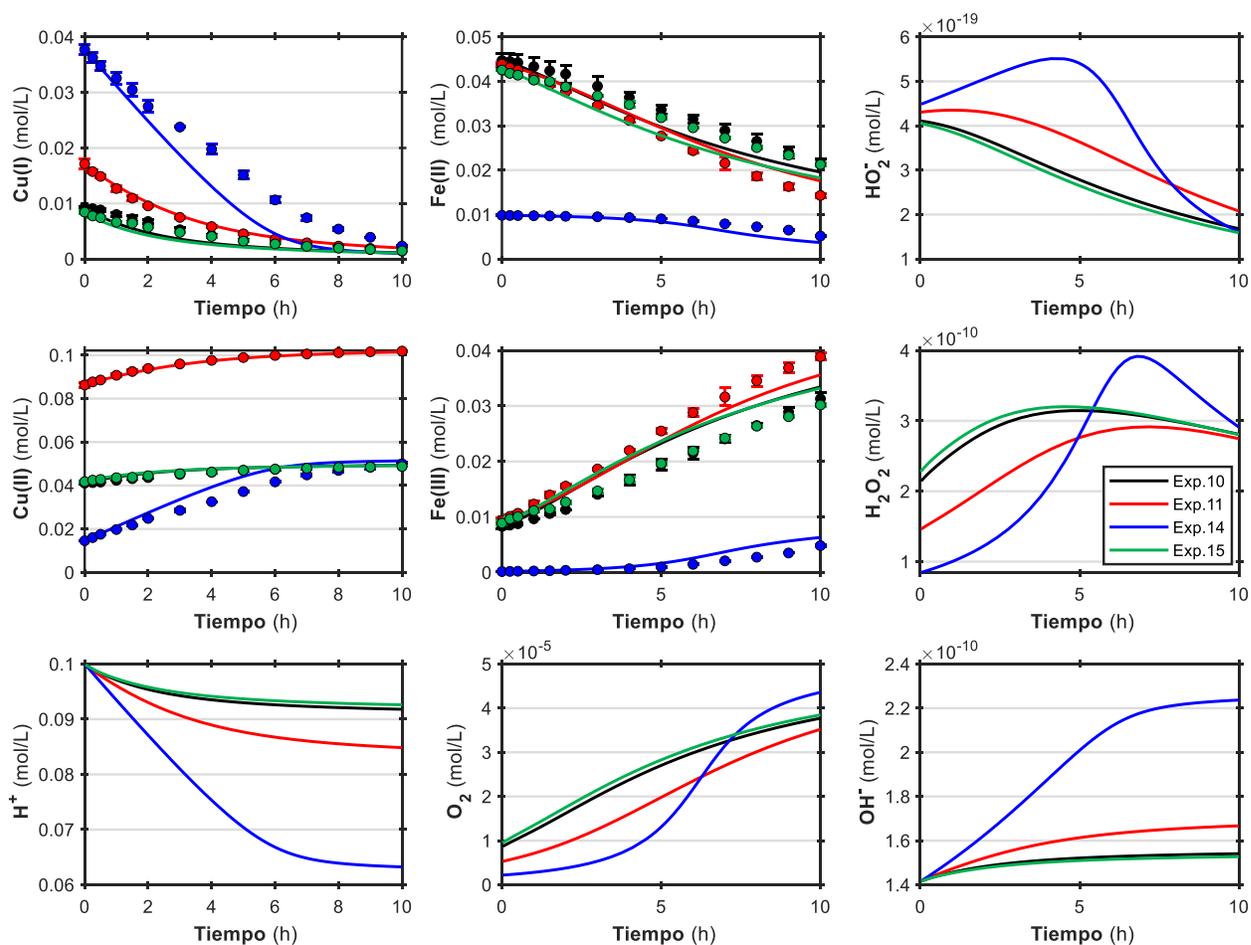


Figura 5.11. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 2.

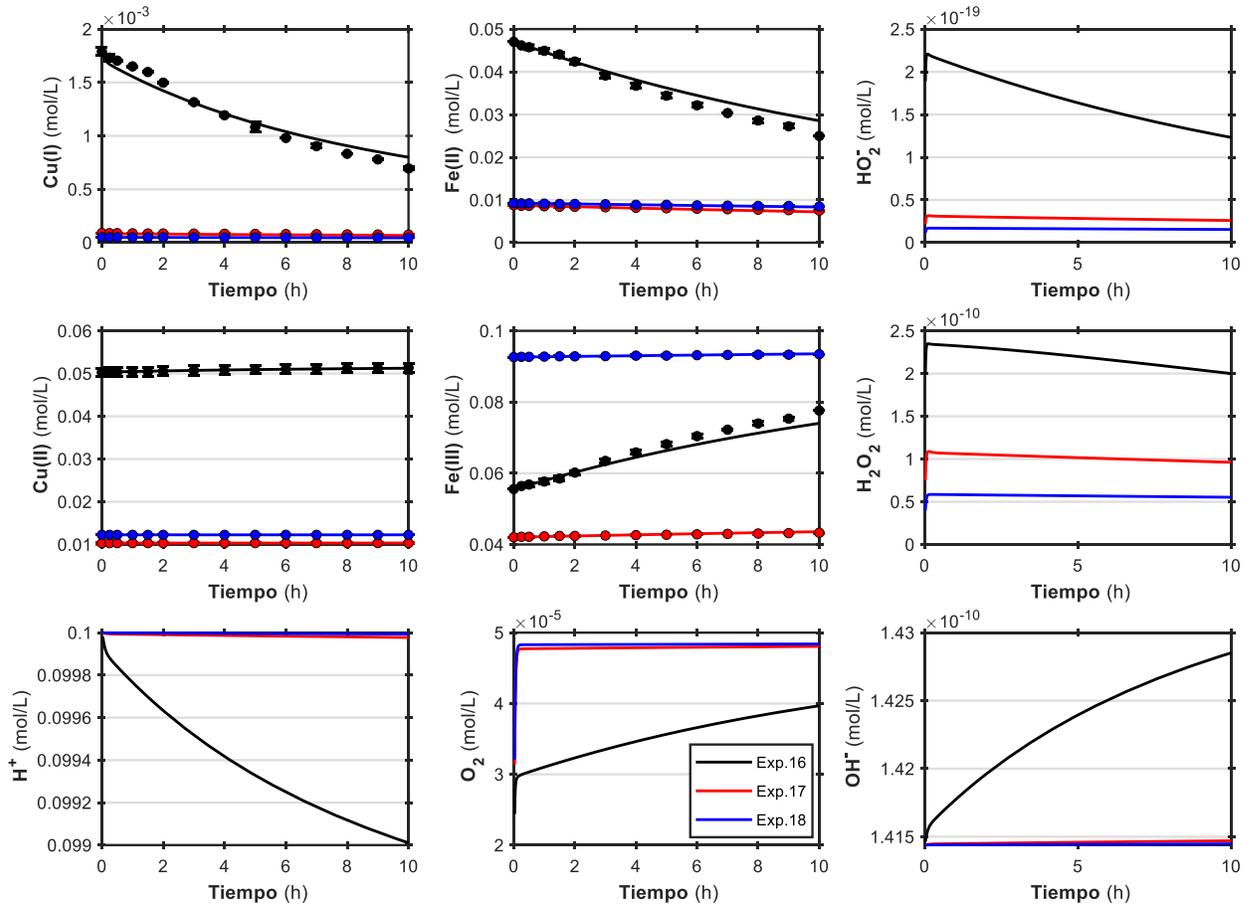


Figura 5.12. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 3.

Cabe mencionar que para establecer k_2 y k_{-2} , se utilizó como restricción que la razón entre estas debía ser igual a la constante de equilibrio de la Reacción 5.2 (K_2), la cual fue determinada experimentalmente a partir de las mediciones de los potenciales formales del par Cu (II)/Cu (I) ($E_{Cu}^{0'}$: 0.573 V vs SHE) y del par Fe (III)/Fe (II) ($E_{Fe}^{0'}$: 0.668 V vs SHE). El cálculo de esta constante de equilibrio se realizó como se detalla en las siguientes ecuaciones:

$$E_{Cu}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu (II)]}{[Cu (I)]} = E_{Fe}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe (III)]}{[Fe (II)]} \quad (5.18)$$

$$E_{Cu}^{0'} - E_{Fe}^{0'} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu (I)][Fe (III)]}{[Cu (II)][Fe (II)]} \quad (5.19)$$

$$E_{Cu}^{0'} - E_{Fe}^{0'} = \frac{RT}{nF} \ln K_2 \quad (5.20)$$

El valor de la constante de equilibrio (K_2), determinada experimentalmente, fue $4.212 \cdot 10^{-2}$. Esto implicaría que la Reacción 5.2 se encuentra desplazada hacia la izquierda. Ort et al. (1989) demostraron que el valor de K_2 disminuye a medida que aumenta la concentración de cloruro. Por esta razón, en este caso el valor de K_2 fue menor que la constante de equilibrio reportada por Orth et al., 1989 en HCl 1M ($2.2(10)^4$). Asimismo, los valores obtenidos de k_2 y k_{-2} en el ajuste

muestran que la reacción inversa de la Reacción 5.2 es más favorable. Esto podría estar asociado a que a medida que la concentración de cloruro incrementa, los productos llegan a ser más estables que los reactivos, especialmente las especies de Cu (I) (Orth et al., 1989; Nicol, 2020).

Comparando la relación k_{-4}/k_{11} (0.824) con la relación obtenida para la oxidación de Cu (I) k_{-4}/k_5 ($4.228 \cdot 10^{-2}$), se puede observar que $k_{11} < k_5$, es decir, la oxidación de Fe (II) por HO_2 sería más lenta que la oxidación del Cu (I) por el mismo radical. Por su parte, el valor obtenido de k_{13}/k_8 ($7.530 \cdot 10^{-2}$) muestra que, de igual manera, la cinética de oxidación Fe (II) por OH sería más lenta que la oxidación de Cu (I). En el caso del H_2O_2 , dado que k_7 ($1.427 \cdot 10^5 M^{-1} \cdot s^{-1}$) es un orden de magnitud mayor que k_{12} ($1.218 \cdot 10^4 M^{-1} \cdot s^{-1}$), lo que también implicaría que la oxidación de Fe (II) con H_2O_2 es más lenta que con Cu (I). Akilan y Nicol, 2016 reportaron una constante de velocidad para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por H_2O_2 en 4M NaCl + 0.1M HCl a 25 °C de $120 M^{-1} \cdot s^{-1}$ y $135 M^{-1} \cdot s^{-1}$, respectivamente. Considerando las diferencias de temperatura, es acorde que el valor de k_{12} y k_7 obtenidos en este estudio fuesen mayores.

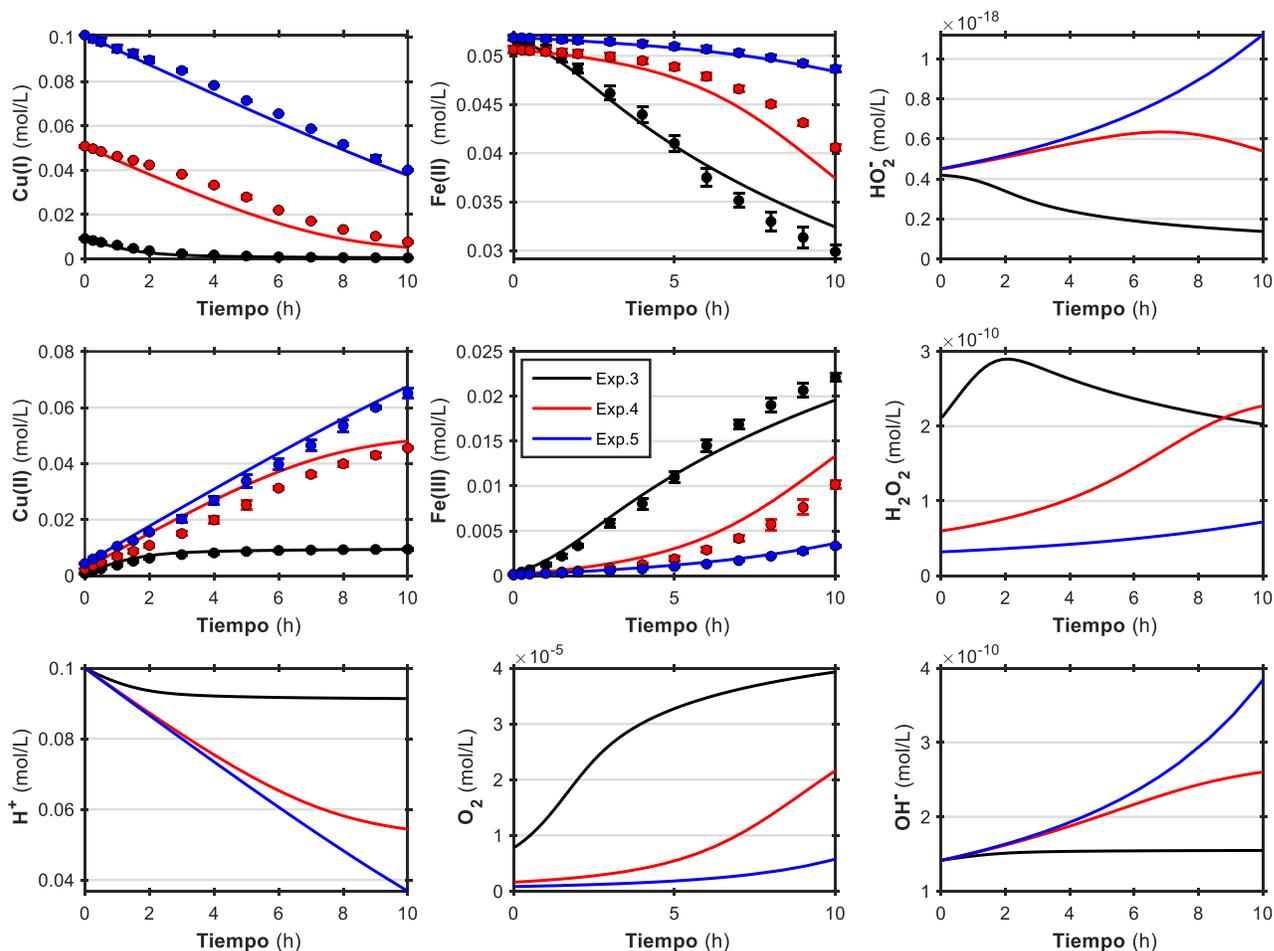


Figura 5.13. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación del Grupo 4.

Finalmente, a modo de resumen, en la Tabla 5.8 se detallan todas las constantes cinéticas establecidas a través del ajuste de datos y la optimización de parámetros realizada en Matlab. Con este conjunto de constantes se logró minimizar el error entre los datos experimentales y los

modelados de este complejo sistema de oxidación. Por lo que, estas constantes serían adecuadas para describir la cinética de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻ y H⁺ especies presentes en un sistema de oxidación por O₂ (o aire) en una solución a 4M NaCl+0.1M HCl y 75°C.

Tabla 5.8. Set de constantes utilizadas en el modelo cinético propuesto.

Constante	Valor	Grupo	Exp	Constante	Valor	Grupo	Exp
k_4 (M ⁻² ·s ⁻¹)	57.527	1	1, 6, 7 y 8	k_2 (M ⁻¹ ·s ⁻¹)	2.778·10 ⁻³	2	10, 11, 14 y 15
k_{-4}/k_5	4.228· (10) ⁻²			k_{-2} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)	6.595·10 ⁻²		
k_7 (M ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.427 ·10 ⁵			K_2	4.212·10 ⁻²		
k_6 (M ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.073· (10) ¹³			k_{-4}/k_{11}	0.824	3	16, 17 y 18
k_{-6} (s ⁻¹)	1.923· (10) ²			k_{13}/k_8	7.530 ·10 ⁻²	4	3, 4 y 5
K_6	1.792· (10) ⁻¹¹			k_{12} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)	1.218 ·10 ⁴		

5.1.9.3. Tercera Etapa: Validación del modelo cinético propuesto.

Finalmente, los experimentos de oxidación 9, 12 y 13 se utilizaron para validar el conjunto de parámetros determinados a partir del sistema de ecuaciones que conforman el modelo cinético asociado al mecanismo propuesto para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe. Este grupo de experimentos fueron seleccionados para realizar la validación, dado que las condiciones iniciales de estos experimentos no se acoplaban a las condiciones límite de los Grupos 2, 3 y 4. En la Figura 5.14 se muestran los resultados de la validación, donde se observa buena correlación entre los datos experimentales (marcadores) y los modelados (líneas).

En la Tabla 5.9 se muestra los valores del error cuadrático medio (MSE) de cada grupo, alcanzando en promedio un MSE de 1.3, mientras que, en la Figura 5.15 se grafica el MSE asociado a cada experimento, exceptuando el Exp 2. En el caso del Grupo 2 y del Grupo 4, el MSE fue más alta, dado que la tasa de oxidación de Cu (I) modelada en Exp 14 (Figura 5.11) y Exp 4 (Figura 5.13) fue ligeramente mayor que el valor experimental. Esta divergencia puede estar asociada a una mayor generación de intermedios de reacción (HO₂⁻ y H₂O₂) por parte del modelo propuesto. Las constantes cinéticas asociadas a estos intermedios de reacción (ver Tabla 5.8) tomaron valores muy elevados, por lo tanto, es esperable que la respuesta que entrega el modelo propuesto sea más sensible bajo ciertas condiciones. Sin embargo, en términos generales, las predicciones de las tendencias de estos experimentos de oxidación fueron bastante aceptables.

Tabla 5.9. Resultados el error cuadrático medio (MSE) de la calibración y la validación.

Set	Grupo	MSE
Calibración	1	0.078
	2	3.155
	3	0.048
	4	2.387
Validación	5	0.848
Promedio		1.303

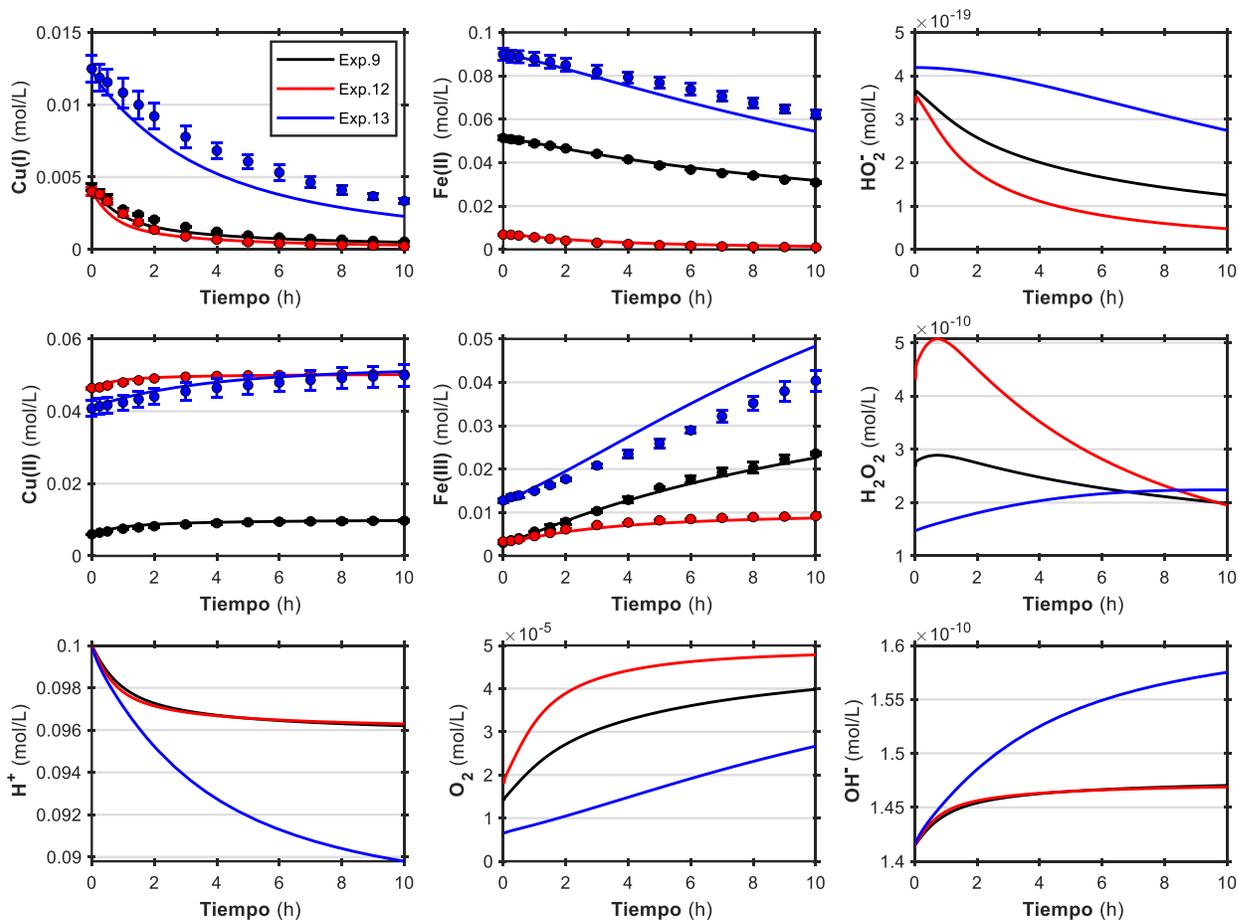


Figura 5.14. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) del perfil de las especies presentes en los experimentos de oxidación utilizados en la validación.

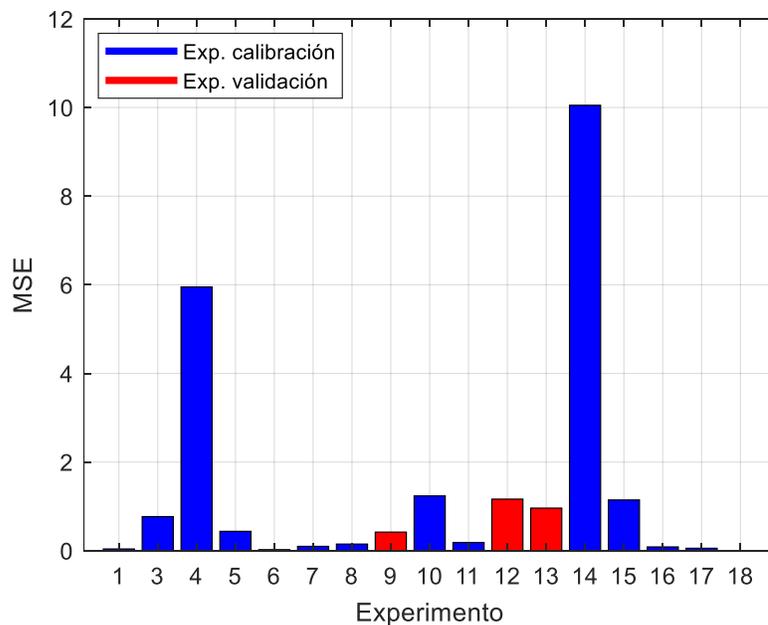


Figura 5.15. Resultados del error cuadrático medio (MSE) asociado a cada experimento de oxidación.

Estos resultados reflejan que el mecanismo y el modelo cinético propuesto predice de manera adecuada los perfiles de concentración en el tiempo de las especies presentes (Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻ y H⁺) en un proceso de oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂. En definitiva, que el modelo cinético propuesto entregue buenas predicciones en un amplio espectro de condiciones estaría asociado principalmente a:

- No realizar ningún supuesto al momento de establecer el sistema de ecuaciones.
- Utilizar una metodología para establecer las constantes cinéticas que contempla las diferentes interacciones que ocurren en el sistema de oxidación.
- Incluir en el modelo la cinética de transferencia gas-líquido del oxígeno en el medio cloruro utilizado.

Todo esto permitió evitar dejar al margen condiciones que podrían ocurrir en un sistema de oxidación de este tipo.

5.2. Lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

5.2.1. Caracterización de las partículas de pirita y de las soluciones utilizadas.

En la Tabla 5.10 se muestra la composición mineralógica según el análisis XRD de las partículas de pirita utilizadas en los experimentos de lixiviación. Los difractogramas correspondientes a este análisis se incluyen en el Anexo B. Por otro lado, en la Tabla 5.11 se muestra la composición elemental según el análisis XRF de energía dispersiva. Los resultados de estos análisis permitieron constatar que la pirita utilizada en esta investigación tenía un alto grado de pureza.

Tabla 5.10. Composición mineralógica de las partículas de pirita según el análisis XRD.

Fase mineralógica	Fórmula	Partículas de pirita (%)
Cuarzo	SiO ₂	2.33
Pirita	FeS ₂	96.91
Calcopirita	CuFeS ₂	0.66
Amorfo	-	0.10

Tabla 5.11. Composición elemental de las partículas de pirita según el análisis de XRF.

Muestra	Cu (%)	Fe (%)	S (%)	Si (%)	Al (%)	K (%)	O (%)	Otros (%)
Partículas de pirita	0.13	45.35	49.73	1.54	0.07	0.07	2.03	1.08

Adicionalmente, las partículas de pirita inicial se caracterizaron mediante SEM-EDX. Este análisis permitió conocer las características superficiales de la pirita previo a la lixiviación. En la Figura 5.16 se muestra una de las partículas de pirita iniciales. Según esta figura, las partículas de pirita inicial tenían una superficie relativamente uniforme, libres de orificios o grietas, con escasas impurezas y/o partículas finas en su superficie, por lo que las partículas eran adecuadas para los experimentos de lixiviación.

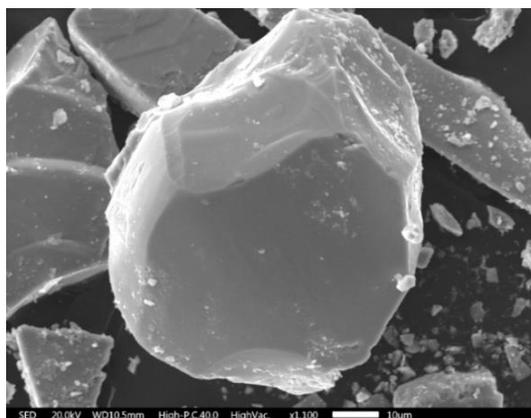


Figura 5.16. Análisis SEM de partícula de pirita (muestra inicial).

Asimismo, se analizó las soluciones utilizadas en los experimentos de lixiviación de pirita mediante AAS. Los resultados de la $[Cu]_{total}$ y/o $[Fe]_{total}$ de la solución lixivante se detallan en la Tabla 5.12, incluyendo los valores de la concentración nominal de cada experimento de lixiviación. En todos los casos, la desviación estándar asociada a la medición por AAS no superó el 1%.

Tabla 5.12. Composición de las soluciones utilizadas en los experimentos lixiviación de pirita.

Exp	$[Cu(II)]_{nom}$ (mol/L)	$[Cu]_{total, real}$ (mol/L)	$[Fe(III)]_{nom}$ (mol/L)	$[Fe]_{total, real}$ (mol/L)
1	-	1.35E-06	-	6.44E-05
2	0.05	0.053	0.05	0.052
3	0.05	0.054	-	-

5.2.2. Cinética de la lixiviación de pirita en medio cloruro.

Jaramillo y Vargas 2020 describieron la cinética de la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro mediante el modelo del núcleo sin reaccionar. En este sistema de lixiviación, el Cu (II) fue considerado como el principal agente oxidante de la pirita, sin embargo, el Fe (III) y el O₂ también podrían contribuir en la disolución de este sulfuro. El Fe (III) es una especie que se forma a partir de la oxidación in situ del Fe (II) disuelto de la pirita, mientras que el O₂ ingresa al sistema desde el exterior para regenerar continuamente el Cu (II). La cinética de disolución de pirita con Fe (III) y con O₂ aún no han sido definidas, por lo que se realizaron experimentos de lixiviación adicionales a 75°C para tratar de establecer su contribución en el proceso.

La cinética de disolución de pirita con O₂ se determinó a partir de experimentos de lixiviación de pirita en una solución clorurada (libre de Cu (II)) donde continuamente se suministró O₂ mediante burbujeo de aire. Por otro lado, la cinética de disolución de pirita con Fe (III) se determinó a partir de experimentos de lixiviación de pirita en presencia de Cu (II) y Fe (III) en una misma concentración (0.05M). La aireación y la adición de Cu (II) al sistema permitió mantener elevado el potencial oxidativo de la solución. En este caso, la cinética de disolución de pirita asociada Fe (III) se estableció por diferencia entre la lixiviación con Cu (II) + Fe (III) y la lixiviación solo con

Cu (II). En la Figura 5.17 se muestra los resultados del potencial y de la recuperación de Fe en tiempo de la de la lixiviación de pirita solo con O₂ (Exp 1) y con 0.05M Cu (II) + 0.05M Fe (III) (Exp 2). Adicionalmente, esta figura incluye los resultados de la lixiviación de pirita con 0.05M Cu (II) como referencia (Exp 3), los cuales se utilizaron para establecer la contribución asociada al Fe (III).

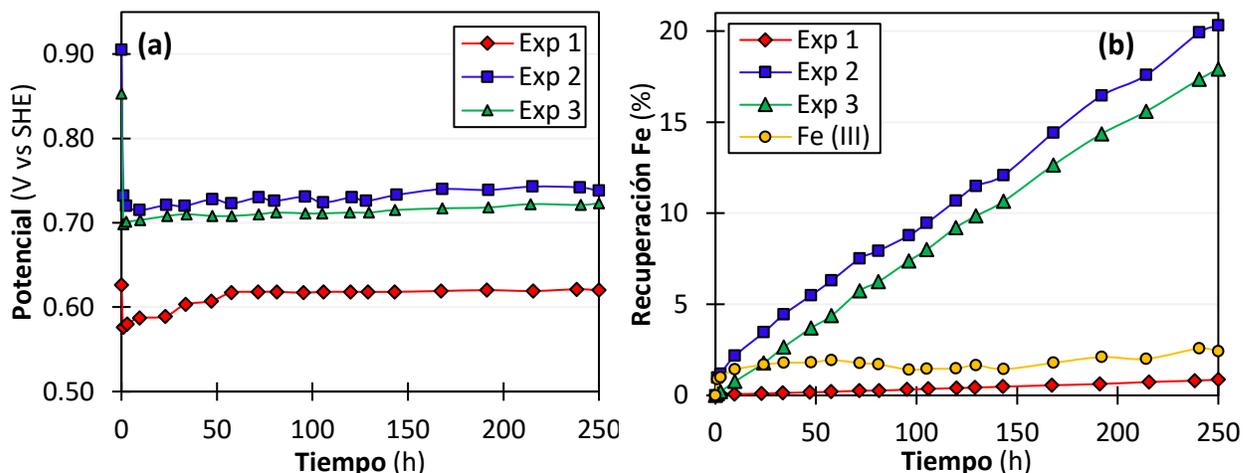


Figura 5.17. Resultados experimentales de (a) el potencial y (b) la recuperación de Fe en la lixiviación de pirita en medio cloruro.

Según los resultados de la Figura 5.17 se observa que la disolución de la pirita está fuertemente influenciada por el potencial establecido en el sistema. La recuperación de Fe fue proporcional al potencial que se estableció en la solución. En el caso del O₂, la recuperación de Fe no superó el 1% debido al bajo potencial establecido en la solución. Por lo tanto, la contribución del O₂ en la disolución de pirita sería mínima, dado que la cinética de esta reacción es muy lenta.

En el caso del Fe (III), la recuperación de Fe asociada al Fe (III) también fue relativamente baja. La diferencia de la recuperación de Fe entre la lixiviación con Cu (II) + Fe (III) y solo con Cu (II) no fue superior al 2.5%, pese a que el Fe (III) y el Cu (II) se adicionaron a concentraciones similares. Por lo tanto, se esperaría que la contribución del Fe (III) en el proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) sea relativamente baja, dado que en el proceso la concentración del Fe (III) generalmente es menor en comparación a la del Cu (II). La contribución del Fe (III) llegaría a ser representativa solo en periodos prolongados de lixiviación donde esta especie podría acumularse.

5.2.3. Modelación del proceso lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

Para modelar un proceso de lixiviación inicialmente se requiere definir todas las reacciones involucradas en el sistema. En el proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro existen reacciones asociadas a la disolución del sulfuro y reacciones asociadas a la oxidación de las especies de Cu y/o Fe.

En este sistema de lixiviación, la pirita podría disolverse con agentes oxidantes como el Cu (II), el Fe (III) y el O₂, sin embargo, la única reacción que se consideró en la modelación fue la reacción de disolución de pirita con Cu (II). Esto se debe a la baja contribución del Fe (III) y del O₂ en este proceso de lixiviación como se corroboró anteriormente.

La disolución de la pirita con Cu (II) se puede describir mediante la Reacción 5.14. La estequiometría de esta reacción depende de los electrones involucrados en el sistema, por lo que x corresponde a la fracción de azufre de la pirita que se oxidó a sulfato. En la Tabla 5.13 se detalla los datos del rendimiento de sulfatos (x) reportados por Jaramillo y Vargas, 2020.

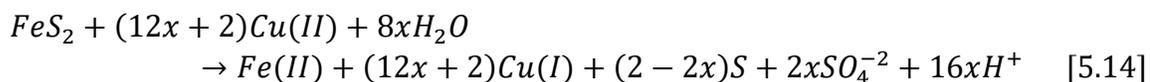


Tabla 5.13. Rendimiento de sulfato a diferentes temperaturas y concentraciones de Cu (II).

T (°C)	[Cu (II)] (mol/L)	x
45	0.054	0.520
60	0.054	0.540
75	0.054	0.626
60	0.252	0.642
60	0.512	0.750

Para determinar cada coeficiente estequiométrico de la reacción de disolución de la pirita con Cu (II) (Reacción 5.14) se desarrolló la Ecuación 5.25 a partir de los datos de la Tabla 5.13. Esta ecuación permite estimar el rendimiento de sulfatos en función de la [Cu (II)], por lo que fue muy útil para modelar diferentes escenarios del proceso de lixiviación de pirita que dependen de la [Cu (II)].

$$x = 0.456[Cu(II)] + 0.520 \quad (5.25)$$

Por otro lado, las reacciones principales que ocurren entre las especies de Cu y Fe en un medio cloruro aireado son la reacción de oxidación de Fe (II) por O₂ (Reacción 5.1), la reacción de equilibrio entre las especies de Cu y Fe (Reacción 5.2) y la reacción de oxidación de Cu (I) por O₂ (Reacción 5.3). Estas reacciones juegan un papel fundamental dentro del proceso de lixiviación de pirita, ya que de la interacción entre las especies de Cu y Fe con O₂ depende la continuidad de la reacción de disolución de pirita. Estas reacciones describen a breves rasgos el proceso de oxidación, sin embargo, como se propuso en la sección 5.1.7, el mecanismo de reacción de la oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe podría describirse por la Reacción 5.2, 5.4, 5.11, 5.6, 5.12, 5.13 y 5.9, mientras que, el mecanismo de reacción de la oxidación de Cu (I) por O₂ en este mismo sistema podría describirse por la Reacción 5.2, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9.

Una vez definida las reacciones que se van a considerar en el proceso, se procedió a definir las expresiones cinéticas a utilizar en la modelación. Para describir la cinética de disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro se utilizó los modelos reportados por Jaramillo y Vargas, 2020

desarrollados en base al modelo del núcleo sin reaccionar. Según los resultados de estos autores, este proceso de lixiviación puede estar bajo control por reacción química o bajo control mixto dependiendo de la temperatura y la concentración de Cu (II) existentes en el sistema de lixiviación.

La Ecuación 5.21 fue el modelo cinético reportado para el control por reacción química, la cual representa la forma integral del modelo cinético, mientras que la Ecuación 5.22 representa la forma diferencial. Estas ecuaciones fueron propuestas para modelar un proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro a $T \leq 60^\circ\text{C}$ y $[\text{Cu (II)}] \leq 0.054 \text{ M}$.

$$\left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] = 1.25(10)^7 \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.23} \cdot e^{\left(\frac{-8792.68}{T}\right)} \cdot t \quad (5.21)$$

$$\frac{dX}{dt} = \left[3 \cdot 1.25(10)^7 \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.23} \cdot e^{\left(\frac{-8792.68}{T}\right)}\right] (1 - X)^{2/3} \quad (5.22)$$

Con respecto al modelo cinético para el control mixto, la Ecuación 5.23 y la Ecuación 5.24 representan la forma integral y diferencial del modelo cinético bajo este régimen de control, respectivamente. En este caso, estas ecuaciones fueron propuestas para modelar la lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro a $T > 60^\circ\text{C}$ y $[\text{Cu (II)}] > 0.054 \text{ M}$.

$$\begin{aligned} \left[1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)\right] + 5.01 \cdot (10)^{-12} e^{\left(\frac{8792.68}{T}\right)} \left[1 - (1 - X)^{1/3}\right] \\ = 6.28(10)^{-5} \cdot [\text{Cu(II)}]^{0.23} \cdot t \end{aligned} \quad (5.23)$$

$$\frac{dX}{dt} = 6.28(10)^{-5} [\text{Cu(II)}]^{0.23} \left[2(1 - X)^{-\frac{1}{3}} - 2 + \left(\frac{5.01(10)^{-12} \cdot e^{\left(\frac{8792.68}{T}\right)}}{3}\right) (1 - X)^{-\frac{2}{3}}\right]^{-1} \quad (5.24)$$

Por otro lado, la cinética de las diferentes especies presentes en soluciones con cloruro que contienen especies de Cu y Fe podría describirse mediante la Ecuación 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10. Estas expresiones cinéticas se derivaron del mecanismo propuesto en este estudio (Sección 5.5) y permiten predecir las variaciones de concentración de las especies Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O_2 , HO_2^- , H_2O_2 , OH^- y H^+ en el tiempo.

Finalmente, se estableció la ley de velocidad neta para cada especie presente en este sistema de lixiviación, la cual se determinó a partir de un balance neto de la velocidad de formación y/o consumo de cada especie. En la Tabla 5.14 se detalla las leyes de velocidad neta utilizadas para cada especie en la modelación de este proceso. Estas expresiones cinéticas consideran el balance cinético y la estequiometría de las reacciones involucradas en este sistema de lixiviación.

Cabe mencionar que, en la modelación de las especies de Cu, el parámetro “b” corresponde al coeficiente estequiométrico de Cu (II) o Cu (I) de la disolución de pirita con Cu (II) (Reacción

5.14). Este parámetro se encuentra en función del rendimiento de sulfatos ($b = 12x + 2$), por lo que se pueden estimar con la Ecuación 5.25.

Tabla 5.14. Leyes de velocidad neta para la modelación de la lixiviación de pirita con Cu (II).

Especie	Ley de velocidad neta
FeS ₂	$v_{FeS_2} = -\frac{dX}{dt} \cdot [FeS_2]_0$
Fe (II)	$v_{Fe(II)} = \frac{dX}{dt} \cdot [FeS_2]_0 - \frac{d[Fe(II)]}{dt}$
Fe (III)	$v_{Fe(III)} = \frac{d[Fe(III)]}{dt}$
Cu (I)	$v_{Cu(I)} = \left(b \cdot \frac{dX}{dt} \cdot [FeS_2]_0\right) - \left(\frac{d[Cu(I)]}{dt}\right)$
Cu (II)	$v_{Cu(II)} = -\left(b \cdot \frac{dX}{dt} \cdot [FeS_2]_0\right) + \left(\frac{d[Cu(II)]}{dt}\right)$
O ₂	$v_{O_2} = \frac{d[O_2]}{dt}$
HO ₂ ⁻	$v_{HO_2^-} = \frac{d[HO_2^-]}{dt}$
H ₂ O ₂	$v_{H_2O_2} = \frac{d[H_2O_2]}{dt}$
OH ⁻	$v_{OH^-} = \frac{d[OH^-]}{dt}$
H ⁺	$v_{H^+} = \frac{d[H^+]}{dt}$

Para verificar que el planteamiento establecido para la modelación era apropiado, se modeló los resultados experimentales reportados por Jaramillo y Vargas, 2020, específicamente se modeló el proceso de lixiviación de pirita con 0.054 M Cu (II) a 75°C. Estas condiciones de lixiviación se seleccionaron debido a que la cinética de las especies de Cu y Fe se establecieron a 75°C. Los resultados de la modelación de la disolución de pirita con 0.054 M Cu (II) a 75°C en medio cloruro se muestran en la Figura 5.18. Esta figura muestra el comportamiento experimental y modelado de la concentración del Cu (II), Cu (I), Fe (II), Fe (III), FeS₂ y la recuperación de Fe a lo largo del proceso de lixiviación. Asimismo, esta figura incluye los perfiles modelados de HO₂⁻, H₂O₂, H⁺ y O₂ en el tiempo.

Según los resultados de la Figura 5.18, se observa que existió una buena correlación entre los datos experimentales y modelados de Cu (II), Cu (I) y FeS₂, sin embargo, para el caso de Fe (II) y Fe (III) se observa que el modelo ligeramente sobrestima el Fe (II) y subestima el Fe (III). Esto podría estar asociado al método de determinación de los valores experimentales del Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III). Para el caso del Cu (I) y Cu (II), las concentraciones en solución fueron semejantes a las utilizadas al determinar el potencial formal de este par redox, como resultado las predicciones fueron bastante buenas. Sin embargo, para el caso del Fe (II) y Fe (III), las concentraciones en solución de estas especies, producto de la lixiviación, fueron muy bajas en comparación a las

utilizadas en la determinación del potencial formal de este par redox. Por ello, dado que el potencial formal depende ampliamente de la fuerza iónica de la solución, esta ligera diferencia entre los datos experimentales y modelados de Fe (II) y Fe (III) podría haber surgido por este motivo (Hashemzadeh y Liu, 2020; Nicol, 2020). Asimismo, hay que considerar que el método de cálculo de las concentraciones de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) cuenta con términos exponenciales que hacen que las concentraciones resultantes sean susceptibles a ligeros cambios de potencial, especialmente a concentraciones muy bajas como es el caso de Fe (II). Este fenómeno matemático es conocido como sensibilidad de escala.

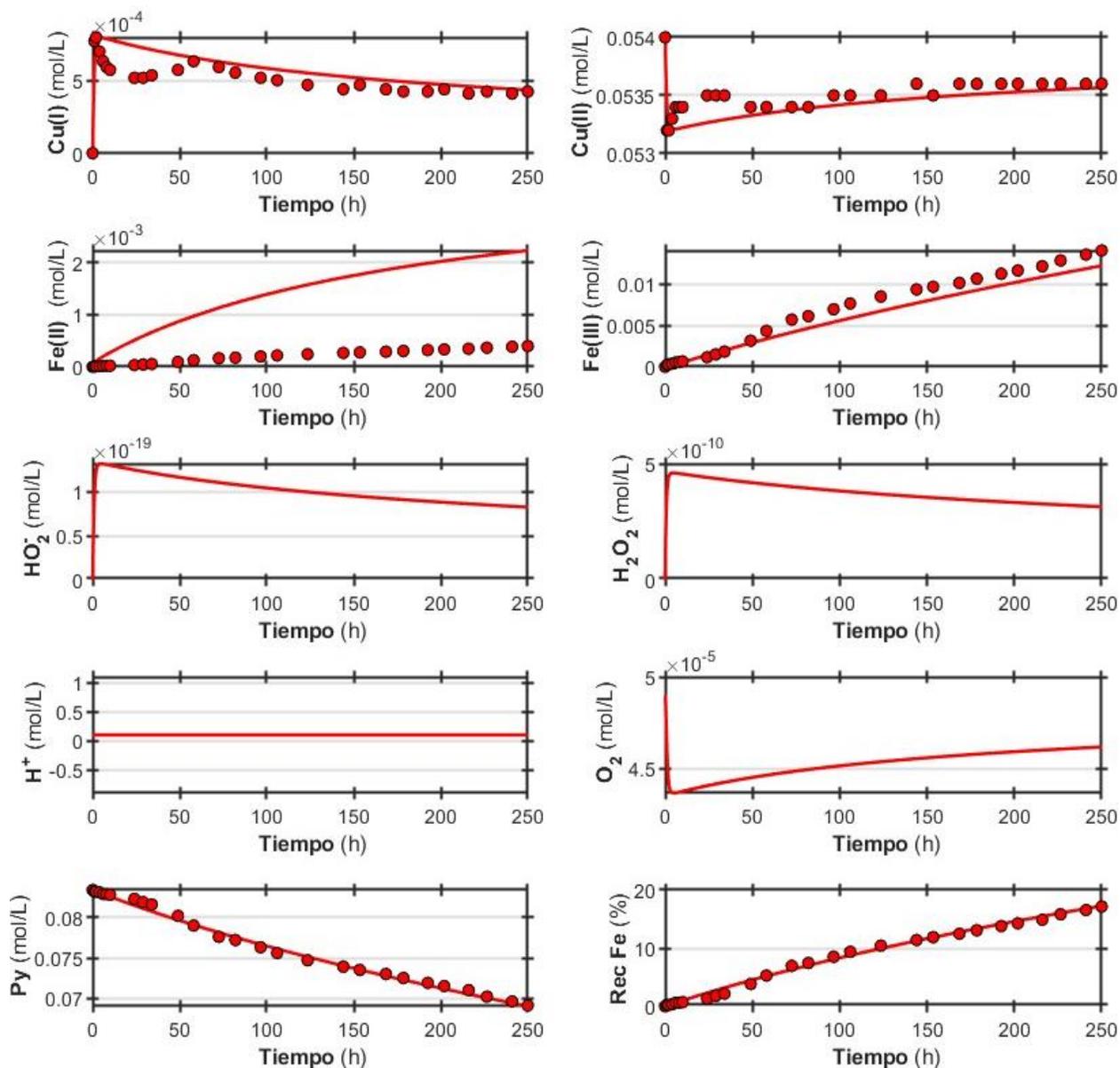


Figura 5.18. Resultados experimentales (marcadores) y resultados modelados (líneas) de la lixiviación de pirita con 0.054 M Cu (II) en medio cloruro a 75°C.

Por otra parte, la concentración inicial de H^+ se mantuvo constante en el tiempo dado que el modelo fue configurado con este propósito. Esto se realizó debido a que durante el experimento cada vez que se extrajo un alícuota de muestra se adicionó solución base fresca (4M NaCl +0.1M HCl) que

contenía H^+ , lo que permitiría que la concentración de H^+ se mantenga relativamente constante en solución. Asimismo, según la Reacción 5.14 como producto de la disolución de pirita se obtiene una fracción de sulfatos en solución, lo que implicaría que se genere in situ una determinada fracción de H^+ que también contribuirá a mantener un pH constante en el sistema (Jaramillo y Vargas, 2020).

En definitiva, los resultados anteriores muestran que las ecuaciones planteadas entregan buenas predicciones, por lo que podrían utilizarse para modelar diferentes escenarios del proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con Cu (II).

5.2.4. Simulación del proceso lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

Los resultados cinéticos de la lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro reportado por Jaramillo y Vargas 2020 junto con los resultados cinéticos de la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O_2 en presencia de especies de Cu y Fe obtenidos en este estudio se utilizaron para modelar diferentes escenarios del proceso de lixiviación. Se realizaron simulaciones a diferentes concentraciones de Cu (II), concentraciones de pirita y de tamaños de partícula, con la finalidad de establecer valores óptimos de estas variables en el proceso de lixiviación a $75^\circ C$. Asimismo, se realizó simulaciones evaluando un tiempo más largo de lixiviación (1000h) utilizando valores optimizados de las variables anteriores.

Cabe mencionar que las simulaciones se llevaron a cabo considerando todas las especies presentes en el sistema, es decir, FeS_2 , Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O_2 , HO_2^- , H_2O_2 , OH^- y H^+ . Sin embargo, en los resultados solo se presentan los perfiles de concentración de FeS_2 , Cu (I), Cu (II), Fe (II), Fe (III), O_2 y H_2O_2 , dado que el comportamiento de estas especies son los más relevantes de analizar en este proceso de lixiviación. Con respecto al pH este se mantuvo constante en las simulaciones.

5.2.4.1. Efecto de la concentración de Cu (II).

El efecto de la concentración de Cu (II) en la lixiviación de la pirita en medio cloruro se evaluó mediante simulaciones del proceso a distintas concentraciones de Cu (II) (0.025, 0.05, 0.10 y 0.25 mol/L). En este caso, para la simulación se consideró una concentración de pirita de 50 g/L, un tamaño de partícula de $-125+75\mu m$ y una temperatura de $75^\circ C$. Dado que el tipo de control del proceso depende de la concentración de Cu (II) fue necesario utilizar la Ecuación 5.22 (control por reacción química) para los casos que la concentración de Cu (II) fue $\leq 0.054 M$ y la Ecuación 5.24 (control mixto) para los casos que la concentración de Cu (II) fue $> 0.054 M$. Asimismo, la estequiometría que se consideró de la Reacción 5.14 varió para cada caso evaluado, debido a que el rendimiento de sulfatos depende fuertemente de la concentración de Cu (II).

En la Figura 5.19 se muestran los resultados de la simulación a distintas concentraciones de Cu (II). Acorde a lo esperado, el aumento de la concentración de Cu (II) permitió alcanzar recuperaciones de Fe más elevadas. Esto podría estar asociado a que la disolución de pirita se rige por un mecanismo electroquímico que depende fuertemente del potencial que se establece en el sistema. En este sentido, la disolución de pirita se vio favorecida debido a que el incremento de la concentración de Cu (II) condujo a un aumento del potencial de la solución lixivante.

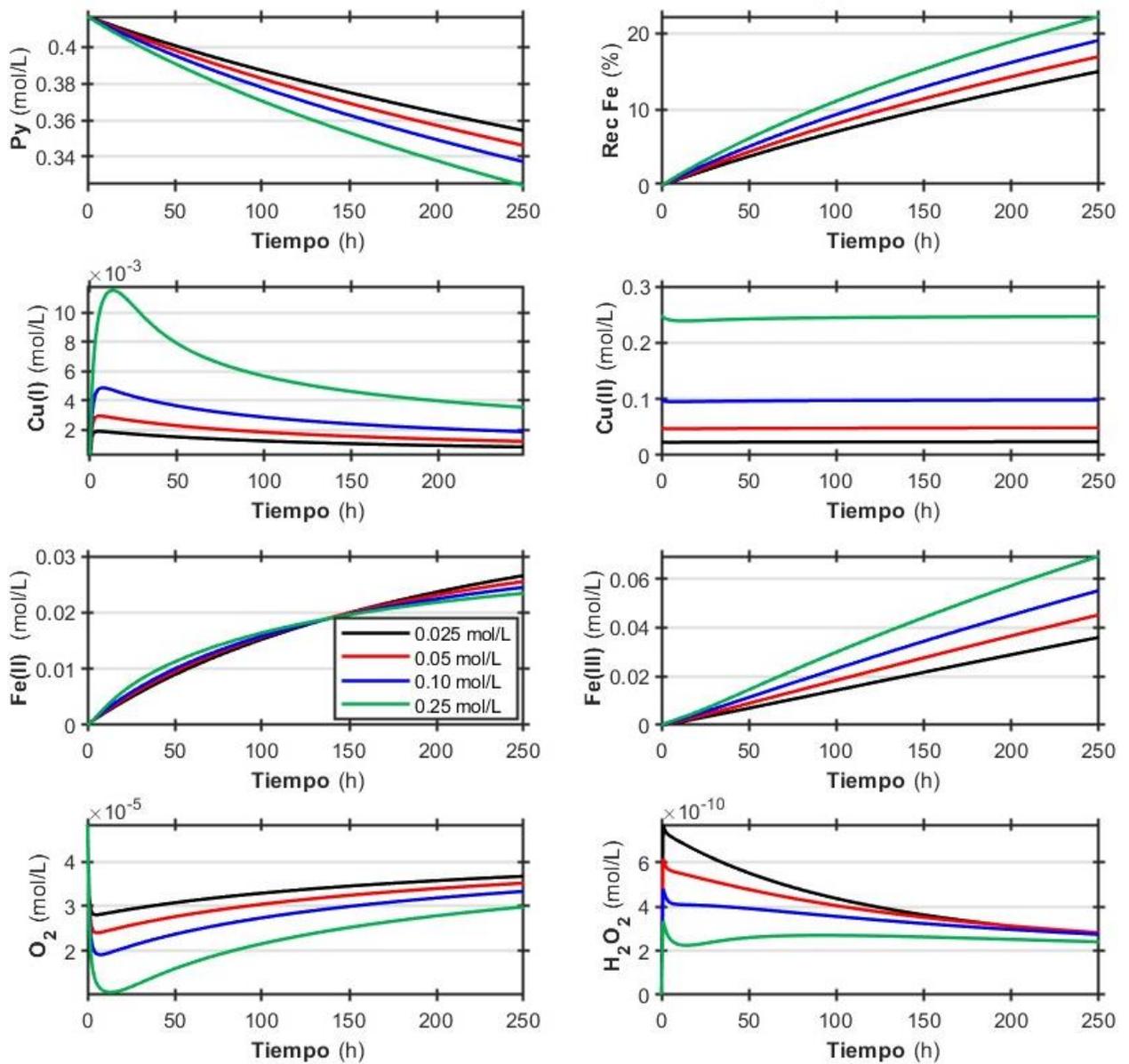


Figura 5.19. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes [Cu (II)] (0.025, 0.05, 0.10 y 0.25 mol/L) con 50 g/L FeS₂, con partículas de -125+75 μ m y a 75°C.

Asimismo, en todos los casos, se observa que el sistema respondería bastante bien en la regeneración del Cu (II), por lo que cualquiera de las concentraciones de Cu (II) evaluadas podrían considerarse adecuadas para el proceso de lixiviación. La selección de una u otra concentración de Cu (II) dependería del nivel de conversión que se espera alcanzar en un tiempo determinado. Sin embargo, hay que considerar que utilizar concentraciones de Cu (II) elevadas conllevaría un gasto operacional importante asociado al alto suministro de este agente oxidante.

5.2.4.2. Efecto de la concentración de pirita.

Para evaluar el efecto de la concentración de pirita en la lixiviación de este mineral con Cu (II) en medio cloruro se realizó simulaciones del proceso a distintas concentraciones de pirita (10, 50, 100

y 250 g/L). Esta variable operacional también es conocida como razón sólido líquido, como porcentaje de sólidos o como densidad de pulpa. La concentración inicial de Cu (II), la temperatura y el tamaño de partículas que se utilizaron en la simulación fueron 0.05 M, 75°C y -125+75 μ m, respectivamente. Bajo estas condiciones de lixiviación, para simular la disolución de pirita con Cu (II) correspondía considerar la estequiometría de la Reacción 5.14 y el modelo de la Ecuación 5.22. En la Figura 5.20 se presentan los resultados de la simulación a distintas concentraciones de pirita.

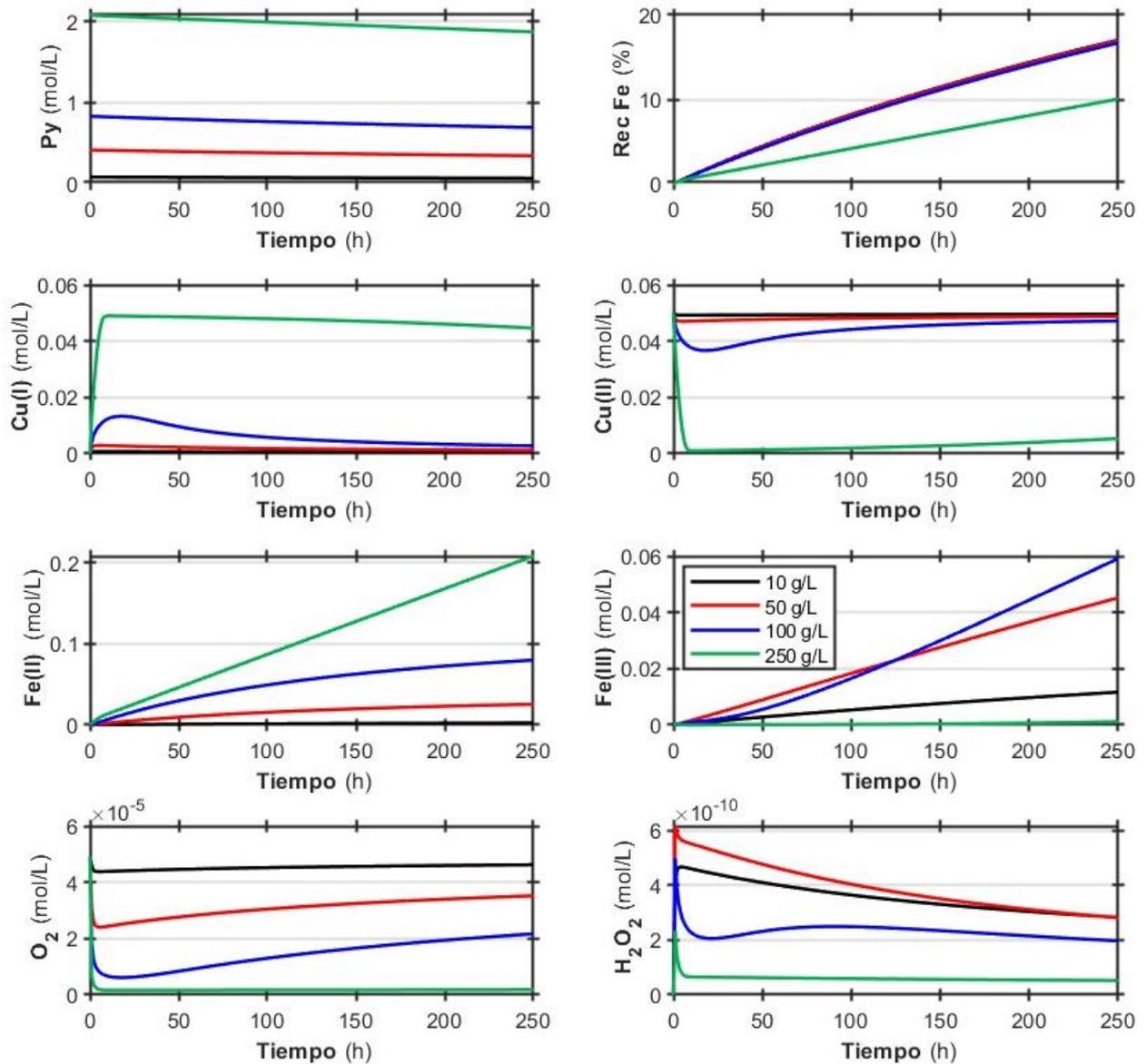


Figura 5.20. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes $[\text{FeS}_2]$ (10, 50, 100, 250 g/L) con 0.05 mol/L Cu (II), con partículas de -125+75 μ m y a 75°C.

Según los resultados, a una concentración de 10, 50 y 100g/L de pirita las recuperaciones de Fe fueron muy similares entre sí, sin embargo, a una concentración de 250g/L de pirita se observa que la recuperación de Fe disminuyó. En el escenario de 250 g/L de pirita, la baja concentración de Cu (II) que existía en el sistema de lixiviación a lo largo del proceso en comparación de los escenarios de 10, 50 y 100 g/L de pirita pudo haber sido el responsable del descenso en la recuperación de Fe.

Bajo estas condiciones, al inicio del proceso de lixiviación existió un consumo sustancial del Cu (II), lo que dio paso a la formación de un alta concentración de Cu (I) y Fe (II) en el sistema. Esto sumado a que la velocidad de oxidación de Cu (I) no fue lo suficientemente alta, dio paso a que la regeneración de Cu (II) no fuese la adecuada para que la conversión de la pirita no se vea perjudicada. Por lo tanto, al lixiviar partículas de pirita entre $-125+75\mu\text{m}$ con 0.05 M Cu (II) y 75°C , la concentración de pirita óptima para la lixiviación de este sulfuro en medio cloruro no sería adecuado que supere los 100g/L .

5.2.4.3. Efecto del tamaño de partícula.

Se realizaron simulaciones de la disolución de pirita con medio cloruro con Cu (II) a diferentes tamaños de partículas para evaluar el efecto de esta variable sobre el proceso de lixiviación. Los tamaños de partícula evaluados fueron: $-250+125\mu\text{m}$, $-125+75\mu\text{m}$, $-75+45\mu\text{m}$, $-45+38\mu\text{m}$, mientras que, la concentración de pirita, la concentración inicial de Cu (II) y la temperatura que se utilizaron fueron: 50g/L , 0.05 M y 75°C , respectivamente. Bajo estas condiciones, para las simulaciones se consideró la estequiometría de la Reacción 5.14 y el modelo de la Ecuación 5.22.

Los resultados de las simulaciones a distintos tamaños de partícula se presentan en la Figura 5.21. En esta figura se observa que la recuperación de Fe fue inversamente proporcional al tamaño de partícula, es decir, se obtuvieron mejores recuperaciones a tamaños de partícula más pequeños. Esto estaría asociado a que a medida que disminuye el tamaño de partícula el área superficial del mineral aumenta, por lo tanto, existe más superficie disponible para que el agente oxidante, en este caso el Cu (II), entre en contacto con el mineral y llegue a disolverlo. Por esta razón, en las simulaciones se observa que el consumo del Cu (II) al inicio del proceso aumentó a tamaños de partícula inferiores. A continuación, no se identifican limitaciones importantes relacionadas a la oxidación del Cu (I) resultante, por lo que, la concentración de Cu (II) podría mantenerse elevada a lo largo del proceso de lixiviación.

La selección del tamaño de partícula óptimo dependerá de los objetivos de cada proceso de lixiviación. En el caso de minerales auríferos refractarios donde se busca disolver la mayor cantidad de pirita para liberar el oro ocluido, el tamaño de partícula óptimo sería el tamaño más pequeño ($-45+38\mu\text{m}$), sin embargo, hay que considerar los costos asociados a la molienda fina para llegar a alcanzar este tamaño de partícula. En cambio, en concentrados de sulfuros de cobre donde se busca que la solución rica en Cu esté libre de impurezas como el Fe, el tamaño de partícula óptimo sería un tamaño más grande ($-250+125\mu\text{m}$), sin embargo, hay que considerar que tener partículas de mayor tamaño podría conducir a que la recuperación de Cu, asociada a la disolución de sulfuros de cobre, se vea afectada.

5.2.4.4. Efecto del tiempo de lixiviación.

Para evaluar el efecto del tiempo en la lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro se realizó simulaciones del proceso hasta 1000 h de lixiviación para condiciones que permitan maximizar la disolución de pirita sin afectar la regeneración del Cu (II). Por ello, la simulación se realizó bajo las siguientes condiciones: 100g/L de pirita, con partículas entre $-125+75\mu\text{m}$, 0.10 M Cu (II) y 75°C . En este caso, para simular la disolución de pirita con Cu (II) fue necesario considerar la estequiometría de la Reacción 5.14 y el modelo de la Ecuación 5.24.

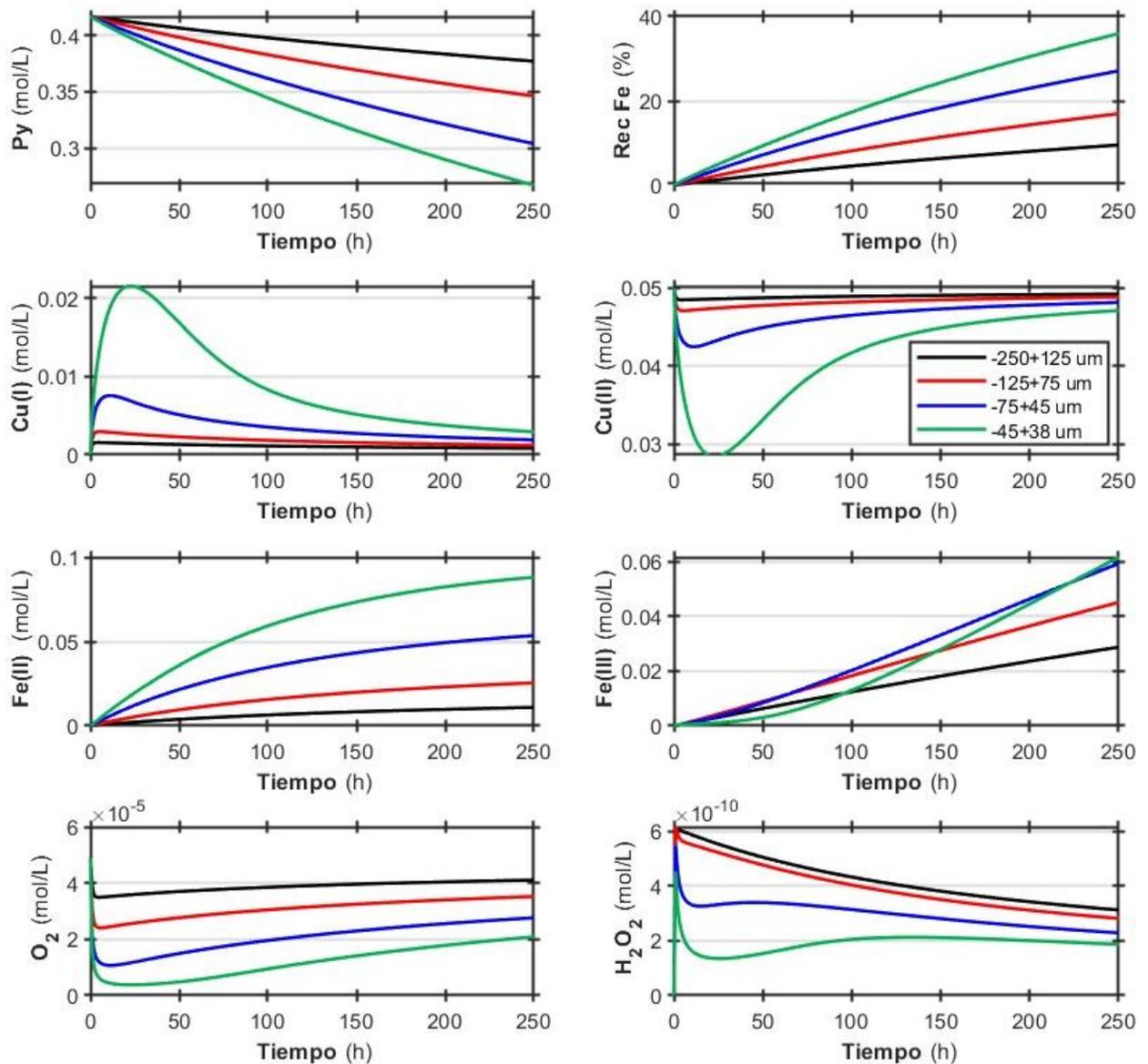


Figura 5.21. Simulación de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes tamaños de partícula (-250+125 μm , -125+75 μm , -75+45 μm , -45+38 μm) con 50 g/L FeS_2 , 0.05 mol/L Cu (II) y a 75°C.

En la Figura 5.22 se muestra los resultados de las simulaciones hasta 1000 h de lixiviación. En esta figura se observa que la recuperación de Fe aumentó a medida que el proceso transcurrió en el tiempo, sin embargo, se distingue que a tiempos de lixiviación elevados la velocidad de disolución de pirita fue decayendo. Este comportamiento podría estar relacionado al mecanismo de control que se rige la cinética del proceso a estas condiciones de lixiviación, es decir, al control mixto. Este tipo de mecanismo de control está integrado por fenómenos de difusión y de reacción química que ocurre en la superficie del mineral. Por ello, es probable que, al inicio del proceso, donde la recuperación de Fe fue mayor, el control por reacción química predominaba sobre el control difusional, sin embargo, a medida que aumentó el tiempo de lixiviación se originaron fenómenos difusionales, lo que dio paso a que el control difusional tenga paulatinamente mayor contribución

dentro del proceso de lixiviación. En consecuencia, si se espera disolver una gran proporción de pirita sería adecuado realizar el proceso hasta un tiempo donde aún predomine el control por reacción química para que la velocidad de disolución del mineral no se vea afectada por fenómenos de difusión que ralentizan la cinética de lixiviación. Es esperable que a tiempos elevados la velocidad de disolución de pirita.

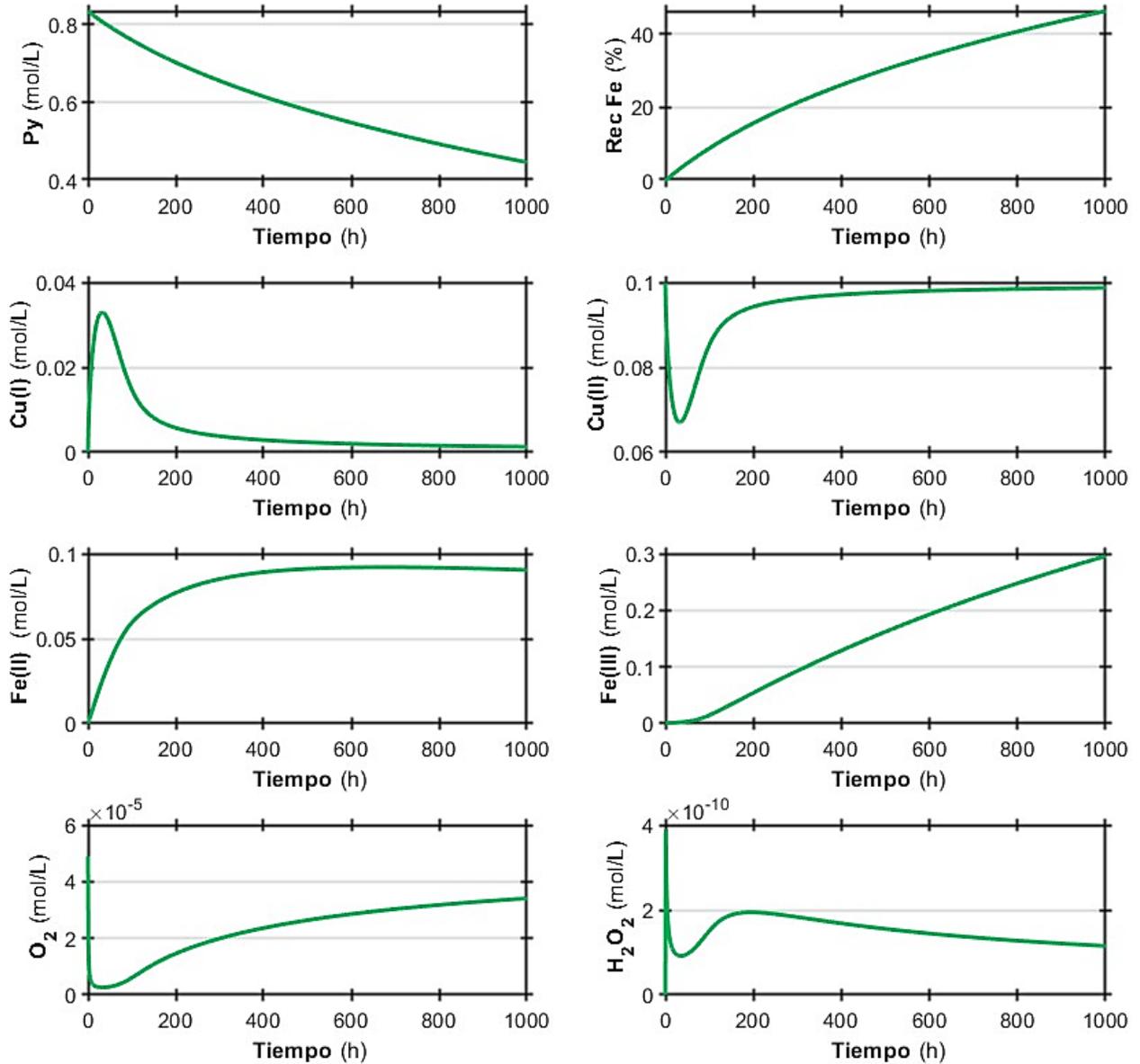


Figura 5.22. Simulación de la lixiviación de la 100g/L pirita en medio cloruro con partículas de -125+75 μ m, con 0.10 mol/L Cu (II) y a 75°C hasta un tiempo de lixiviación de 1000 h.

Por otra parte, pese a que se utilizaron en esta simulación condiciones donde se maximiza la disolución de pirita, en la Figura 5.22 se observa que en periodos cortos de lixiviación la recuperación de Fe fue relativamente baja, lo que sería positivo en los procesos de lixiviación de sulfuros de cobre donde su principal ganga metálica es la FeS₂ y se busca tener bajas concentraciones de Fe en solución.

Finalmente, las simulaciones utilizando el modelo de Jaramillo y Vargas, 2020 junto con el modelo propuesto en este estudio para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en medio cloruro y presencia de especies de Cu y Fe muestran que son una herramienta de gran utilidad para predecir el comportamiento de una amplia gama de condiciones experimentales que comúnmente se evalúan en procesos de lixiviación de concentrados de minerales auríferos refractarios o concentrados de cobre que se llevan a cabo a temperaturas altas.

5.3. Disolución electroquímica de la calcopirita con Cu (II) en medio cloruro.

El proceso de lixiviación de calcopirita en medio cloruro con Cu (II) contempla la presencia de dos reacciones que ocurren en forma simultánea. Por un lado, la disolución anódica de la calcopirita y por otro, la reducción del Cu (II) a Cu (I) sobre la superficie de este mineral. A continuación, se presentan los resultados del estudio de la disolución de la calcopirita en medio cloruro con Cu (II) donde se evaluó el efecto de la concentración de Cu total, la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro mediante técnicas electroquímicas.

5.3.1. Caracterización de los minerales y de las soluciones utilizadas.

Los electrodos masivos de pirita y calcopirita se caracterizaron mediante XRD y XRF de energía dispersiva. En la Tabla 5.15 y 5.16 se presentan los resultados según el análisis XRD y XRF, respectivamente. Los difractogramas correspondientes se incluyen en el Anexo B. Los resultados de estos estudios confirmaron que las muestras minerales empleadas en este estudio poseían un alto grado de pureza.

Tabla 5.15. Composición mineralógica de los minerales utilizados según el análisis XRD.

Fase mineralógica	Fórmula	Electrodo de pirita (%)	Electrodo de calcopirita (%)
Cuarzo	SiO ₂	0.43	0.08
Pirita	FeS ₂	99.09	0.00
Calcopirita	CuFeS ₂	0.35	99.90
Villamaninita	CuS ₂	0.09	0.00
Amorfo	-	0.04	0.02

Tabla 5.16. Composición elemental de los minerales utilizados según el análisis de XRF.

Muestra	Cu (%)	Fe (%)	S (%)	Si (%)	Al (%)	K (%)	O (%)	Otros (%)
Electrodo de pirita	0.17	47.81	44.73	0.59	0.29	0.09	1.60	4.72
Electrodo de calcopirita	31.79	32.61	34.66	0.04	0.28	0.02	0.42	0.18

Por otra parte, los resultados de Cu de las soluciones utilizadas en los experimentos de polarización electroquímica se detallan en la Tabla 5.17 y Tabla 5.18 para la calcopirita y pirita, respectivamente. La [Cu]_{Total} de la solución con Cu (II) y de la solución con Cu (I) se midieron

antes de mezclarse mediante AAS. Finalmente, la $[Cu]_{Total}$, la razón Cu (II)/Cu (I) y la $[Cl^-]$ de la solución resultante se dedujo a partir de la composición de las soluciones de Cu (I) y Cu (II).

Tabla 5.17. Composición nominal y real de $[Cu]_{total}$, Cu (II)/Cu (I) y $[Cl^-]$ de las soluciones utilizadas en los experimentos de polarización de calcopirita.

Exp	Nominal			Real				
	$[Cu]_{total}$ (mol/L)	$\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$	$[Cl^-]$ (mol/L)	$[Cu(II)]$ (mol/L)	$[Cu(I)]$ (mol/L)	$[Cu]_{total}$ (mol/L)	$\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$	$[Cl^-]$ (mol/L)
1	0.018	1	4.1	0.0094	0.0094	0.0188	1.001	4.128
2	0.036	1	4.1	0.0192	0.0194	0.0386	0.988	4.158
3	0.072	1	4.1	0.0369	0.0350	0.0719	1.052	4.209
4	0.108	1	4.1	0.0548	0.0531	0.1079	1.033	4.263
5	0.090	2/3	4.1	0.0356	0.0511	0.0867	0.697	4.222
6	0.054	2	4.1	0.0364	0.0183	0.0546	1.987	4.191
7	0.045	4	4.1	0.0368	0.0080	0.0449	4.582	4.182
8	0.072	1	0.7	0.0358	0.0341	0.0700	1.050	0.806
9	0.072	1	1.8	0.0354	0.0363	0.0716	0.975	1.907
10	0.072	1	3.0	0.0359	0.0347	0.0706	1.032	3.106

Tabla 5.18. Composición nominal y real de $[Cu]_{total}$, Cu (II)/Cu (I) y $[Cl^-]$ de las soluciones utilizadas en los experimentos de polarización de pirita.

Exp	Nominal			Real				
	$[Cu]_{total}$ (mol/L)	$\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$	$[Cl^-]$ (mol/L)	$[Cu(II)]$ (mol/L)	$[Cu(I)]$ (mol/L)	$[Cu]_{total}$ (mol/L)	$\frac{Cu(II)}{Cu(I)}$	$[Cl^-]$ (mol/L)
1	0.090	2/3	4.1	0.0331	0.0512	0.0843	0.647	4.217
2	0.072	1	4.1	0.0343	0.0344	0.0687	0.998	4.203
3	0.054	2	4.1	0.0353	0.0179	0.0533	1.970	4.189
4	0.045	4	4.1	0.0359	0.0080	0.0439	4.475	4.180

5.3.2. Pretratamiento anódico de la calcopirita.

El pretratamiento anódico del electrodo de calcopirita se realizó con la finalidad de formar una capa uniforme en la superficie del electrodo, previo a la obtención de la curva de polarización total. Para ello, se realizaron barridos sucesivos en la solución base (4M NaCl + 0.1M HCl) desde el potencial de reposo inicial hasta el potencial de la solución que contenía especies de Cu (II) y/o Cu (I) (E_h de la solución). En la Figura 5.23 se muestran las curvas i vs E obtenidas a partir de los barridos anódicos sucesivos con el electrodo de calcopirita. En este caso, cada barrido se realizó desde 0.308 V vs SHE, que corresponde el potencial de reposo inicial (previo al barrido 1), hasta 0.576 V vs SHE, que corresponde al potencial de una solución a una razón Cu (II)/ Cu (I) : 1. A

partir de estos resultados, se decidió realizar tres barridos anódicos como parte del pretratamiento del electrodo de calcopirita, ya que a partir del tercer barrido el potencial de reposo se mantuvo constante y la curva anódica prácticamente no varió. De esta manera, se logró que la superficie del electrodo presente características similares, previo a la obtención de cada curva de polarización total.

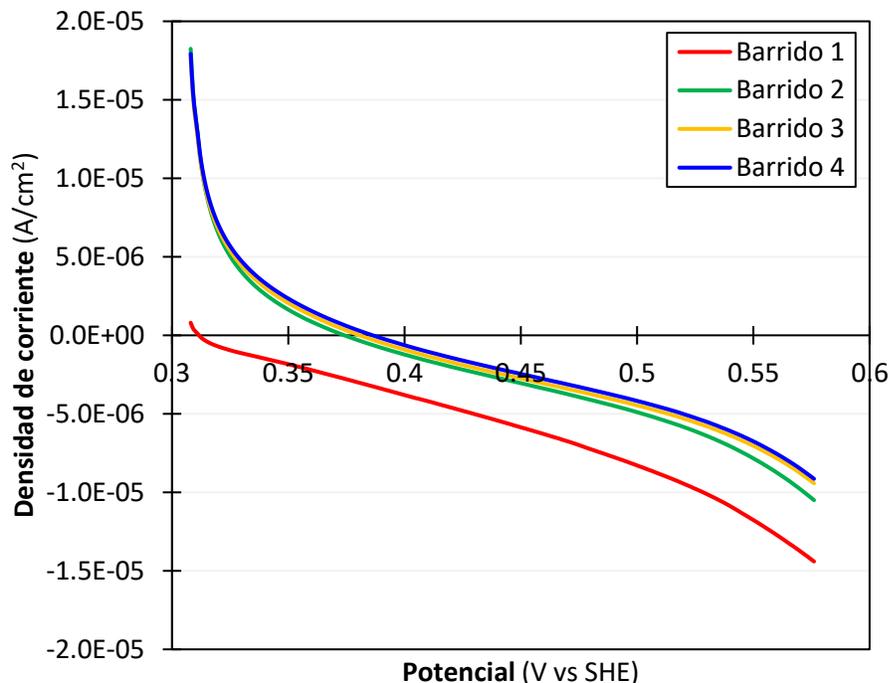


Figura 5.23. Barridos anódicos sucesivos de la CuFeS₂ en medio cloruro (4M NaCl, 0.1M HCl, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).

5.3.3. Efecto de la concentración de Cu total.

En la Figura 5.24 se muestran las curvas i vs E de la polarización total del electrodo de calcopirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu total (0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M) y manteniendo constante la razón Cu (II)/Cu(I): 1. Los barridos se realizaron desde el potencial de la solución con cloruro que contenía Cu (II) y Cu (I) hasta el potencial de reposo final de la calcopirita en la solución base (4M NaCl+0.1M HCl), es decir, el potencial de reposo posterior al pretratamiento. En la Tabla 5.19 se detalla la magnitud del potencial de reposo, del potencial de la solución lixiviante y del potencial mixto medido experimentalmente, previo a la polarización.

Acorde a los resultados de la Figura 5.24 y de la Tabla 5.19, el potencial de reposo, el potencial de la solución y el potencial mixto prácticamente se mantuvieron constantes en las distintas condiciones evaluadas. Esto podría estar asociado a que las soluciones utilizadas (con y sin la presencia de especies de cobre) tuvieron un poder oxidativo muy similar entre ellas. En consecuencia, no se observa una variación significativa en la magnitud de los potenciales. El aumentar la concentración de Cu (II) a la par que el Cu (I), solo implicó que la zona donde la corriente empezó a ser constante aparezca a corrientes más elevadas. Lo que es esperable, ya que

la corriente limite catódica es proporcional a la concentración de la especie oxidada en solución, en este caso a la concentración de Cu (II) (Bard y Faulkner, 2001).

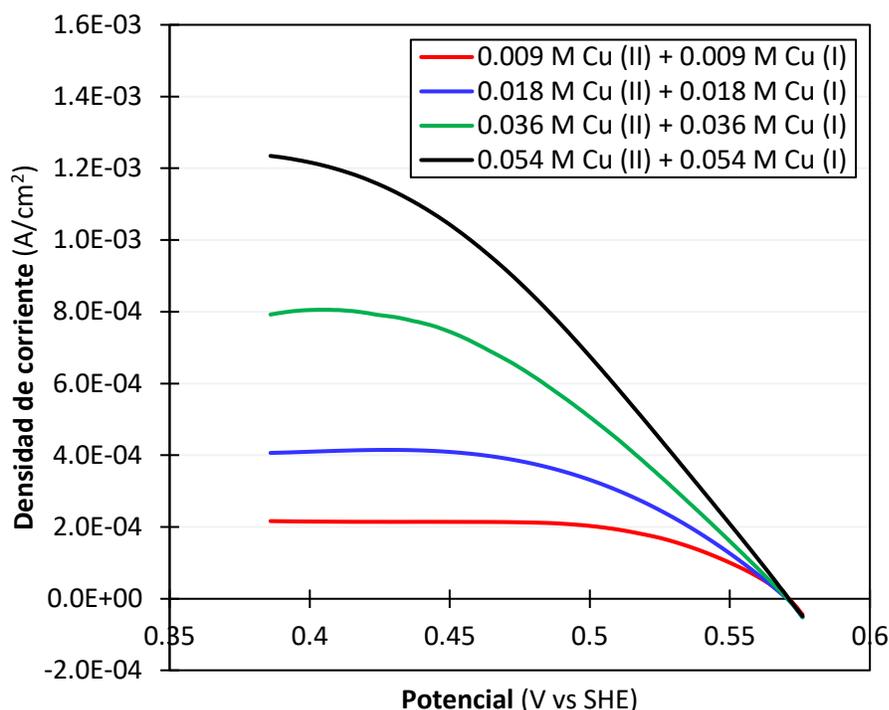


Figura 5.24. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).

Tabla 5.19. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.

[Cu] total, nom (Mol/L)	[Cu] total, real (Mol/L)	E_{reposito} (V vs SHE)	$E_{\text{h solución}}$ (V vs SHE)	$E_{\text{mix, exp}}$ (V vs SHE)
0.018	0.0188	0.385	0.576	0.57104
0.036	0.0386	0.386	0.576	0.57052
0.072	0.0719	0.386	0.576	0.57061
0.108	0.1079	0.385	0.576	0.57113

5.3.4. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I).

Las curvas i vs E de la Figura 5.25 muestran las curvas la polarización total del electrodo de calcopirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) (2/3, 1, 2 y 4) y manteniendo constante la concentración de Cu (II): 0.036M. El rango de barrido fue desde el potencial de la solución con cloruro que contenía Cu (II) y Cu (I) hasta el potencial de reposo final de la calcopirita en la solución base (4M NaCl+0.1M HCl). Previo al barrido, se midió el potencial mixto en cada condición evaluada. En la Tabla 5.20 se detallan los valores experimentales del potencial de reposo, del potencial de la solución lixivante y del potencial mixto.

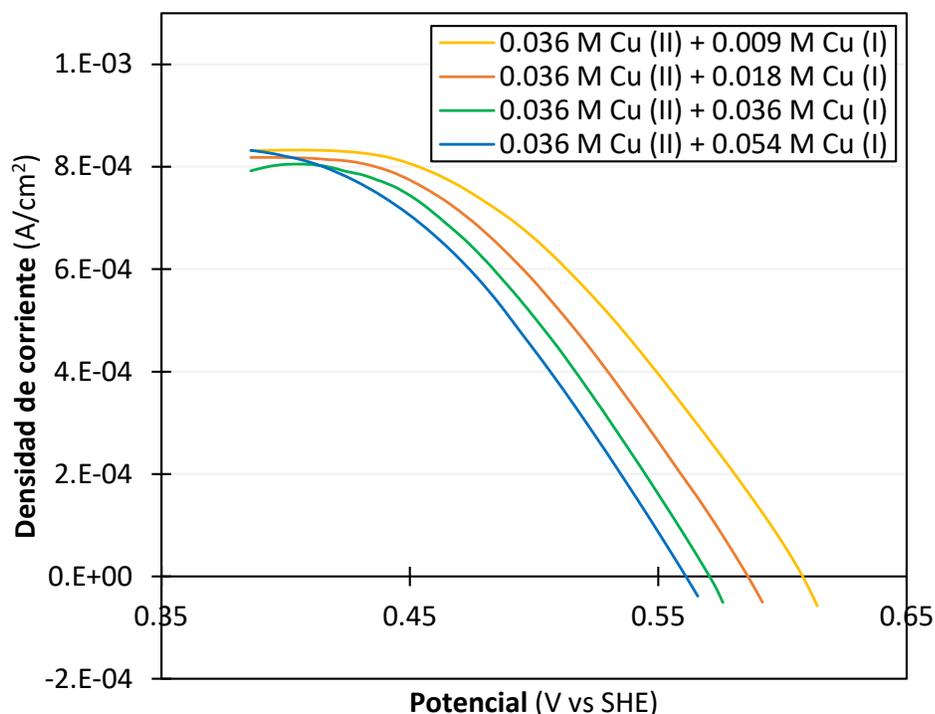


Figura 5.25. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes razones $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$: 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1 mV/s).

Tabla 5.20. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes razones $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$.

$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)}}_{\text{nom}}$	$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)}}_{\text{real}}$	E_{reposito} (V vs SHE)	$E_{\text{h solución}}$ (V vs SHE)	$E_{\text{mix, exp}}$ (V vs SHE)
2/3	0.697	0.385	0.566	0.56119
1/1	1.052	0.386	0.576	0.57061
2/1	1.987	0.387	0.592	0.58621
4/1	4.582	0.386	0.614	0.60810

De acuerdo con los resultados de la Figura 5.25 y los datos de la Tabla 5.20, el aumento de la razón $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$ en la solución resultó en un incremento en el potencial mixto. Esto se relaciona directamente con el poder oxidativo de la solución lixivante, el cual depende fuertemente de la razón $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$, como lo precisa la Ecuación de Nernst. En la figura también se observa que la corriente límite fue prácticamente la misma en todos los casos evaluados. Esto estaría asociado principalmente a que la corriente límite catódica es proporcional a la concentración de las especies oxidadas y en todos los sistemas se mantuvo constante la concentración de Cu (II) (Bard y Faulkner, 2001). Por otro lado, los potenciales de reposo prácticamente se mantuvieron constantes, lo que es esperable dado que el electrodo de trabajo de calcopirita recibió el mismo pretratamiento al evaluar el efecto de la concentración de Cu total y el efecto de la razón $\text{Cu (II)}/\text{Cu (I)}$.

5.3.5. Efecto de la concentración de cloruro.

Las curvas i vs E de la polarización total del electrodo de calcopirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de cloruro (0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M) y manteniendo constante la razón Cu (II)/Cu(I):1 se muestran en la Figura 5.26. Los valores experimentales del potencial de reposo de la calcopirita, el potencial de la solución con especies de Cu y el potencial mixto medido previo al barrido de la curva total se detallan en la Tabla 5.21. Todos estos potenciales se midieron en soluciones a las diferentes concentraciones de cloruro establecidas.

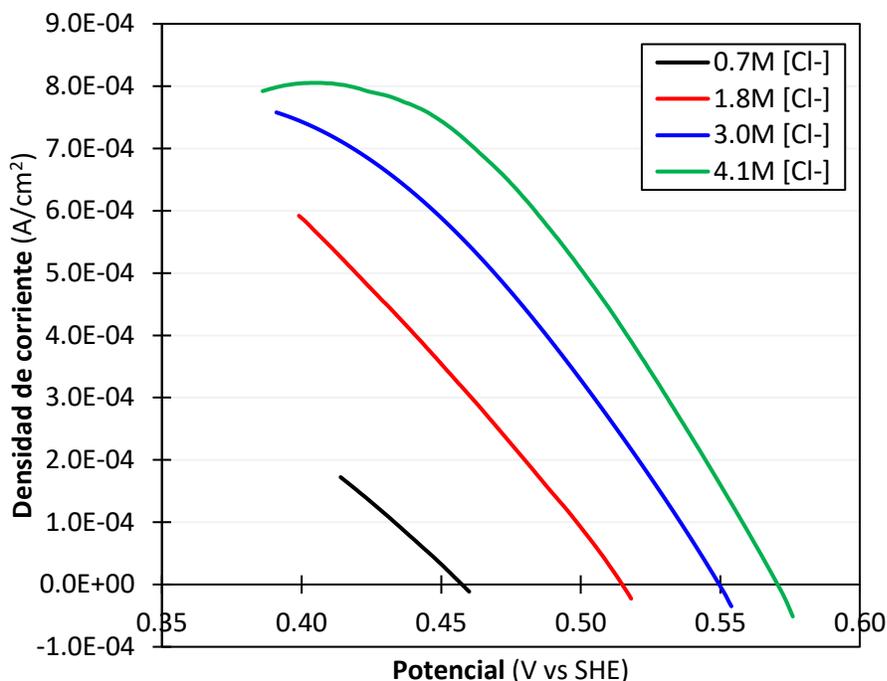


Figura 5.26. Curvas de polarización total de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro con Cu (II) a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C Velocidad de barrido: 1 mV/s).

Tabla 5.21. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de cloruro y Cu (II)/Cu (I): 1.

[Cl ⁻] nom (Mol/L)	[Cl ⁻] real (Mol/L)	E _{reposito} (V vs SHE)	E _{h solución} (V vs SHE)	E _{mix, exp} (V vs SHE)
0.7	0.806	0.414	0.460	0.45740
1.8	1.907	0.399	0.518	0.51481
3.0	3.106	0.391	0.554	0.54966
4.1	4.209	0.386	0.576	0.57061

Los resultados de la Figura 5.26 y de la Tabla 5.21 muestran que a medida que aumentó la concentración de cloruro en la solución base (4M NaCl+0.1M HCl) el potencial de reposo fue decreciendo. Esto indica que a altas concentraciones de cloruro la disolución de la calcopirita

podría ocurrir a potenciales más catódicos. Asimismo, la variación de la concentración de cloruro tuvo un efecto significativo sobre el potencial de la solución lixivante que contiene especies de Cu. Esto se debe a que el par redox Cu (II)/Cu(I) tiene la capacidad de formar cloro-complejos de carácter fuerte, muy estables en solución, especialmente el Cu (I). En consecuencia, el potencial de la solución lixivante aumenta proporcionalmente con la concentración de cloruro (Havlik, 2008b; Winand, 1991).

A partir de los resultados anteriores, se evidencia que el rango entre el potencial de reposo y el potencial de la solución con especies de Cu fue aumentando (en ambas direcciones) con el incremento de la concentración de cloruro, por lo que la zona activa de la calcopirita, donde se podría disolver sería un intervalo de potencial más amplio. Con respecto al potencial mixto, este tuvo una tendencia similar al potencial de la solución con especies de Cu. Lo cual es esperable, dado que la solución lixivante tuvo un mayor poder oxidativo a concentraciones de cloruro más elevadas.

En la Figura 5.26 también se observa que la forma de las curvas i vs E fueron diferentes entre ellas. A concentraciones más altas de cloruro (3.0 y 4.1 M) se logra distinguir que en un intervalo de potencial la corriente se mantuvo prácticamente constante, es decir, apareció una corriente límite. Por otro lado, a concentraciones más bajas de cloruro (0.7 y 1.8 M) solo se distingue una zona donde existió un aumento de la corriente. Esta diferencia podría estar relacionada al rango de potencial evaluado. A bajas concentraciones de cloruro el rango de potencial entre el potencial de reposo y el potencial de la solución con especies de Cu fue más corto, por lo que se esperaría que a potenciales más catódicos (por debajo al potencial de reposo) aparezca una corriente límite.

5.3.6. Modelos cinéticos de la disolución de la calcopirita en medio cloruro con Cu (II).

Las curvas de polarización total se utilizaron para modelar los subprocesos anódicos y catódicos de la disolución de calcopirita en medio cloruro con Cu (II). Para ello, se utilizó un método de superposición que busca reproducir la curva de polarización total a partir de la modelación de las componentes elementales, es decir, la rama anódica y catódica.

Previo a la modelación, se realizó un análisis preliminar cualitativo de cada curva de polarización total con la finalidad de seleccionar ecuaciones apropiadas para la modelación de los subprocesos anódicos y catódicos que conforman esta curva. En las Figuras 5.24, 5.25 y 5.26 se logra distinguir, a excepción de la curva de polarización total a 0.7 y 1.8 M Cl^- , que a potenciales inferiores del potencial mixto la curva de polarización total estaba compuesta por una zona donde existió un aumento lineal de la corriente, una zona donde la corriente prácticamente se mantuvo constante y una zona mixta. Por otro lado, a potenciales superiores del potencial mixto se identifica solo una zona donde la corriente aumentó linealmente. Además, al analizar las curvas anódicas experimentales (Figura 5.23) en la solución base se pudo identificar que la corriente no tuvo un aumento exponencial.

A partir de las zonas identificadas en la curva de polarización total, se decidió utilizar el modelo de Butler-Volmer que incluye procesos de transferencia de masa y carga para la modelación del subproceso catódico (Ecuación 5.26), mientras que, para la modelación del subproceso anódico se seleccionó la versión simplificada de este modelo (Ecuación 5.27), dado que en esta rama el potencial mixto se ubica a altos sobrepotenciales, por lo que es posible simplificar el modelo y solo considerar una componente. Las ecuaciones utilizadas se detallan a continuación:

$$i = i_{o,c} \left[\left(1 - \frac{i}{i_{L,c,c}} \right) \exp(t_{c,c} \eta_c) - \left(1 - \frac{i}{i_{L,a,c}} \right) \exp(t_{a,c} \eta_c) \right] \quad (5.26)$$

$$i = i_{o,a} \left[- \left(1 - \frac{i}{i_{L,a,a}} \right) \exp(t_{a,a} \eta_a) \right] \quad (5.27)$$

Donde t_c y t_a corresponden a la pendiente inversa de Tafel catódica y anódica ($1/V$), respectivamente. Por lo tanto, los parámetros cinéticos que se utilizaron para describir la reducción de Cu (II) sobre la superficie de la calcopirita, es decir, el subproceso catódico, fueron: la densidad de corriente límite ($i_{L,a}$ y $i_{L,c}$), la densidad de corriente de intercambio (i_0) y la pendiente inversa de Tafel (t_a y t_c). De la misma manera, la disolución de calcopirita, es decir, el subproceso anódico, fue descrito mediante los parámetros: densidad de corriente límite ($i_{L,a}$), densidad de corriente de intercambio (i_0) y la pendiente inversa de Tafel (t_a).

Acorde al método de cálculo utilizado, la sumatoria de la corriente anódica y catódica conforman la corriente total modelada, por lo que para encontrar los parámetros cinéticos más apropiados se minimizó el error cuadrático medio entre esta sumatoria y la curva de polarización total experimental. Asimismo, dentro de la modelación se consideró como principal restricción que la corriente anódica y catódica modelada tuvieran la misma magnitud en el potencial mixto experimental (o un potencial muy cercano al experimental).

5.3.6.1. Efecto de la concentración de Cu total.

El efecto de la concentración de Cu total, manteniendo constante la razón Cu (II)/Cu (I): 1 se evaluó con la finalidad de determinar si la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro mejora con el aumento de Cu (II) (el agente oxidante), cuando la solución lixivante también contiene especies de Cu (I) a la misma concentración del Cu (II).

En la Tabla 5.22, se detallan los valores de los parámetros cinéticos anódicos y catódicos establecidos para las diferentes concentraciones de Cu total (a razón Cu (II)/ Cu(I):1). Estos parámetros cinéticos permitieron minimizar el error cuadrático medio entre la curva de polarización total experimental y la modelada, la cual se obtuvo a partir de la suma de la curva anódica y catódica modelada en cada potencial.

Tabla 5.22. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.

[Cu] total (Mol/L)	Parámetros catódicos					Parámetros anódicos		
	$i_{0,c}$ (A/cm ²)	$t_{c,c}$ (1/V)	$t_{a,c}$ (1/V)	$i_{Lc,c}$ (A/cm ²)	$i_{La,c}$ (A/cm ²)	$i_{0,a}$ (A/cm ²)	$t_{a,a}$ (1/V)	$i_{La,a}$ (A/cm ²)
0.018	1.69E-04	-27.26	11.68	2.50E-04	1.69E-04	2.43E-06	15.58	6.11E-04
0.036	1.74E-04			4.59E-04	3.90E-04			
0.072	1.81E-04			8.62E-04	8.02E-04			
0.108	1.91E-04			1.29E-03	1.21E-03			

Los resultados revelan que la densidad de corriente de intercambio (i_0) de la rama catódica aumentó levemente con el incremento de la concentración de Cu total. Esto podría deberse a que el i_0 es un parámetro que depende de la composición del electrolito, especialmente de la concentración de las especies oxidadas y reducidas presentes. Por lo que, al evaluar el Cu total, donde se aumentó tanto de la concentración de Cu (II) como de Cu (I) es consistente que este parámetro haya incrementado proporcionalmente con el Cu total. Para el caso de la rama anódica la densidad de corriente de intercambio (i_0) fue la misma en todas las condiciones evaluadas. Lo que es esperable, dado que la curva anódica suele ser intrínseca del mineral en un medio libre de oxidantes, por lo que los parámetros cinéticos que la describen no tendrían que verse afectados por la concentración de Cu total. Asimismo, que el subproceso anódico pueda describirse con los mismos parámetros cinéticos muestra que el pretratamiento anódico recibido permitió obtener superficies reproducibles, dado que el rango de barrido en todos los casos fue el mismo.

Por otro lado, comparando los i_0 se observa que los i_0 de la rama anódica tuvieron una magnitud muy inferior a los i_0 de la rama catódica. Esto implicaría que el subproceso anódico, es decir, la oxidación de la calcopirita, al ser el paso más lento, fue el subproceso que controló la disolución de calcopirita en este sistema. Por su parte, los resultados de las pendientes inversas de Tafel de la rama catódica indican que el proceso de reducción de Cu (II) y el proceso de oxidación de Cu (I) ambos sobre la superficie de calcopirita no fueron simétricos, ya que estos parámetros fueron distintos entre sí. En cuanto a la corriente límite de la rama catódica, los resultados muestran que este parámetro fue proporcional a la concentración de Cu total. Específicamente, el $i_{Lc,c}$ depende de la concentración de Cu (II), mientras que, el $i_{Lc,a}$ depende de la concentración de Cu (I). Dado que las soluciones contenían la misma concentración de Cu (II) y Cu (I), es consistente que la magnitud de $i_{Lc,c}$ y de $i_{Lc,a}$ fuese muy similar entre cada concentración de Cu total evaluada.

Los resultados de la modelación de los subprocesos anódicos y catódicos a diferentes concentraciones de Cu total (a razón Cu (II)/Cu (I): 1) se muestran en la Figura 5.27. A modo de identificar de mejor manera el potencial mixto y la corriente de corrosión, se graficó los valores absolutos de la corriente de la rama anódica.

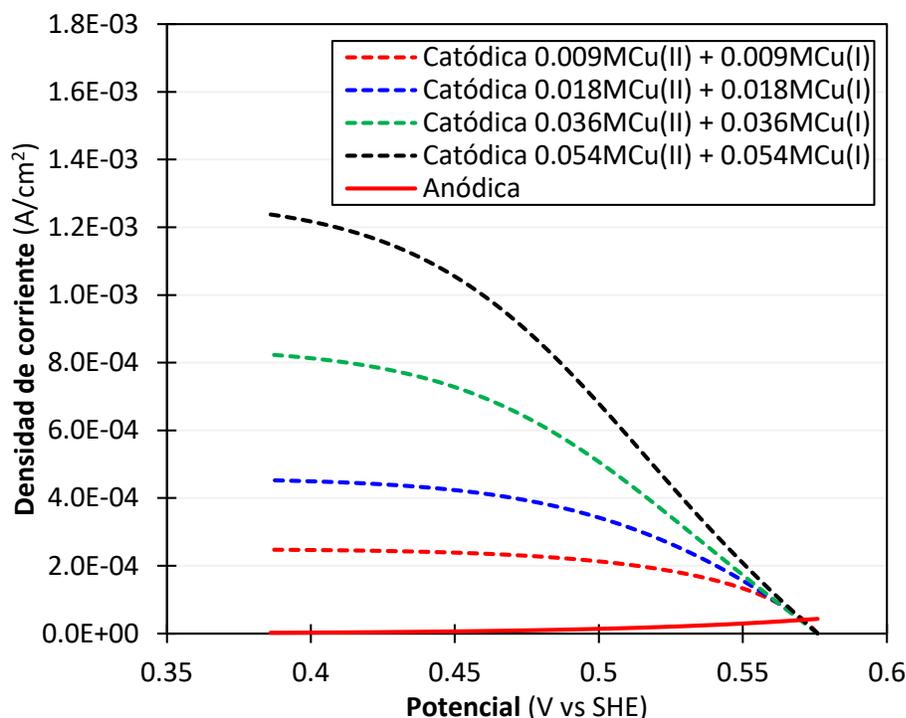


Figura 5.27. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I):1, T: 25°C).

Los valores del potencial mixto y la corriente de corrosión establecidos para cada condición evaluada se detallan en la Tabla 5.23. Estos valores se determinaron a partir de teoría del potencial mixto, por lo que el potencial donde la corriente anódica y catódica se igualaron, es decir, donde se interceptaron estas curvas, definió el potencial mixto y la corriente de corrosión asociada. Según los resultados de esta tabla, el potencial mixto y la corriente de corrosión fueron muy similares en todas las condiciones evaluadas. Esto indica que la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro no mejoraría si la concentración de Cu (II) aumenta a la par que la de Cu (I), es decir con el aumento de la concentración de Cu total a una razón Cu (II)/ Cu (I): 1. Esto podría estar asociado a que el potencial de la solución lixivante fue el mismo en todas las condiciones evaluadas, dado que la razón Cu (II)/Cu (I) se mantuvo constante.

Tabla 5.23. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total.

[Cu] total, nom (Mol/L)	[Cu] total, real (Mol/L)	$E_{\text{mix, mod}}$ (V vs SHE)	$i_{\text{corr, mod}}$ (A/cm ²)	R^2
0.018	0.0188	0.57108	4.051E-05	0.981
0.036	0.0386	0.57052	4.001E-05	0.992
0.072	0.0719	0.57039	4.011E-05	0.999
0.108	0.1079	0.57069	4.029E-05	0.999

Finalmente, la Figura 5.28 muestra la curva de polarización total experimental y modelada. La curva modelada se obtuvo a partir de sus componentes elementales, es decir, de la modelación de la curva de polarización anódica y catódica. Según los resultados, se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los modelados. En todos los casos, se obtuvo un coeficiente de correlación (R_2) superior a 0.98. Lo que corrobora que los parámetros cinéticos establecidos fueron adecuados.

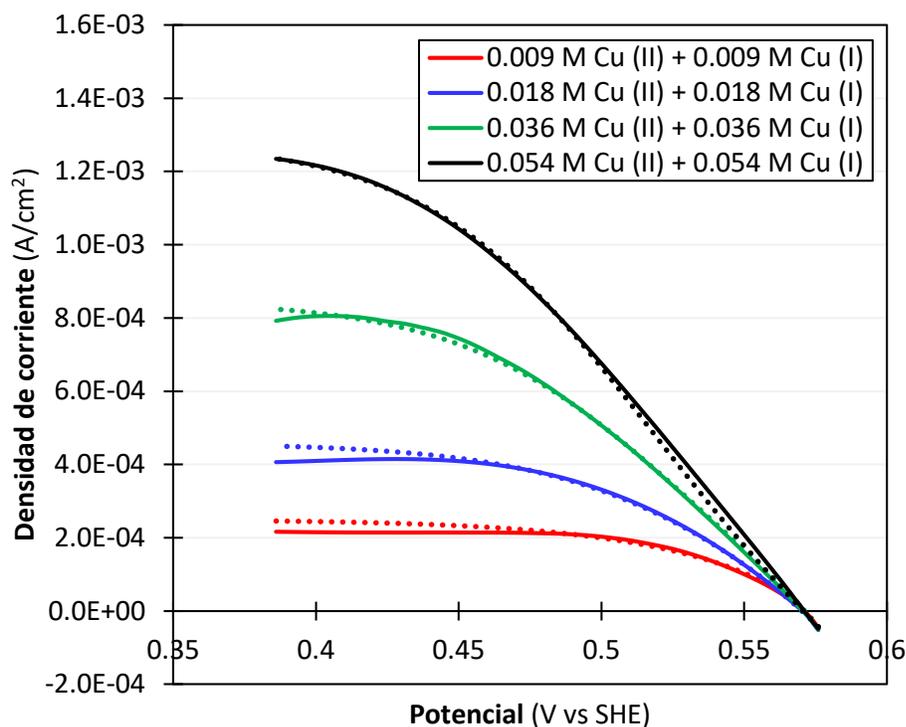


Figura 5.28. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (4M NaCl, 0.1M HCl, Cu (II)/Cu (I): 1, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).

5.3.6.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).

Se evaluó el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I) con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro se ve o no afectada cuando se mantiene constante la concentración de Cu (II) (el agente oxidante) y se varía la concentración de Cu (I) en una solución lixivante.

La Tabla 5.24 muestra los parámetros cinéticos que describen los subprocesos anódicos y catódicos de las diferentes razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas. Según los resultados, los i_0 de la rama catódica disminuyeron con el aumento de la razón Cu (II)/Cu (I). Esto podría estar relacionado con la concentración de Cu total que contenía cada solución. El i_0 depende de la concentración de las especies oxidadas (Cu (II)) y reducidas (Cu (I)) presentes en el electrolito, es decir, depende de la concentración de Cu total. El mantener constante la concentración de Cu (II) y variar la de Cu (I), condujo a tener concentraciones de Cu total más bajas a razones Cu (II)/Cu (I) más altas. Por lo

tanto, es esperable que el i_0 fuese menor a medida que aumentó la razón Cu (II)/Cu (I), dado que la concentración de Cu total en el sistema fue más baja.

Tabla 5.24. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

Cu (II) Cu (I)	Parámetros catódicos				Parámetros anódicos			
	$i_{0,c}$ (A/cm ²)	$t_{c,c}$	$t_{a,c}$	$i_{Lc,c}$ (A/cm ²)	$i_{La,c}$ (A/cm ²)	$i_{0,a}$ (A/cm ²)	$t_{a,a}$	$i_{La,c}$ (A/cm ²)
2/3	1.94E-04	-27.26	11.68	8.62E-04	1.09E-03	2.53E-06	15.58	8.72E-04
1/1	1.81E-04				8.02E-04	2.43E-06		6.11E-04
2/1	1.56E-04				4.28E-04	2.26E-06		3.94E-04
4/1	1.30E-04				2.18E-04	2.06E-06		1.99E-04

Con respecto a los i_0 anódicos, estos disminuyeron ligeramente a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó. Esto implicaría que la cinética de la rama anódica fue más lenta a una razón Cu (II)/Cu (I) más alta, lo que podría estar asociada a fenómenos pasivantes que se acentúan a medida que incrementa la razón Cu (II)/Cu (I), es decir, a potenciales más elevados. Por otro lado, al comparar los i_0 de la rama catódica y anódica también se observa que el subproceso anódico controló este proceso de lixiviación de calcopirita, ya que el i_0 anódico fue muy inferior al i_0 catódico.

Del análisis de la corriente límite, se pudo establecer que los $i_{Lc,c}$ fueron prácticamente los mismos en todos los casos evaluados. Lo cual es esperable dado que las soluciones contenían la misma concentración de Cu (II), que es la especie que se reduce en la superficie de la calcopirita. Por lo contrario, los $i_{La,c}$ fueron distintos, estos disminuyeron a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó. Este parámetro depende de la concentración de Cu (I) que se oxida sobre la superficie de calcopirita. Por lo tanto, es consistente que a razones Cu (II)/Cu (I) elevadas, donde existían concentraciones de Cu (I) bajas, los $i_{La,c}$ hayan sido menores. En tanto a las pendientes inversas de Tafel, se pudo establecer que la rama catódica, al tener distintas pendientes inversas de Tafel, sus componentes no serían simétricas.

Las curvas resultantes de la modelación de la rama anódica y catódica a cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada se muestran en la Figura 5.29. Esta figura muestra los valores absolutos la corriente de la rama anódica para identificar de mejor manera el potencial mixto y la corriente de corrosión de cada condición evaluada. En la Tabla 5.25 se detallan los valores del potencial mixto y de la corriente de corrosión para cada razón Cu (II)/Cu (I) testada establecidos a partir de la modelación.

Según los resultados de la Figura 5.29 y de la Tabla 5.25, el potencial mixto y la corriente de corrosión incrementaron con el aumento de la razón Cu (II)/Cu (I). Esto indica que la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro mejoró a razones Cu (II)/Cu (I) más altas, pese a que la concentración de Cu (II) se mantuvo constante. Este comportamiento es común en procesos que cuentan con un mecanismo electroquímico de reacción, donde la velocidad de disolución depende

ampliamente del poder oxidativo de la solución lixiviante, es decir, del potencial que se establece en el sistema. Por lo tanto, es consistente que la influencia de la razón Cu (II)/ Cu (I) sobre la disolución de la calcopirita sea más significativa que la concentración de Cu (II) a razón Cu (II)/Cu (I) constante.

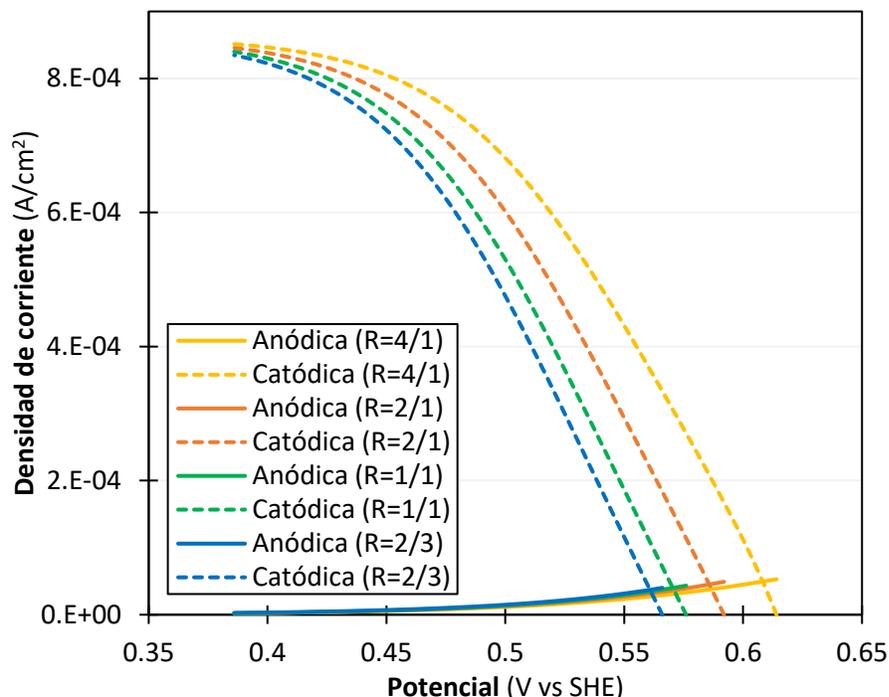


Figura 5.29. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C).

Tabla 5.25. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)_{nom}}$	$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)_{real}}$	$E_{\text{mix, mod}}$ (V vs SHE)	$i_{\text{corr, mod}}$ (A/cm ²)	R^2
2/3	0.697	0.56088	3.697E-05	0.999
1/1	1.052	0.57039	4.011E-05	0.999
2/1	1.987	0.58585	4.499E-05	0.999
4/1	4.582	0.60821	4.941E-05	0.999

Finalmente, en la Figura 5.30 se muestra la curva de polarización total experimental junto con la curva de polarización total resultante de la modelación de la rama anódica y catódica a las diferentes razones Cu (II)/Cu (I). Según esta figura, la correlación entre los datos experimentales y los modelados fue bastante buena, lo que evidencia que los parámetros cinéticos determinados para modelar los subprocesos anódicos y catódicos fueron adecuados. En la Tabla 5.25 se detallan los coeficientes de correlación de cada condición evaluada.

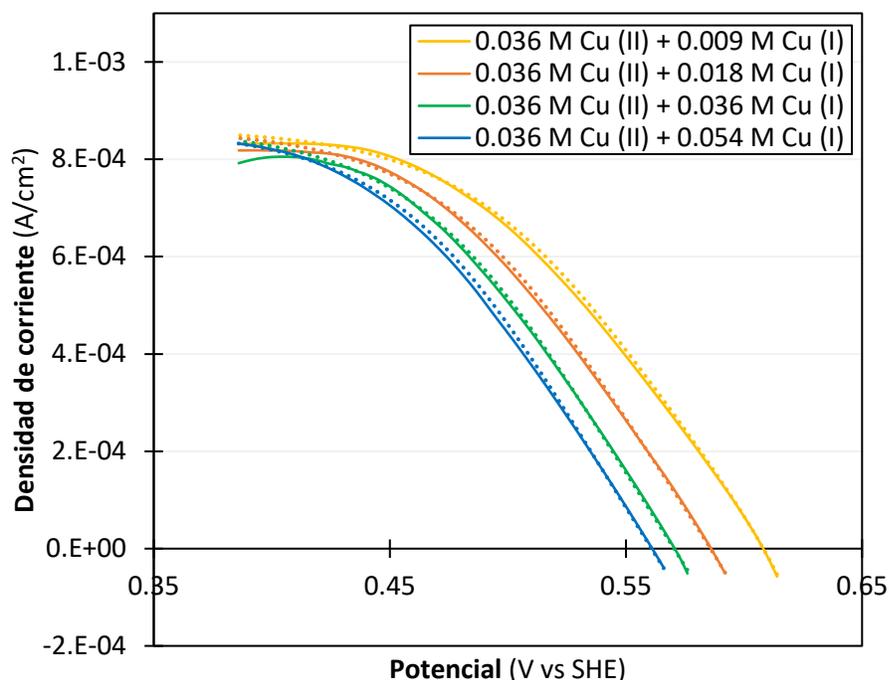


Figura 5.30. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).

5.3.6.3. Efecto de la concentración de cloruro.

El efecto de la concentración de cloruro, manteniendo constante la razón Cu (II)/Cu (I): 1 se evaluó con la finalidad de determinar si la velocidad de disolución de calcopirita mejora al cambiar la composición del medio, específicamente al variar la concentración de cloruro.

En la Tabla 5.26 se muestran los parámetros cinéticos que describen los subprocesos anódicos y catódicos a las diferentes concentraciones de cloruro evaluadas.

Tabla 5.26. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de CuFeS_2 a diferentes concentraciones de cloruro y una razón Cu (II)/ Cu (I): 1.

[Cl] (Mol/L)	Parámetros catódicos				Parámetros anódicos			
	$i_{0,c}$ (A/cm ²)	$t_{c,c}$	$t_{a,c}$	$i_{Lc,c}$ (A/cm ²)	$i_{La,c}$ (A/cm ²)	$i_{0,a}$ (A/cm ²)	$t_{a,a}$	$i_{La,a}$ (A/cm ²)
0.7	5.28E-05	-27.26	11.68	7.23E-04	8.05E-05	8.62E-06	15.58	2.51E-05
1.8	9.59E-05			7.64E-04	1.82E-04	4.32E-06		1.11E-04
3.0	1.38E-04			8.12E-04	3.55E-04	2.99E-06		3.21E-04
4.1	1.81E-04			8.62E-04	8.02E-04	2.43E-06		6.11E-04

Al analizar las tendencias de estos resultados se observa que la densidad de corriente de intercambio de la rama catódica ($i_{0,c}$) aumentó con el incremento de la concentración de cloruro. Dado que se

mantuvo constante la razón Cu (II)/Cu (I) en 1, este incremento estaría asociada netamente al efecto de la concentración de cloruro. El subproceso catódico consiste en la reducción de Cu (II) sobre la superficie de calcopirita, lo que genera en el medio especies Cu (I). En este sentido, puesto que el Cu (I) es más estable en soluciones con altas concentraciones de cloruro es probable que el aumento del i_0 estaría relacionado con el aumento de la estabilidad del Cu (I) en el sistema.

Por lo contrario, la densidad de corriente de intercambio de la rama anódica ($i_{0,a}$) disminuyó a medida que aumentó la concentración de cloruro. Esto podría estar relacionado con el pretratamiento anódico recibido, dado que se utilizó soluciones base con distintas concentraciones de cloruro, así como, rangos de barrido distintos durante el pretratamiento. Por lo que, es probable que las capas que se formaron en la superficie de la calcopirita tuvieron una composición distinta. El i_0 es un parámetro que se relaciona con la constante cinética, en el caso de la reacción anódica, la disminución del i_0 indica que la velocidad de la reacción anódica se tornó más lenta con la adición de cloruro, por lo que se requieren altos sobrepotenciales de activación para alcanzar una corriente determinada. Al igual que en los otros efectos evaluados, los i_0 catódicos fueron mayores que los i_0 anódicos, lo que implicaría que el subproceso anódico controla el proceso de lixiviación de calcopirita en medio cloruro con Cu (II).

Para la condición de 0.7 y 1.8M de cloruro, en la curva de polarización total (Figura 5.26) no se identificó la aparición de una corriente límite. Para establecer si era adecuado incluir o no la corriente límite en la modelación a estas condiciones de cloruro se realizaron curvas de polarización total hasta potenciales por debajo del E reposo de la calcopirita. Esto permitió verificar que a potenciales más catódicos apareció una corriente límite, por lo que se decidió considerar este parámetro en la modelación. Al examinar la tendencia que tuvieron los $i_{L,c}$ y $i_{La,c}$ se observa que estos aumentaron ligeramente con la adición de cloruro. Esto indica que la velocidad de transferencia de masa mejoró con el aumento de la concentración de cloruro. Dado que las soluciones contenían la misma concentración de Cu (II) y Cu (I) (Razón 1/1), este comportamiento podría estar asociado al incremento del coeficiente de difusión, como resultado del aumento de la estabilidad de las especies de Cu en altas concentraciones de cloruro. Con respecto a las pendientes inversas de Tafel, los resultados revelaron que la rama catódica no sería simétrica, dado que pendientes inversas de Tafel fueron distintas en cada componente.

La Figura 5.31 muestra los resultados de la modelación del subproceso anódico y catódico a cada concentración de cloruro evaluada. Esta figura presenta los valores absolutos la corriente de la rama anódica con la finalidad de identificar de mejor manera el potencial mixto y la corriente de corrosión de cada condición evaluada. En la Tabla 5.27 se detallan los valores del potencial mixto y de la corriente de corrosión para cada concentración de cloruro evaluada, los cuales fueron determinados a partir de la modelación.

Los resultados de la Figura 5.31 y de la Tabla 5.27 revelan que el potencial mixto y la corriente de corrosión incrementaron con el aumento de la concentración de cloruro. Esto estaría asociado principalmente al potencial de la solución lixivante que se establece en el sistema. A altas

concentraciones de cloruro, se alcanzó potenciales más elevados para una misma razón Cu (II)/Cu (I), dado que la estabilidad del Cu (I) mejora. En consecuencia, la velocidad de disolución de la calcopirita se vio favorecida. Por lo tanto, al igual que la razón Cu (II)/Cu (I), este comportamiento reitera que este proceso de disolución de calcopirita se rige bajo un mecanismo electroquímico de reacción que depende fuertemente del potencial. Adicionalmente, al analizar las curvas del subproceso anódico y catódico, se observa que el aumento de la corriente de corrosión estaría relaciona con el subproceso catódico, puesto que la velocidad de la reacción catódica se vio favorecida con al aumento del cloruro en el sistema.

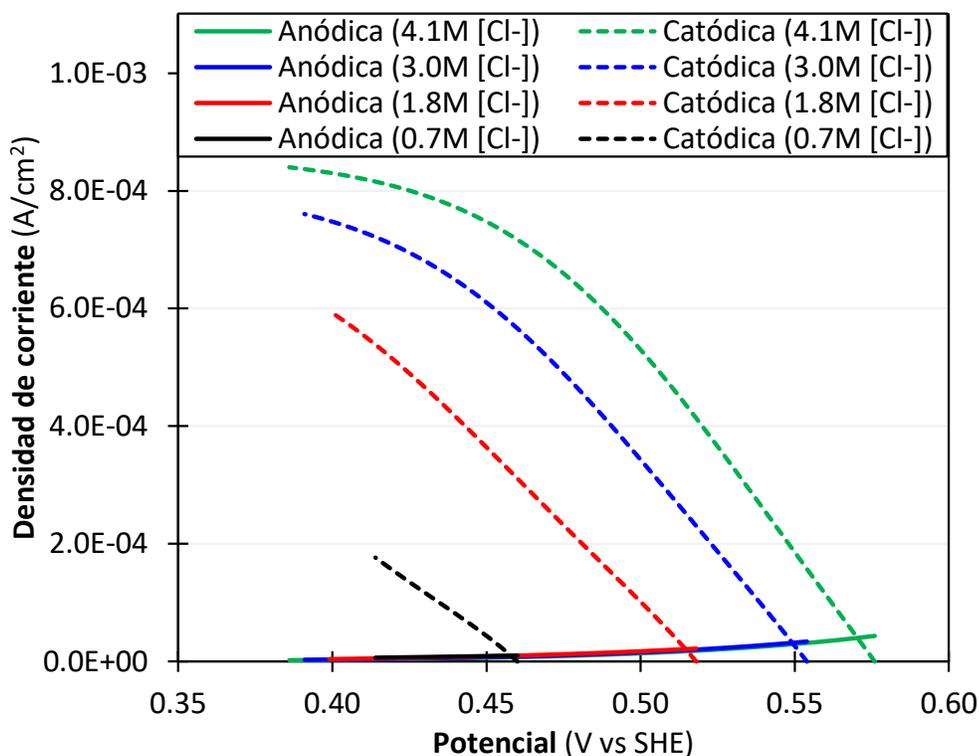


Figura 5.31. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS_2 a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (Cu (II)/ Cu (I): 1, T: 25°C).

Tabla 5.27. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de CuFeS_2 a diferentes concentraciones de cloruro y una razón Cu (II)/ Cu (I): 1.

$[\text{Cl}^-]_{\text{nom}}$ (Mol/L)	$[\text{Cl}^-]_{\text{real}}$ (Mol/L)	$E_{\text{mix, mod}}$ (V vs SHE)	$i_{\text{corr, mod}}$ (A/cm ²)	R^2
0.7	0.806	0.45787	1.016E-05	0.999
1.8	1.907	0.51452	2.115E-05	0.999
3.0	3.106	0.54929	3.171E-05	0.999
4.1	4.209	0.57039	4.011E-05	0.999

Finalmente, en la Figura 5.32 se muestra la curva de polarización total experimental junto con la curva de polarización total obtenida a partir de la modelación de la rama anódica y catódica a diferentes concentraciones de cloruro. Según los resultados existió una alta correlación entre los

datos experimentales y los modelados. En la Tabla 5.27 se detallan los coeficientes de correlación de cada condición evaluada.

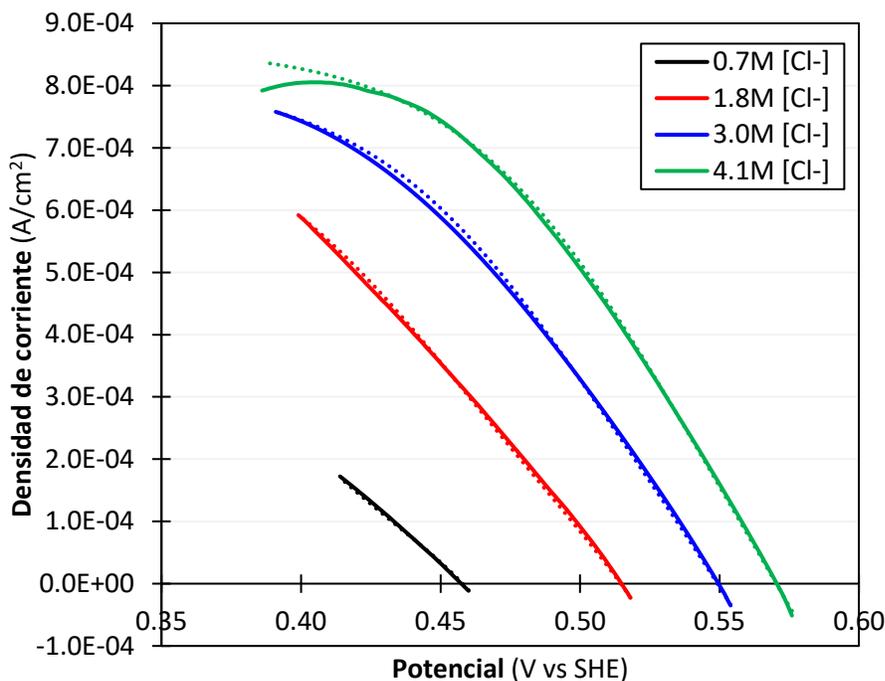


Figura 5.32. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de CuFeS_2 a diferentes concentraciones de cloruro: 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M (T: 25°C, Cu (II)/Cu (I): 1, Velocidad de barrido: 1mV/s).

5.3.7. Modelos cinéticos en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro.

Los resultados de la modelación los subprocesos catódicos y anódicos de la disolución de la calcopirita mostraron que la corriente de corrosión dependía principalmente de la razón Cu (II)/Cu (I) y de la concentración de cloruro. Por su parte, la concentración de Cu total no presentó ningún efecto significativo sobre la velocidad de disolución de la calcopirita. Por este motivo, las ecuaciones cinéticas para describir la rama anódica y catódica se plantearon solo en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y de la concentración de cloruro.

En este sentido, para obtener estas ecuaciones cinéticas se realizaron regresiones lineales que permitieron obtener ecuaciones empíricas del i_o anódico, del i_{La} anódico, del i_o catódico, del i_{Lc} catódico, del i_{La} catódico y del E_h de la solución (potencial de equilibrio de la rama catódica) en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y de la concentración de cloruro. Para el caso del potencial de reposo (potencial de equilibrio de la rama anódica), dado que este solo dependía de la concentración de cloruro, la ecuación que se obtuvo fue en función solo de esta variable. Cabe mencionar que para obtener regresiones lineales con alta correlación fue necesario utilizar, en ciertos casos, como variables independientes $\ln [\text{Cl}^-]$ y/o $\ln \text{Cu (II)/Cu (I)}$. Con respecto a la pendiente inversa de Tafel anódica, esta no varió al evaluar la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro, por lo que el valor obtenido en la modelación se incorporó directamente en el modelo cinético

correspondiente (Ecuación 5.26 o 5.27). En la Tabla 5.28 se muestran los coeficientes de cada variable independiente resultantes de las regresiones.

Tabla 5.28. Resultados de la regresión lineal de la calcopirita.

	Ln Cu (II)/Cu (I)	Ln [Cl ⁻]	[Cl ⁻]	Intercepto	R ²
i _{0,c}	-3.386E-05	-	3.759E-05	2.353E-05	0.999
Ln i _{Lc,c}	-	-	0.05168	-7.27469	0.999
Ln i _{La,c}	-0.85394	-	0.66567	-9.92497	0.999
E _{eq,c}	0.02597	0.07029	-	0.47369	0.999
Ln i _{0,a}	-0.10837	-0.76222	-	-11.83643	0.999
Ln i _{La,a}	-0.73408	1.97998	-	-10.22333	0.997
E _{eq,a}	-	-0.01695	-	0.41021	0.999

Al incorporar los coeficientes de la Tabla 5.28 en los modelos cinéticos (Ecuación 5.26 y 5.27) se obtuvieron la Ecuación 5.28 y Ecuación 5.29 para la modelación los subprocesos catódicos y anódicos de la disolución de la calcopirita en medio cloruro, respectivamente. En la práctica, estas ecuaciones son muy útiles, ya que permiten establecer el potencial mixto y la corriente de corrosión en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y de la concentración de cloruro.

Catódica

$$i = i_{o,c} \left[\left(1 - \frac{i}{i_{Lc,c}} \right) \exp(-27.26 \eta_c) - \left(1 - \frac{i}{i_{La,c}} \right) \exp(11.68 \eta_c) \right] \quad (5.28)$$

Donde:

$$i_{o,c} = \left(3.759 (10)^{-5} [Cl^-] - 3.386(10)^{-5} \text{Ln} \frac{Cu(II)}{Cu(I)} + 2.353(10)^{-5} \right)$$

$$i_{Lc,c} = \exp(0.05168[Cl^-] - 7.27469)$$

$$i_{La,c} = \exp\left(0.66567[Cl^-] - 0.85394 \text{Ln} \frac{Cu(II)}{Cu(I)} - 9.92497\right)$$

$$\eta_c = \left(E - 0.07029 \text{Ln}[Cl^-] - 0.02597 \text{Ln} \frac{Cu(II)}{Cu(I)} - 0.47369 \right)$$

Anódica

$$i = i_{o,a} \left[- \left(1 - \frac{i}{i_{La,a}} \right) \exp(15.58 \eta_a) \right] \quad (5.29)$$

Donde:

$$i_{o,a} = \exp\left(-0.10837 \text{Ln} \frac{Cu(II)}{Cu(I)} - 0.76222 \text{Ln} [Cl^-] - 11.83643\right)$$

$$i_{La,a} = - \exp\left(1.97998 \text{Ln}[Cl^-] - 0.73408 \text{Ln} \frac{Cu(II)}{Cu(I)} - 10.22333\right)$$

$$\eta_a = (E - 0.01695 \text{Ln}[Cl^-] + 0.41021)$$

En la Tabla 5.29 se muestran los resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro con Cu (II) calculados utilizando los modelos en función de los parámetros cinéticos encontrados de manera individual y los modelos en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro.

Tabla 5.29. Resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de CuFeS_2 en medio cloruro utilizando el modelo general y el modelo en función de la $[\text{Cl}^-]$ y Cu (II)/Cu (I) .

[Cu (II)] / [Cu (I)]		Modelo general		Modelo en función de la [Cl ⁻] y Cu (II)/Cu (I)	
Nominal	Real	E _{mix} (V vs SHE)	i _{corr} (A/cm ²)	E _{mix} (V vs SHE)	i _{corr} (A/cm ²)
2/3	0.697	0.56088	3.697E-05	0.56050	3.648E-05
1/1	1.052	0.57039	4.011E-05	0.57045	3.987E-05
2/1	1.987	0.58585	4.499E-05	0.58610	4.486E-05
4/1	4.582	0.60821	4.941E-05	0.60801	4.949E-05

[Cl ⁻] (mol/L)		Modelo general		Modelo en función de la [Cl ⁻] y Cu (II)/Cu (I)	
Nominal	Real	E _{mix} (V vs SHE)	i _{corr} (A/cm ²)	E _{mix} (V vs SHE)	i _{corr} (A/cm ²)
0.7	0.806	0.45787	1.016E-05	0.45770	9.694E-06
1.8	1.907	0.51452	2.115E-05	0.51480	2.233E-05
3.0	3.106	0.54929	3.171E-05	0.54933	3.236E-05
4.1	4.209	0.57039	4.011E-05	0.57045	3.987E-05

Estos resultados muestran que las predicciones del potencial mixto y de la corriente de corrosión con las ecuaciones en función de la razón Cu (II)/Cu (I) y la concentración de cloruro fueron prácticamente las mismas que con las ecuaciones en función de los parámetros cinéticos. Por lo que la Ecuación 5.28 y 5.29 serían apropiadas para modelar los subprocesos catódicos y anódicos de la disolución de la calcopirita en medio cloruro en función de Cu(II)/Cu(I) y $[\text{Cl}^-]$.

5.4. Interacción galvánica pirita- calcopirita en medio cloruro.

Se estudió el par galvánico entre la pirita y la calcopirita con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de la calcopirita mejoraría al entrar en contacto con la pirita. El efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de la calcopirita se evaluó a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) , por lo que también fue necesario evaluar la cinética de la pirita bajo distintas razones Cu (II)/Cu (I) . Al igual que la calcopirita, el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con Cu (II) contempla la presencia de dos reacciones que ocurren en forma simultánea. Por un lado, la disolución anódica de la pirita y por otro, la reducción del Cu (II) a Cu (I) sobre la superficie de este mineral. Los resultados experimentales y modelados de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) se presentan a continuación.

5.4.1. Disolución electroquímica de la pirita con Cu (II) en medio cloruro.

5.4.1.1. Pretratamiento anódico de la pirita.

El pretratamiento anódico del electrodo de pirita se realizó con el propósito de verificar si en la superficie de la pirita existen cambios asociados a la formación de subproductos, como fue el caso de la calcopirita. Para ello, se realizaron barridos anódicos sucesivos en la solución base (4M NaCl + 0.1M HCl) desde el potencial de reposo inicial (0.535 V vs SHE) hasta el potencial de la solución que contenía especies de Cu (II) y/o Cu (I) a una razón Cu (II)/ Cu (I): 1 (0.576 V vs SHE). Los resultados de las curvas i vs E de los barridos anódicos sucesivos se muestran en la Figura 5.33.

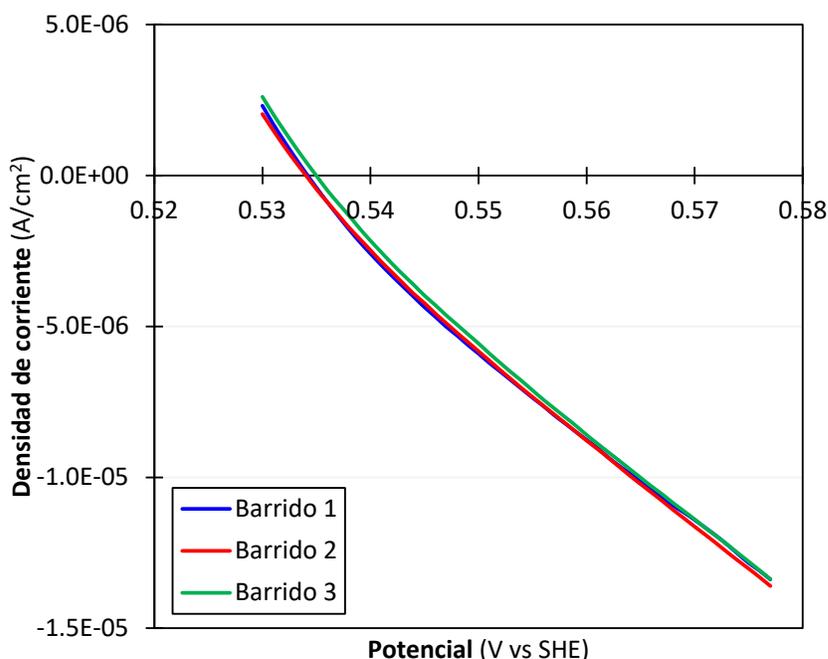


Figura 5.33. Barridos anódicos sucesivos de la FeS_2 en medio cloruro (T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).

Según la Figura 5.33, las curvas i vs E tuvieron un comportamiento muy similar entre cada barrido. Esto evidencia que la superficie del electrodo de pirita no se vio afectada por los barridos anódicos sucesivos que se realizaron en este rango de potencial. Lo que implicaría que en la superficie de la pirita no se estarían formando capas de subproductos que cambien la composición y las características del mineral. Asimismo, el potencial de reposo prácticamente no varió en los distintos barridos realizados. Por lo tanto, en base a estos resultados se estableció que, para el caso de la pirita, no era necesario realizar un pretratamiento anódico antes de obtener la curva de polarización total.

5.4.1.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I).

En la Figura 5.34 se muestran las curvas i vs E de la polarización total del electrodo de pirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) (2/3, 1, 2 y 4) y manteniendo constante la

concentración de Cu (II): 0.036M. El rango de barrido fue desde el potencial de la solución con cloruro que contenía Cu (II) y Cu (I) hasta el potencial de reposo de la pirita en la solución base (4M NaCl+0.1M HCl). Previo al barrido, se midió el potencial mixto en cada condición evaluada. En la Tabla 5.30 se detallan los valores experimentales del potencial de reposo, del potencial de la solución lixiviante y del potencial mixto.

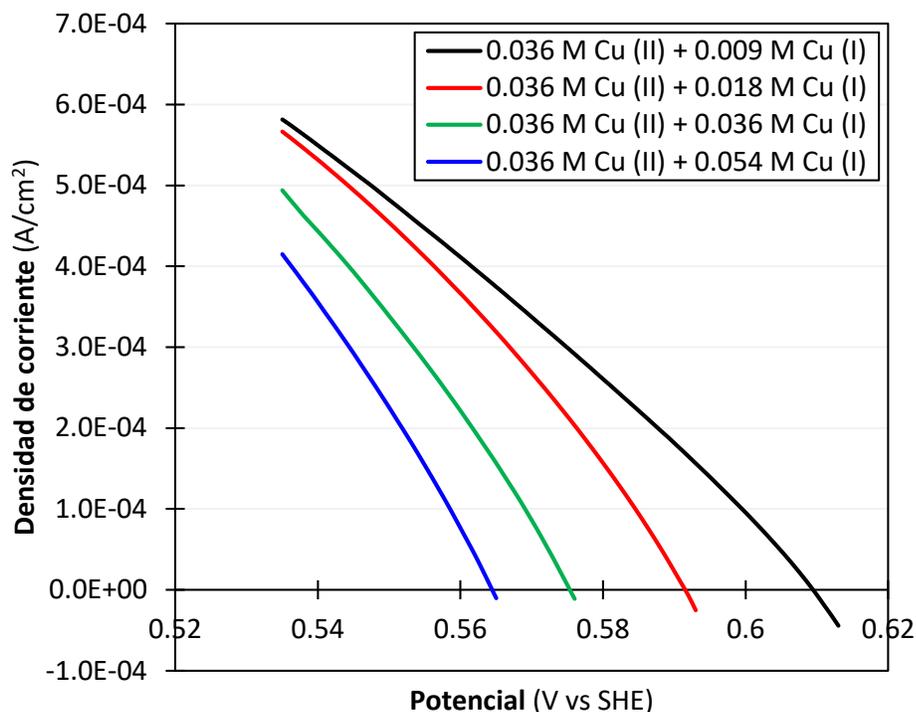


Figura 5.34. Curvas de polarización total de la disolución de FeS₂ en medio cloruro con Cu (II) a diferentes concentraciones de Cu Total: 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M (T: 25°C, Cu (II)/Cu (I):1, Velocidad de barrido=1mV/s).

Tabla 5.30. Datos del potencial de reposo, potencial de la solución y potencial mixto de la FeS₂ en medio cloruro con Cu (II) a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)}}_{\text{nom}}$	$\frac{\text{Cu (II)}}{\text{Cu (I)}}_{\text{real}}$	E reposo (V vs SHE)	E _h solución (V vs SHE)	E mix, exp (V vs SHE)
2/3	0.647	0.535	0.565	0.56442
1/1	0.998	0.534	0.576	0.57532
2/1	1.970	0.535	0.593	0.59165
4/1	4.443	0.534	0.614	0.60932

Los resultados de la Figura 5.34 y los datos de la Tabla 5.30 revelan que el aumento de la razón Cu (II)/ Cu (I) en la solución resultó en un incremento en el potencial de la solución y en el potencial mixto. Esto se relaciona directamente con el poder oxidativo de la solución lixiviante, el cual depende fuertemente de la razón Cu (II)/Cu (I), como lo indica la Ecuación de Nernst (Bard y Faulkner, 2001).

Con respecto al potencial de reposo, dado que no fue necesario someter a la pirita a un pretratamiento anódico y a que se utilizó la misma solución base, se consideró el mismo potencial de reposo en todos los casos. En comparación al potencial de reposo de la calcopirita (en promedio de 0.386V vs SHE en 4M NaCl +0.1M HCl), el de la pirita fue muy superior, lo que indica que la pirita requiere potenciales más anódicos para su disolución. Lo que implica que el rango activo de disolución de la pirita sea más corto que el de calcopirita. Por otro lado, al comparar las curvas de polarización total de ambos sulfuros, se observa que la pirita no presentó la aparición de corrientes límite en los rangos de potencial evaluados, a diferencia de la calcopirita. Sin embargo, a potenciales más catódicos (por debajo del potencial de reposo) se identificó corrientes límite en la curva i vs E de la pirita.

5.4.2. Modelos cinéticos de la disolución de la pirita en medio cloruro con Cu (II).

Las curvas de polarización total se utilizaron para modelar los subprocesos anódicos y catódicos de la disolución de pirita en medio cloruro con Cu (II). Para ello, se utilizó un método de superposición que busca reproducir la curva de polarización total a partir de la modelación de las componentes elementales, es decir, la rama anódica y catódica.

Con la finalidad de seleccionar las ecuaciones adecuadas para la modelación, se realizó un análisis preliminar cualitativo de cada curva de polarización total de la Figura 5.34. A potenciales inferiores al potencial mixto se identificó una zona donde la corriente aumentó considerablemente, sin embargo, a potenciales más catódicos (por debajo del potencial de reposo de la pirita) el aumento de esta corriente empezó a verse limitada, por lo que para la modelación del subproceso catódico se utilizó el modelo de Butler-Volmer que incluye procesos de transferencia de masa y carga (Ecuación 5.26). Por otro lado, a potenciales superiores al potencial mixto solo se identificó que la corriente aumentaba, por lo que para la modelación del subproceso anódico se optó por el modelo de Butler-Volmer general que solo incluye procesos de transferencia de carga (Ecuación 5.30).

$$i = i_{o,c} \left[\left(1 - \frac{i}{i_{L,c,c}} \right) \exp(t_{c,c} \eta_c) - \left(1 - \frac{i}{i_{L,a,c}} \right) \exp(t_{a,c} \eta_c) \right] \quad (5.26)$$

$$i = i_{o,a} [\exp(t_{c,a} \eta_a) - \exp(t_{a,a} \eta_a)] \quad (5.30)$$

Por lo tanto, los parámetros cinéticos utilizados para modelar el subproceso catódico y anódico de la disolución de pirita fueron: la densidad de corriente de intercambio (i_0) y la pendiente inversa de Tafel (t_a y t_c). Adicionalmente, la densidad de corriente límite (i_{La} y i_{Lc}) también se utilizó para el subproceso catódico. Los valores que permitieron minimizar el error cuadrático medio entre la curva de polarización total experimental y la modelada fueron seleccionados para describir cada subproceso. Cabe mencionar que la principal restricción en la modelación fue que la corriente anódica y catódica modelada tuvieran la misma magnitud en el potencial mixto experimental (o un potencial muy cercano al experimental).

5.4.2.1. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).

Se evaluó el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I) con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de pirita en medio cloruro varía cuando se adicionan diferentes concentraciones de Cu (I) en una solución lixivante que contiene una concentración constante de Cu (II) (el agente oxidante).

En la Tabla 5.31 se muestran los parámetros cinéticos que describen los subprocesos anódicos y catódicos de las diferentes razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas. Estos resultados revelan que los i_0 catódicos disminuyeron con el aumento de la razón Cu (II)/Cu (I). Al igual que en el caso de la calcopirita, esto podría estar asociado a la concentración de Cu total que contenía cada solución. El i_0 es proporcional a la concentración de las especies oxidadas (Cu (II)) y reducidas (Cu (I)) presentes en un electrolito, es decir, a la concentración de Cu total. Por lo tanto, al reducir la concentración de una de estas especies, el i_0 tendería a disminuir. En este caso, para alcanzar altas razones Cu (II)/Cu (I) se disminuyó gradualmente la concentración de Cu (I), mientras que se mantuvo constante la concentración de Cu (II). En consecuencia, se obtuvieron i_0 de menor magnitud, dado que la concentración de Cu total en el sistema fue disminuyendo.

Tabla 5.31. Parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de FeS₂ en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

		Parámetros catódicos				Parámetros anódicos			
Cu (II)	Cu (I)	$i_{0,c}$ (A/cm ²)	$t_{c,c}$	$t_{a,c}$	$i_{Lc,c}$ (A/cm ²)	$i_{La,c}$ (A/cm ²)	$i_{0,a}$ (A/cm ²)	$t_{c,a}$	$t_{a,a}$
2/3		5.590E-04	-27.26	11.68	8.774E-04	1.302E-03	3.209E-06	-42.84	35.05
1/1		4.722E-04				1.060E-03			
2/1		3.585E-04				7.544E-04			
4/1		1.902E-04				4.970E-04			

Por el contrario, los i_0 anódicos no se vieron afectados por la variación de la razón Cu (II)/Cu (I). Este comportamiento es esperable, ya que la curva anódica suele ser intrínseca del mineral y, como se comprobó con los barridos anódicos sucesivos, esta tiende a tener la misma trayectoria i vs E . Por otro lado, al comparar los i_0 de la rama catódica y anódica, se observa que el subproceso anódico, al ser el paso más lento, sería quien controló la lixiviación de pirita en este sistema.

Con respecto a la corriente límite, se pudo establecer que los $i_{Lc,c}$ se mantuvieron prácticamente constantes en todos los casos evaluados. Lo cual es esperable dado que las soluciones contenían la misma concentración de Cu (II), que es la especie que se reduce en la superficie del mineral. Por el contrario, los $i_{La,c}$ disminuyeron a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó. Este parámetro depende de la concentración de Cu (I) que se oxida sobre la superficie de calcopirita. Por lo tanto, es consistente que a razones Cu (II)/Cu (I) elevadas, donde existían concentraciones de Cu (I) bajas,

los $i_{La, c}$ hayan sido menores. Por su parte, las pendientes inversas de Tafel, tanto para la rama anódica como la catódica, fueron distintas, lo que muestra que las curvas i vs E no serían simétricas.

Las curvas resultantes de la modelación del subproceso anódico y catódico a cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada se muestran en la Figura 5.35. Esta figura muestra los valores absolutos de la corriente de la rama anódica con la finalidad de identificar de mejor manera el potencial mixto y la corriente de corrosión de cada condición evaluada. En la Tabla 5.32 se detallan los valores del potencial mixto y de la corriente de corrosión para cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada establecidos a partir de la modelación.

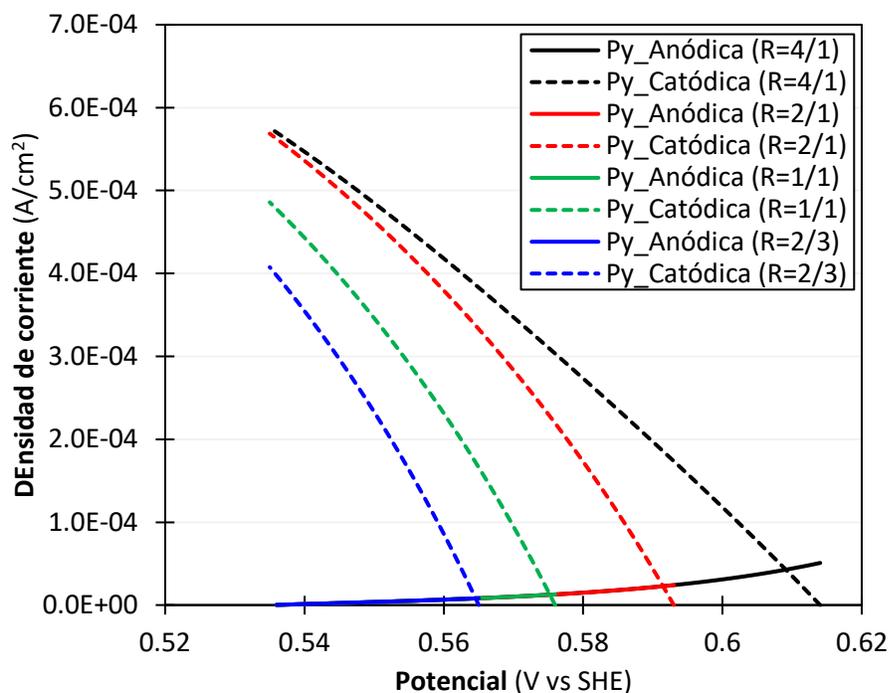


Figura 5.35. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de FeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M). T: 25°C).

Tabla 5.32. Potencial mixto y corriente de corrosión de la disolución de FeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

$\frac{Cu (II)}{Cu (I)_{nom}}$	$\frac{Cu (II)}{Cu (I)_{real}}$	$E_{mix, mod}$ (V vs SHE)	$i_{corr, mod}$ (A/cm ²)	R^2
2/3	0.647	0.56454	8.135E-06	0.999
1/1	0.998	0.57524	1.258E-05	0.999
2/1	1.970	0.59165	2.292E-05	0.999
4/1	4.443	0.60906	4.291E-05	0.999

Los resultados de la Figura 5.35 y de la Tabla 5.32 muestran que el potencial mixto y la corriente de corrosión incrementaron a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó en el sistema. Esto indica que la velocidad de disolución de piritita en medio cloruro mejoró con el aumento de la razón Cu

(II)/Cu (I), dado que el potencial que se estableció en el sistema fue más elevado. Por lo tanto, al igual que la calcopirita, la disolución de pirita en medio cloruro se rige bajo un mecanismo electroquímico de reacción, ya que la velocidad de disolución de este mineral depende ampliamente del potencial que se establece en el sistema.

Finalmente, en la Figura 5.36 se muestra la curva de polarización total experimental junto con la curva de polarización total obtenida a partir de la modelación de la rama anódica y catódica a diferentes razones Cu (II)/Cu (I). Según los resultados, se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los modelados. En todos los casos, se obtuvo un coeficiente de correlación (R_2) superior a 0.99, como se detalla en la Tabla 5.32.

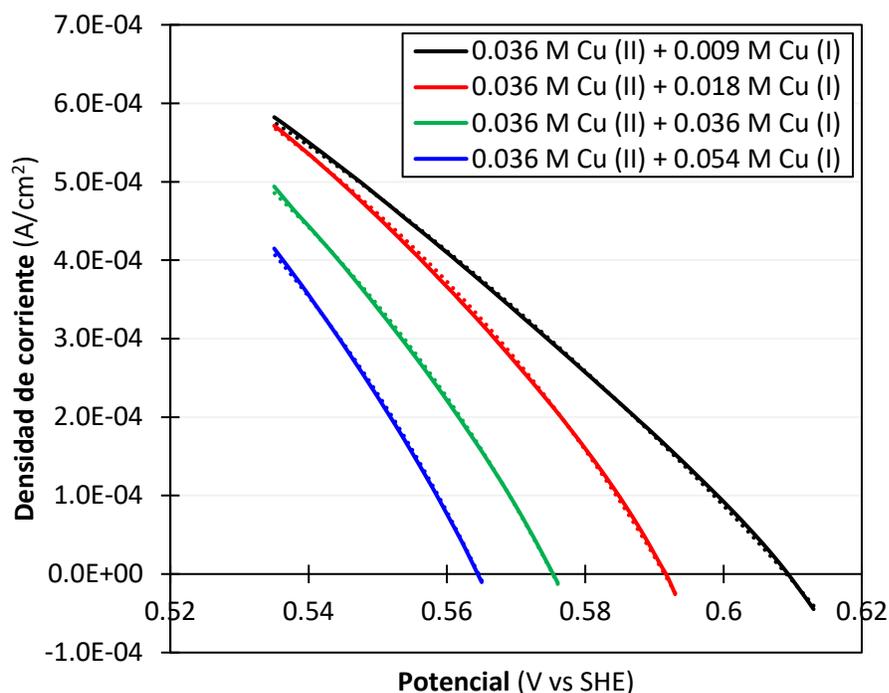


Figura 5.36. Resultados experimentales (línea continua) y modelados (línea punteada) de la disolución de FeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I): 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, [Cu (II)]: 0.036M, T: 25°C, Velocidad de barrido: 1mV/s).

5.4.3. Modelos cinéticos de disolución de pirita en función de la razón Cu (II)/Cu (I).

En lo que respecta a la disolución de la pirita, los subprocesos catódicos y anódicos fueron descritos mediante la Ecuación 5.26 y 5.30, respectivamente. En este caso, no se realizaron simplificaciones a la Ecuación 5.30, ya que el rango de potencial de disolución activa de la pirita fue corto, por lo que en la modelación no se alcanzaron sobrepotenciales superiores a 80 mV. En consecuencia, la contribución de cada componente de la Ecuación 5.30 llegaría a ser significativa.

Los resultados de la modelación de la disolución de pirita en medio cloruro con Cu (II) revelaron que el subproceso catódico dependía de la razón Cu (II)/Cu (I), por lo que, para modelar este subproceso, la Ecuación 5.26 se planteó en función de la razón Cu (II)/Cu (I). Para ello, se

realizaron regresiones lineales que permitieron obtener ecuaciones empíricas del i_o catódico, del i_{La} catódico y del E_h de la solución (potencial de equilibrio de la rama catódica) en función de la razón Cu (II)/Cu (I). Con respecto al i_{Lc} catódico, este se mantuvo constante en las diferentes razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas, por lo que se incorporó directamente en el modelo. Los resultados de las regresiones se muestran en la Tabla 5.33.

Tabla 5.33. Resultados de la regresión lineal de la pirita.

	Ln Cu (II)/Cu (I)	Intercepto	R ²
$i_{o,c}$	-1.897 E-04	4.766 E-04	0.999
Ln $i_{La,c}$	-0.50204	-6.85653	0.999
$E_{eq,c}$	0.02545	0.57605	0.999

En cambio, para el subproceso anódico, dado que este fue independiente de la razón Cu (II)/Cu (I), no fue necesario incorporar ninguna relación en la Ecuación 5.30. Los valores encontrados para la densidad de corriente de intercambio anódico ($i_{o,a}$), el potencial de reposo ($E_{eq,a}$) y las pendientes inversas de Tafel anódica ($t_{c,a}$ y $t_{a,a}$) se mantuvieron constantes al evaluar el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I), por lo que se incorporaron directamente en la Ecuación 5.30.

Finalmente, las ecuaciones para la modelación de los subprocesos catódicos (Ecuación 5.31) y anódicos (Ecuación 5.32) de la disolución de la pirita en medio cloruro se detallan a continuación:

Catódica

$$i = i_{o,c} \left[\left(1 - \frac{i}{8.774 \cdot (10)^{-4}} \right) \exp(-27.26 \eta_c) - \left(1 - \frac{i}{i_{La,c}} \right) \exp(11.68 \eta_c) \right] \quad (5.31)$$

Donde:

$$i_{o,c} = \left(-1.897(10)^{-4} \text{Ln} \frac{\text{Cu(II)}}{\text{Cu(I)}} + 4.766(10)^{-4} \right)$$

$$i_{La,c} = \exp \left(-0.50204 \text{Ln} \frac{\text{Cu(II)}}{\text{Cu(I)}} - 6.85653 \right)$$

$$\eta_c = \left(E - 0.02545 \text{Ln} \frac{\text{Cu(II)}}{\text{Cu(I)}} - 0.57605 \right)$$

Anódica

$$i = 3.209(10)^{-6} \left[\exp(-42.84(E - 0.535)) - \exp(35.05(E - 0.535)) \right] \quad (5.32)$$

Estas ecuaciones permiten establecer el potencial mixto y la corriente de corrosión en función de la razón Cu (II)/Cu (I) a una concentración de cloruro de 4.1M. En la Tabla 5.34 se muestran los resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de FeS₂ en medio cloruro calculados utilizando los modelos en función de los parámetros cinéticos encontrados de manera individual y los modelos en función de la razón Cu (II)/Cu (I) (Ecuación 5.31 y 5.32). Los

resultados de esta tabla muestran que la Ecuación 5.31 y Ecuación 5.32 fueron apropiadas para modelar los subprocesos catódicos y anódicos de la disolución de la pirita en medio cloruro, ya que las predicciones del potencial mixto y de la corriente de corrosión fueron prácticamente las mismas que con los modelos en función de los parámetros cinéticos.

Tabla 5.34. Resultados de la corriente de corrosión y potencial mixto de la disolución de FeS₂ en medio cloruro utilizando el modelo general y modelo en función de la razón Cu (II)/Cu (I).

[Cu (II)] / [Cu (I)]		Modelo general		Modelo en función de la Cu (II)/Cu (I)	
Nominal	Real	E _{mix, mod} (V vs SHE)	i _{corr, mod} (A/cm ²)	E _{mix} (V vs SHE)	i _{corr} (A/cm ²)
2/3	0.647	0.56454	8.135E-06	0.56450	8.119E-06
1/1	0.998	0.57524	1.258E-05	0.57526	1.259E-05
2/1	1.970	0.59144	2.292E-05	0.59169	2.313E-05
4/1	4.443	0.60906	4.291E-05	0.60916	4.306E-05

5.4.4. Determinación del efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de la calcopirita.

Las curvas anódicas y catódicas de la calcopirita y de la pirita obtenidas a partir de la modelación a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) se utilizaron para determinar si la velocidad de disolución de la calcopirita mejoraría al entrar en contacto con la pirita, es decir, asociado a una interacción galvánica.

A modo de resumen, en la Figura 5.37 se presentan todas las curvas anódicas y catódicas tanto de la calcopirita como de la pirita. Esta figura evidencia que estos sulfuros presentan comportamientos cinéticos distintos, como se observa en la tendencia de la curva catódica *i* vs *E* de cada sulfuro. Asimismo, se identifica que el rango entre el potencial de reposo y el potencial de la solución fue más amplio para la calcopirita en comparación con el de la pirita. Lo que implica que la calcopirita podría disolverse en potenciales más catódicos que la pirita.

A continuación, a partir de las curvas *i* vs *E* de la Figura 5.37, se analizó el efecto galvánico de la pirita sobre la velocidad de disolución de la calcopirita en base a la teoría del potencial mixto. Por lo que, inicialmente, fue necesario establecer el potencial mixto del par galvánico pirita-calcopirita. Para ello, se procedió a sumar las corrientes catódicas de la calcopirita y la pirita. Así como se sumaron las corrientes anódicas de estos dos minerales. El potencial donde estas corrientes se igualaron determinó el potencial mixto del par galvánico pirita-calcopirita, el cual permitió definir la nueva velocidad de disolución de cada sulfuro.

Este procedimiento se realizó para cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada. Los resultados se presentan en diagramas de Evans, dado que estos permiten identificar fácilmente el potencial mixto y la corriente de corrosión de la pirita y la calcopirita con y sin interacción galvánica. En la Figura 5.38, 5.39, 5.40 y 5.41 se detallan los resultados a una razón 2/3, 1, 2 y 4, respectivamente.

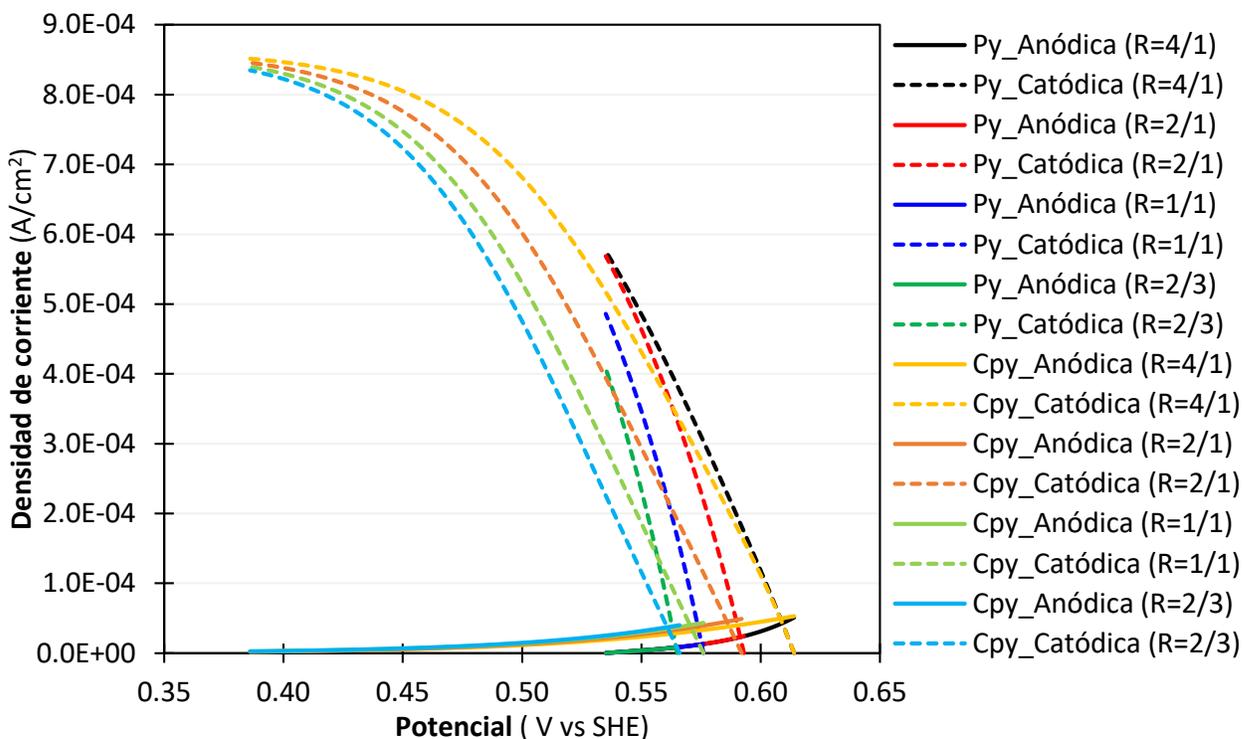


Figura 5.37. Ramas anódicas (línea continua) y catódicas (guiones) de la disolución de CuFeS_2 y FeS_2 en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) : 2/3, 1, 2 y 4 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C).

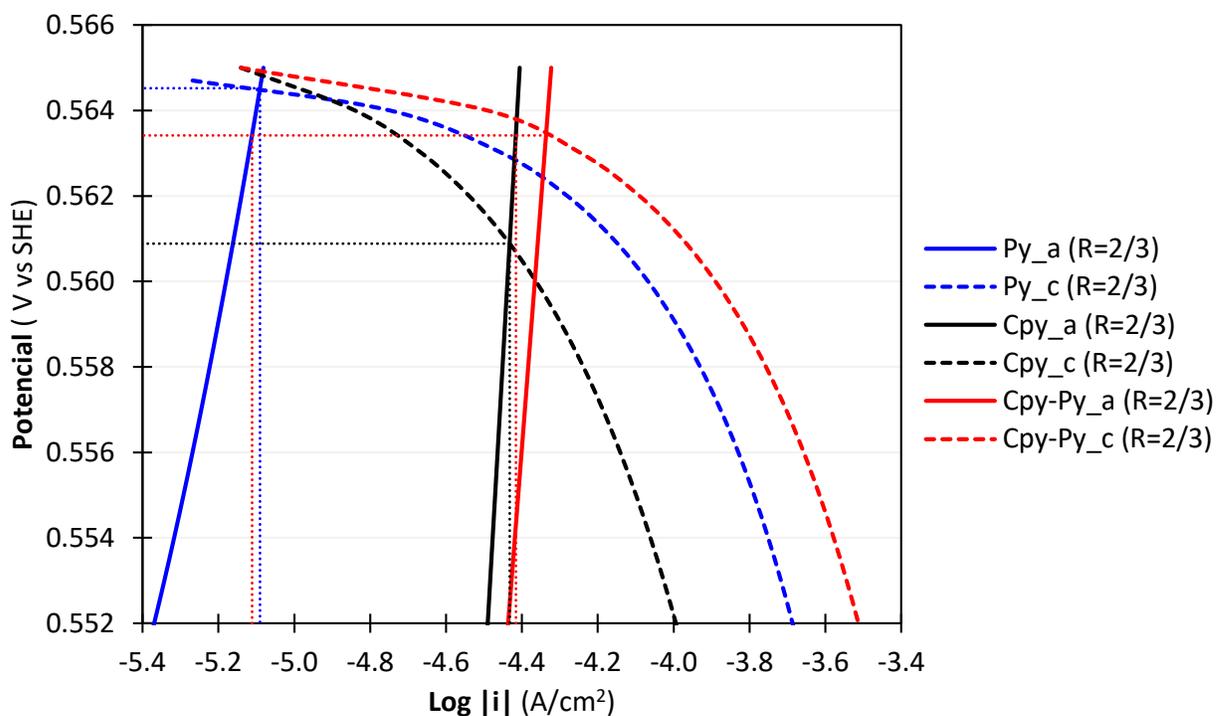


Figura 5.38. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS_2 y la FeS_2 en medio cloruro a una razón Cu (II)/Cu (I) : 2/3 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C).

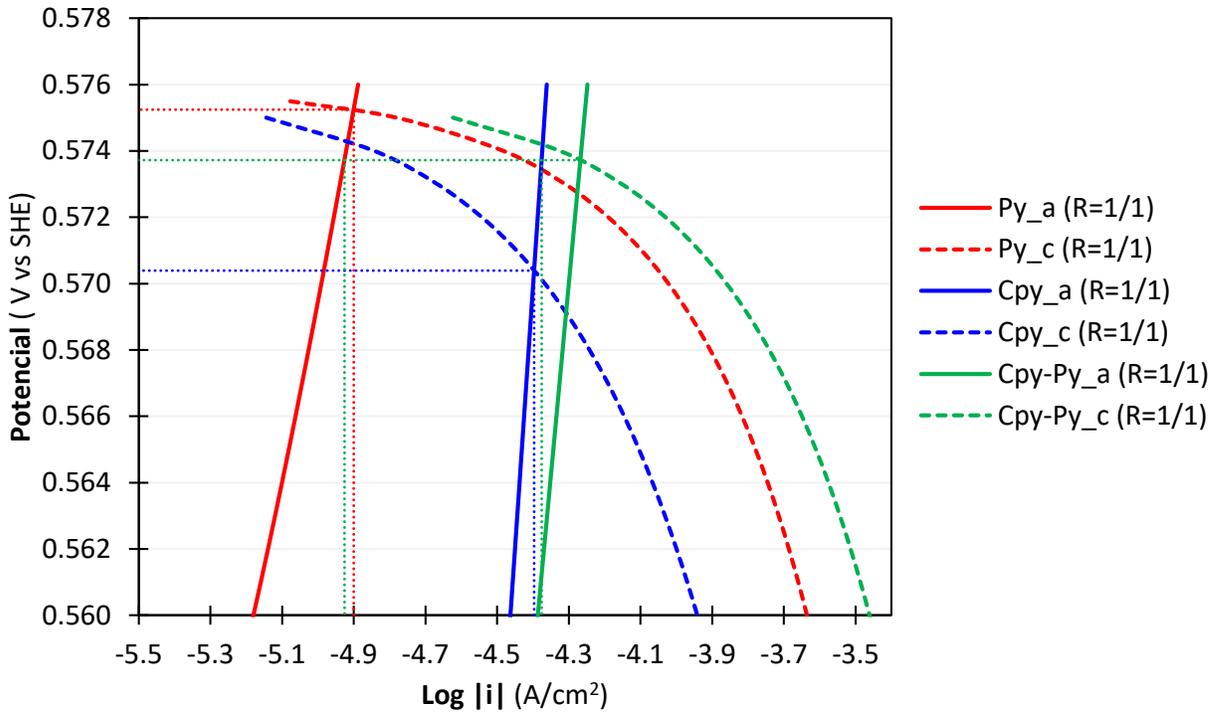


Figura 5.39. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS_2 y la FeS_2 en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I) : 1/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C).

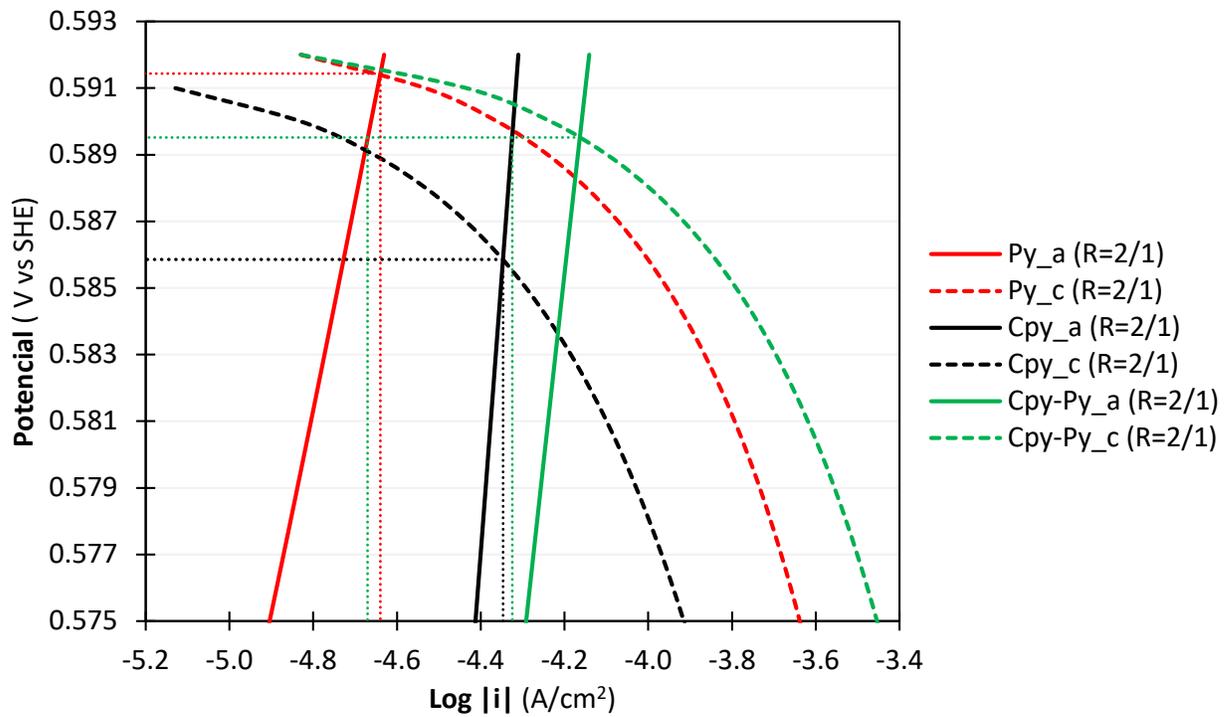


Figura 5.40. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS_2 y la FeS_2 en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I) : 2/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C).

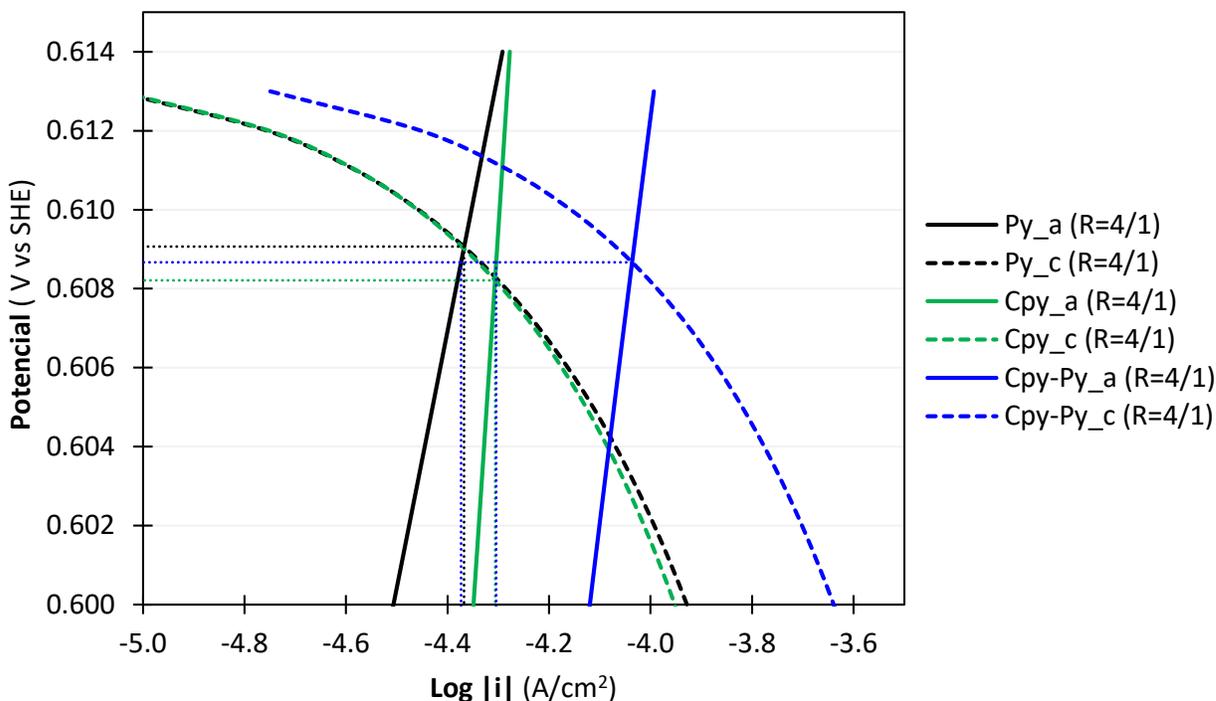


Figura 5.41. Diagrama de Evans de la interacción galvánica de la CuFeS_2 y la FeS_2 en medio cloruro a una razón Cu (II)/ Cu (I) : 4/1 (4M NaCl, 0.1M HCl, $[\text{Cu (II)}]$: 0.036M, T: 25°C).

Los resultados muestran que al entrar en contacto estos sulfuros, la calcopirita cumplió el rol de ánodo, mientras que la pirita el rol de cátodo, dado que en todas las condiciones evaluadas la corriente de corrosión de la calcopirita incrementó, mientras que, para el caso de la pirita, la corriente de corrosión disminuyó ligeramente. Esto revela que, como resultado de la interacción galvánica, la velocidad de disolución de la calcopirita mejoraría al entrar en contacto con la pirita. Los potenciales mixtos y corrientes de corrosión de la calcopirita y pirita con y sin interacción galvánica para cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada se detallan en la Tabla 5.35. Estos valores se obtuvieron en base a los diagramas de Evans anteriores.

Tabla 5.35. Corriente de corrosión y potencial mixto de la CuFeS_2 y la FeS_2 con y sin interacción galvánica a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) .

	$\text{Cu (II)/Cu (I):2/3}$		$\text{Cu (II)/Cu (I):1/1}$		$\text{Cu (II)/Cu (I):2/1}$		$\text{Cu (II)/Cu (I):4/1}$	
	i_{corr} (A/cm^2)	E_{mix} (V vs SHE)						
Py	8.127E-06	0.5645	1.258E-05	0.5752	2.293E-05	0.5914	4.292E-05	0.6091
Cpy	3.697E-05	0.5609	4.011E-05	0.5704	4.499E-05	0.5859	4.941E-05	0.6082
Py-Cpy	7.741E-06	0.5634	1.186E-05	0.5737	2.139E-05	0.5895	4.232E-05	0.6087
Cpy-Py	3.840E-05	0.5634	4.210E-05	0.5737	4.732E-05	0.5895	4.968E-05	0.6087

Los valores del potencial mixto y de la corriente corrosión de la Tabla 5.35 se graficaron en función de la razón Cu (II)/Cu (I) con la finalidad de distinguir de mejor manera la tendencia de estos

resultados. En la Figura 5.42 se muestran las curvas i_{corr} vs Cu (II)/Cu (I) y las curvas E_{mix} vs Cu (II)/Cu (I) de la calcopirita y pirita con y sin interacción galvánica.

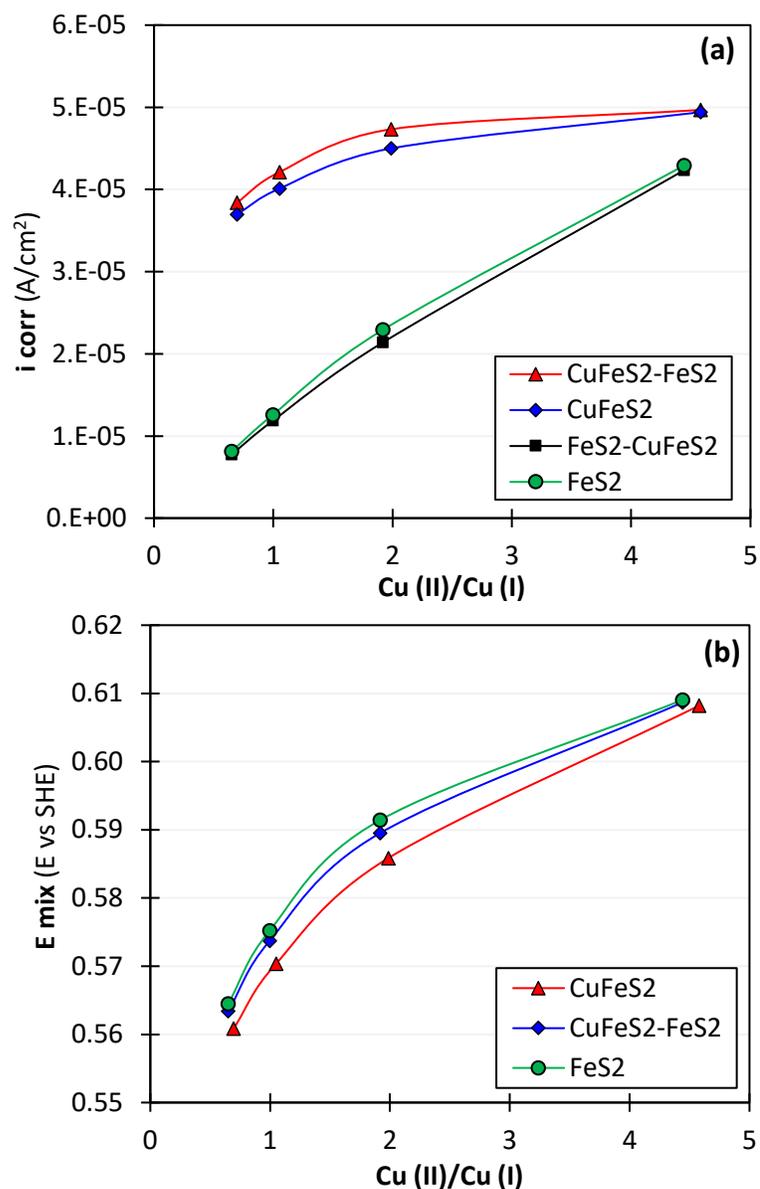


Figura 5.42. Efecto de la razón Cu (II)/Cu(I) sobre la (a) densidad de corriente de corrosión y (b) el potencial mixto del par Galvánico de la calcopirita y la pirita en medio cloruro.

En esta figura se observa que la corriente de corrosión de la calcopirita y de la pirita fue proporcional a la razón Cu (II)/Cu (I) en todos los casos, es decir, con y sin interacción galvánica. Como se mencionó anteriormente, esta dependencia muestra que la disolución de estos minerales se rige bajo un mecanismo de reacción electroquímico, donde la razón Cu (II)/Cu (I) y por ende el potencial de la solución son variables que influyen significativamente en el proceso.

Asimismo, al analizar el par galvánico pirita-calcopirita, se observa que, para el caso de la pirita, al entrar en contacto con calcopirita, la corriente de corrosión disminuyó ligeramente, llegando a

ser esta disminución casi despreciable a bajas razones Cu (II)/Cu (I). Esto es convencional de sulfuros semiconductores que son considerados como nobles y que cumplen la función de un cátodo. Para el caso de la calcopirita, se observó que existió un aumento en la corriente de corrosión asociada a la interacción galvánica, sin embargo, a partir de la razón Cu (II)/Cu (I): 2, la corriente de corrosión prácticamente no varió. Esto indica que no existirán mejoras significativas en la velocidad de disolución de la calcopirita a razones Cu (II)/Cu (I) superiores a 2. Esto podría estar relacionado a que la pirita también tiende a disolverse a altas razones Cu (II)/Cu (I). En consecuencia, en la superficie de la pirita se forman sitios anódicos, lo que reduce la superficie para la reducción de Cu (II) y, por ende, la velocidad de disolución de la calcopirita acoplada a la pirita se ve afectada. Con respecto al potencial mixto del par galvánico, este se ubicó entre los potenciales mixtos de los minerales individuales, lo cual fue acorde con lo esperado.

A pesar de que los resultados muestran que la velocidad de disolución de la calcopirita en medio cloruro mejoró al entrar en contacto con la pirita, este incremento fue muy bajo. En consecuencia, el tiempo requerido para una conversión de Cu determinada sería muy similar entre un proceso convencional de lixiviación de calcopirita y uno que se encuentra asistido galvánicamente por la pirita.

Capítulo 6. Discusión

6.1. Oxidación de las especies de Cu y Fe en medio cloruro.

6.1.1. Oxidación de Cu (I) y/o Fe (II).

La oxidación individual del Cu (I) y Fe (II) en medio cloruro se realizó con la finalidad de comparar las cinéticas de estas especies a altas temperaturas (75°C). Los resultados de este estudio mostraron que, bajo las mismas condiciones experimentales, la oxidación del Cu (I) fue mucho más rápida que la oxidación de Fe (II). De la misma manera, varios autores han reportado que la cinética de oxidación de Fe (II) por oxígeno en medio cloruro es lenta (Bouboukas et al., 1987; Colborn y Nicol, 1973). Por ello, con la finalidad de mejorar la cinética de oxidación de Fe (II), Colborn y Nicol, 1973 examinaron el efecto de diferentes aniones (SO_4^{2-}) y cationes (NH_4^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+}) y encontraron que solo el Cu (II) mejoró significativamente esta velocidad.

Según el análisis termodinámico realizado Akilan y Nicol, 2016, al considerar las mismas reacciones elementales tanto para el mecanismo de oxidación de Cu (I) por O_2 como para la de Fe (II) por O_2 , identificaron que el paso del primer electro para la oxidación de Fe (II) podría tener limitaciones termodinámicas (Reacción 5.10). Esto implicaría que el mecanismo de oxidación de Cu (I) por O_2 es distinto al mecanismo del Fe (II), lo que justificaría que las cinéticas de oxidación de estas especies sean tan distintas entre sí. Probablemente, la oxidación de Fe (II) por O_2 , además de implicar otros pasos de reacción, limitaciones de carácter cinético, también podrían estar afectando en el proceso de oxidación de esta especie (Nicol, 2020).

Lo anterior evidencia que, en medio cloruro, el Cu (II) pasa a ser un agente oxidante más eficiente que el Fe (III), dado que la rápida oxidación de Cu (I) (o regeneración de Cu (II)) permitiría mantener altos potenciales de oxidación en solución a lo largo del proceso, mientras que el Fe (III) tendería a agotarse en el sistema.

Por su parte, los resultados de los experimentos de oxidación de Fe (II) por O_2 en presencia de diferentes concentraciones Cu (I), es decir, con las dos especies reducidas en el mismo sistema, mostraron que la oxidación de Fe (II) se vio favorecida por la presencia de Cu (I) solo a bajas concentraciones de Cu (I). Este efecto positivo podría estar relacionado con la rápida cinética de oxidación del Cu (I), lo que dio paso a la pronta formación de especies de Cu (II) e inclusive intermedios de reacción como el H_2O_2 que favorecieron la oxidación de Fe (II). De hecho, en la Figura 5.15 se observa que a bajas concentraciones de Cu (I) en el sistema la formación de H_2O_2 fue mayor.

Por otro lado, a altas concentraciones de Cu (I) limitaciones de oxígeno en el sistema podrían ser las responsables de que la cinética de oxidación de Fe (II) por O_2 no se vea favorecida. Según los perfiles de concentración de oxígeno modelado a partir del balance de velocidades de las reacciones elementales del mecanismo de reacción propuesto (Figura 5.13), la concentración de oxígeno en el seno de la solución disminuye ampliamente con el aumento de la concentración de Cu (I), lo que resulta en la lenta oxidación de Fe (II).

6.1.2. Oxidación de Cu (I) en presencia de Cu (II).

Los experimentos de oxidación de Cu (I) por O₂ en presencia de diferentes concentraciones de Cu (II) se realizaron con la finalidad de caracterizar la cinética de esta reacción y establecer el efecto del Cu (II) sobre la oxidación de Cu (I).

Según los resultados, las cinéticas de oxidación de Cu (I) por O₂ obtenidas en este estudio tuvieron una tendencia similar a las obtenidas por Levi et al., 1981. En ambos casos, se identifica que la cinética tuvo un comportamiento lineal hasta que el 70 - 85% de la reacción y a continuación la velocidad fue decreciendo. Estos autores plantean que la linealidad surge de oxidar altas concentraciones de Cu (I) ($\gg 0.01$ M) e interpretaron sus resultados con base en la teoría de la película para la transferencia de masa con reacción química, dado que la velocidad de oxidación de Cu (I) por O₂ depende ampliamente de la presión parcial de oxígeno.

Por su parte, Papassiopi et al., 1985 reportaron que la concentración de Cu (II) prácticamente no influye en la cinética de la reacción homogénea de la oxidación de Cu (I) por O₂, dado que en la expresión cinética propuesta ($R_{Cu}=2.8 \cdot 10^6 [O_2][Cu(I)]^{1.5}$) ajusta bien en los experimentos que contenían o no especies de Cu (II). Asimismo, Levi et al., 1981, a partir de sus experimentos de oxidación, encontró que la velocidad de oxidación de Cu (I) por O₂ fue independiente de la concentración de Cu total, por lo que el efecto de la concentración de Cu (II) no sería significativo. Estos resultados son comparables a los obtenidos en este estudio, dado que la presencia de Cu (II) retardó levemente la velocidad de oxidación de Cu (I) por O₂. Nicol (1983), reporta que el efecto negativo de Cu (II) llega a ser significativo a razones Cu (II)/Cu (I) altas (al menos $\gg 100$), a razones más bajas el efecto de Cu (II) no sería perceptible. En este estudio, las razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas no superaron la razón 2/1 al inicio del proceso de oxidación, solo a partir de la hora 9 del proceso de oxidación esta razón llegó a ser >100 (Figura 5.5).

Con respecto al mecanismo para la oxidación de Cu (I) por O₂ en medio cloruro propuesto por Nicol, 1983, este se empleó para describir la cinética de esta reacción, ya que este mecanismo considera la transferencia de un solo electrón en cada paso de reacción para la reducción de O₂ a H₂O y representa de manera apropiada los diferentes comportamientos observados. Sin embargo, el modelo cinético propuesto por este autor no se utilizó, dado que este considera supuestos que no permitirían describir ciertos escenarios en el proceso. Por lo tanto, en este estudio la cinética se describió en base a un balance de velocidades de cada una de las reacciones elementales que participan en el mecanismo propuesto por Nicol, 1983. De esta manera, fue posible estimar el perfil en el tiempo de todas las especies presentes, incluyendo el H₂O₂ y establecer constantes cinéticas sin supuestos que lleguen a incidir en la magnitud de estas, como lo sugiere Nord 1955 en su estudio.

Con la estimación de H₂O₂ en las diferentes condiciones testeadas (Figura 5.10), se observa que al aumentar la concentración de Cu (II) se generó menos concentración de H₂O₂ en el sistema. Esto plantea que el efecto negativo de las especies de Cu (II) en la oxidación de Cu (I) por O₂ podría estar relacionado con la cantidad de H₂O₂ generada. Según el mecanismo de oxidación de Cu (I) (Reacción 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9), las altas concentraciones de Cu (II) favorecen la ocurrencia de la Reacción 5.4 inversa, es decir, el $\dot{H}O_2$ será consumido por Cu (II). En consecuencia, los

siguientes pasos del mecanismo de oxidación del Cu (I) podrían verse interrumpidos, incluida la generación y acumulación de H₂O₂. Por otra parte, los perfiles de H₂O₂ vs tiempo también muestran que la formación de este intermedio de reacción fue proporcional a la concentración de O₂ en el sistema.

Finalmente, determinar las constantes k_4 , k_{-4}/k_5 , k_7 , k_6 y k_{-6} en este sistema de oxidación fue de gran utilidad para disminuir el número de incógnitas al establecer las constantes cinéticas del proceso de oxidación que cuenta con especies de Fe y Cu. El mejor ajuste se logró con k_4 : $57.527 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, k_{-4}/k_5 : $4.228 \cdot (10)^{-2}$, k_7 : $1.427 \cdot (10)^5 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, k_6 : $1.073 \cdot (10)^{13} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ y k_{-6} : $1.923 \cdot (10)^2 \text{ s}^{-1}$. Estos valores son superiores a los reportados en bibliografía en soluciones 4M NaCl+0.1M HCl y a 25°C. Sin embargo, dadas las diferencias de temperatura son esperables estos resultados (Akilan y Nicol, 2016; Nicol 1984).

6.1.3. Oxidación de Fe (II) en presencia de especies de Cu y Fe.

Los experimentos de oxidación de Fe (II) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe se realizaron con la finalidad de determinar el efecto de las especies de Cu en la oxidación de Fe (II), de establecer el mecanismo de reacción de este sistema y desarrollar un modelo cinético acorde a este mecanismo. Al igual que lo reportado por varios autores (Colborn y Nicol, 1973; Nicol; 2020; Miki y Nicol, 2008), los resultados en este estudio muestran que la presencia de Cu (II) tuvo un efecto positivo en sobre la velocidad de oxidación de Fe (II) por O₂. Esto se debe principalmente al rápido equilibrio que existe entre las especies de Cu y Fe (Reacción 5.2) y a la rápida oxidación del Cu (I) por O₂ en medio cloruro. Sin embargo, en altas concentraciones de Cu (II) no se observó una mejora significativa en la velocidad de oxidación del Fe (II) por O₂. Esto estaría relacionado a que el equilibrio de la Reacción 5.4 se desplaza y se favorece la formación de Cu (I). En consecuencia, la acción catalítica del Cu (II) en la oxidación de Fe (II) por O₂ se ve limitada a altas concentraciones de Cu (II) (Zhang et al., 2000).

Por su parte, las altas concentraciones de Fe (III) en el sistema también inhiben el efecto catalítico del Cu (II), por lo que la velocidad de oxidación de Fe (II) por O₂ disminuye significativamente. En este caso, esto estaría asociado al desplazamiento del equilibrio de la reacción entre las especies de Cu y Fe hacia la izquierda (Reacción 5.2), lo que fomenta la formación de Cu (II) y Fe (II) en el sistema y, en consecuencia, la oxidación de Fe (II) por O₂ se torna lenta.

Limitaciones del efecto catalítico del Cu (II) y la inhibición del Fe (III) sobre la oxidación de Fe (II) por O₂ también fueron reportadas por Miki y Nicol, 2008. Estos autores encontraron que el efecto catalítico del Cu (II) disminuye a concentraciones de Cu (II) superiores a 0.5 g/L (0.0079 M) en soluciones 1M NaCl + 0.2M HCl, mientras que el Fe (III) retarda significativamente la oxidación de Fe (II) por O₂ inclusive a una concentración de 0.01M. Estos comportamientos respaldan los hallazgos encontrados en este estudio.

Las constantes cinéticas que permitieron lograr el mejor ajuste en este sistema fueron k_2 : $2.778 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, k_{-2} : $6.595 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, k_{-4}/k_{11} : 0.824, k_{13}/k_8 : $7.530 \cdot 10^{-2}$ y k_{12} : $1.218 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Estas tuvieron una magnitud superior a las reportadas en bibliografía (Akilan y Nicol, 2016; Nicol,

2020; Orth et al., 1989), sin embargo, dado las diferencias en la concentración de cloruro y la temperatura, son esperables estos resultados.

Finalmente, al validar el conjunto de ecuaciones planteadas (Ecuación 5.2 a 5.10), se observa que estas entregan buenas predicciones en un amplio espectro de concentraciones de especies de Cu y Fe para un sistema aireado con soluciones a 4M NaCl+0.1M HCl y 75°C. Esto estaría asociado principalmente a que no se utilizaron supuestos al momento de establecer las constantes cinéticas, se consideraron las diferentes interacciones entre las especies presentes (Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻) en el sistema acorde al mecanismo propuesto y se consideró el fenómeno de transferencia gas-líquido del oxígeno en el medio, el cual es un factor determinante de la velocidad en este proceso. Por lo que, el set de ecuaciones cinéticas planteadas en base al mecanismo propuesto en este estudio permitiría predecir escenarios que los modelos cinéticos reportados en bibliografía anteriormente no lo permitían (Nicol, 2020; Miki y Nicol, 2008).

6.1.4. Transferencia de oxígeno.

La transferencia de masa gas-líquido es un fenómeno crítico en las reacciones químicas con oxígeno, en las que intervienen dos fases. En muchos casos, el oxígeno juega el papel de aceptor final de electrones, por lo que la transferencia eficiente de oxígeno podría proporcionar continuidad a los diferentes procesos (Doran, 1995; Treybal, 1980), como ocurre en este proceso de oxidación.

Varios autores han reportado que en la oxidación de Cu (I) por O₂ en medio cloruro, la transferencia de oxígeno podría ser un factor determinante de la velocidad en este proceso. Esto se debe a que el primer paso de cualquier mecanismo de reacción sería la absorción de oxígeno en el medio (Hine y Yamakawa., 1970; Levi et al., 1981; Nord, 1955). Nord 1955, indicó que es prácticamente imposible acercarse a la saturación de oxígeno en este sistema, dado que la velocidad de reacción del Cu (I) con el oxígeno es alta. Por ello, Nord, 1955 planteó establecer las constantes cinéticas en base a un balance de oxígeno en estado estacionario para descartar la posible influencia de la deficiencia de oxígeno, como se realizó en este estudio. En este sentido, el coeficiente de transferencia de masa gas-líquido ($k_L a$) y la concentración de oxígeno disuelto en la interfaz gas-líquido ([O₂]^{*}), es decir, la solubilidad del oxígeno en 4M NaCl + 0.1M HCl a 75° C, fueron parámetros experimentales muy útiles que se determinaron para estimar la cinética de oxidación de Cu (I) y/o Fe (II) considerando únicamente un sistema de reacción homogéneo, es decir, en fase acuosa clorurada.

Los resultados de las modelaciones permitieron distinguir que en el proceso de oxidación se alcanzan niveles cercanos a la solubilidad de oxígeno solo cuando la concentración de Cu (I) y/o Fe (II) fueron bajas en el sistema. Esto implicaría que, en la mayoría de los casos al inicio del proceso de oxidación, este estaría controlado por fenómenos de transferencia de oxígeno en la solución con cloruro. La solubilidad de oxígeno es inversamente proporcional a la presión atmosférica, la temperatura y la salinidad, dado que en este estudio se realizaron los experimentos de oxidación en soluciones 4M NaCl + 0.1M HCl a 75° C, es decir, a una alta temperatura y salinidad, fueron esperables las tendencias de oxígeno obtenidas.

Acorde a la Reacción 5.1 y 5.3, para la oxidación de 4 moles de Fe (II) o Cu (I) se requiere 1 mol de O₂. Por lo tanto, para una concentración de 0.05M de Fe (II) o Cu (I) inicial sería necesario que en el medio cloruro existan $1.25 \cdot 10^{-2}$ M de O₂, concentración de oxígeno que está muy por encima de la determinada experimentalmente ($4.903 \cdot 10^{-5}$ M). Realizar experimentos a concentraciones de Cu (I) o Fe (II) más bajas permitiría pasar por alto limitaciones por la transferencia de oxígeno; sin embargo, estas condiciones no reflejarían la realidad de los procesos de lixiviación. Por ejemplo, en la lixiviación en pila de sulfuros de cobre de baja ley se suelen utilizar concentraciones de Cu (II) de 3 g/L (0.05M Cu (II) aproximadamente), mientras que en la lixiviación de concentrados de cobre se utilizan concentraciones de Cu (II) de 30 g/L o superiores. Esto evidencia que buscar estrategias para aumentar la concentración de oxígeno en las soluciones con cloruro es de gran importancia para el éxito de la regeneración del Cu (II) y/o Fe (III) y, por ende, del proceso de lixiviación.

6.2. Lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro.

A partir de la simulación del proceso de lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro, se evaluaron variables operacionales importantes como la concentración de Cu (II), la concentración de pirita, el tamaño de partícula y el tiempo de lixiviación. Esto se realizó con la finalidad de establecer valores (o rangos) óptimos que permitan maximizar (o minimizar) la disolución de este sulfuro.

6.2.1. Efecto de la concentración de Cu (II).

La simulación de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de Cu (II) se realizó con la finalidad de establecer un rango óptimo del agente oxidante que se requiere en el proceso. La concentración de Cu (II) influye de manera directa en los costos operacionales del proceso, por lo que desde un punto de vista económico es pertinente estimar la dosificación del Cu (II) para no incurrir en costos innecesarios en reactivos (Marsden y House, 2006).

Los resultados de las simulaciones muestran que la recuperación de Fe fue proporcional a la concentración de Cu (II), es decir, la velocidad de disolución de la pirita fue más elevada a medida que aumentó la concentración de Cu (II). Esto estaría relacionado al potencial que se estableció en el sistema. Según la ecuación de Nernst, el potencial es proporcional a la concentración de las especies oxidadas, en este caso a las especies de Cu (II). Por lo que, la disolución de la pirita se vio favorecida debido al incremento del potencial de la solución, producto del aumento de la concentración de Cu (II). Esto evidencia que la disolución de este sulfuro depende fuertemente del potencial, lo que es característico de procesos que se rigen por mecanismos electroquímicos de reacción (Jaramillo y Vargas, 2020).

Elomaa et al., 2018 también evaluaron el efecto de la concentración de Cu (II) (0.8 – 31.6 g/L) en la disolución de la pirita en medio cloruro y encontraron que esta variable afecta significativamente en la velocidad de disolución de este sulfuro. De manera similar, Chandra y Gerson, 2011 realizaron experimentos de lixiviación de pirita con Fe (III) en un medio cloruro (1 M HCl), a pH 1, a una temperatura de 75°C, donde evaluaron el efecto del potencial (0.70 y 0.90 V vs SHE) en su sistema. La recuperación de Fe que obtuvieron en 2 horas de lixiviación fue del 3% y del 10%,

respectivamente. Los resultados reportados por estos autores muestran que existe una fuerte dependencia de la velocidad de disolución de la pirita con el potencial que se establece en el sistema y, por ende, con la concentración de agente oxidante, lo que es acorde a los hallazgos en las simulaciones de este estudio.

Por su parte, Lundström et al., 2012, presentaron resultados de la lixiviación de un concentrado pirítico (99,90% de pureza) en medio cloruro (4.8 M NaCl) con 0.30 M de Cu (II), pH 2 y 95°C. Luego de 2 horas de lixiviación, la recuperación de Fe que obtuvieron estos autores fue de 1.50%. En cambio, al simular el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro (4M NaCl) con 0.25M de Cu (II), pH 1 y 75°C (ver Figura 5.19), la recuperación de Fe obtenida en este estudio fue inferior (0.30%), lo cual es esperable dado las diferencias en concentración de cloruro, concentración de Cu (II), pH y temperatura. No obstante, esto muestra que la simulación responde de manera consistente a los cambios de concentración de Cu (II), donde se evidencia el efecto positivo que tiene el aumento de la concentración de Cu (II) en la lixiviación de pirita en medio cloruro.

Finalmente, las simulaciones muestran que en las concentraciones de Cu (II) evaluadas no se presentan limitaciones en la regeneración de Cu (II), por lo que definir un rango óptimo de la concentración de Cu (II) dependería del nivel de conversión que se espera alcanzar en cada proceso. En el caso de procesos de lixiviación de minerales auríferos refractarios donde se busca aumentar el área superficial de las partículas para que la solución lixivante tenga mayor probabilidad de entrar en contacto con el metal precioso, sería óptimo utilizar concentraciones de Cu (II) elevadas para lograr formar mayor cantidad de orificios y grietas en las partículas, según lo reportado por Jaramillo y Vargas, 2020. En cambio, en la lixiviación de sulfuros de cobre que contienen sulfuros de hierro como la pirita, se busca minimizar la disolución de este mineral, por lo que sería adecuado operar a una concentración de Cu (II) moderada. Si bien es cierto, las bajas concentraciones de Cu (II) minimizarían la contaminación de la solución lixivante con especies de Fe, como resultado de la baja disolución de pirita. Esto también podría perjudicar la cinética de disolución de los sulfuros de cobre. En definitiva, definir la concentración de Cu (II) óptima dependerá de los objetivos planteados en cada proceso de lixiviación.

6.2.2. Efecto de la concentración de pirita.

Evaluar el efecto de la concentración de pirita sobre la lixiviación de pirita con Cu (II) en medio cloruro es de vital importancia, dado que esta variable brinda información preliminar sobre el potencial económico y la escalabilidad del proceso. Por lo general, los procesos de lixiviación económicamente viables operan a concentraciones relativamente altas de sólidos, por lo que se espera que un sistema de lixiviación responda de manera eficiente a concentraciones de sólidos elevadas (Marsden y House, 2006).

Según los resultados de la simulación a distintas concentraciones de pirita (Figura 5.20), a una concentración de 10, 50 y 100 g/L de pirita, las recuperaciones de Fe fueron muy similares entre sí; sin embargo, a una concentración de 250 g/L de pirita se observa que la recuperación de Fe descendió considerablemente. Este comportamiento estaría asociado al alto consumo de Cu (II) que existió al inicio del proceso de lixiviación y a la subsecuente baja concentración de Cu (II) que existió a lo largo del proceso de lixiviación, dado que la velocidad de oxidación de Cu (I) no fue

lo suficientemente alta para regenerar el Cu (II) a niveles más elevados. Esto indicaría que la concentración de pirita óptima para la lixiviación de este sulfuro en medio cloruro con Cu (II) no debería ser superior a 100g/L.

En términos generales, entre menor sea la concentración de sólidos, mayor será el porcentaje de recuperación del metal de interés; sin embargo, también se debe considerar que operar con una concentración de sólidos baja implicaría un alto gasto de capital en la implementación de equipos de gran volumen (Marsden y House, 2006). Por lo que, definir un valor óptimo de concentración de pirita dependerá del propósito del proceso de lixiviación y de la evaluación económica del mismo.

Asimismo, las simulaciones revelaron que, producto de la disolución de la pirita, se obtuvo una mayor concentración de especies de Fe en solución a medida que se aumentó la concentración de pirita en el proceso. En consecuencia, si en el proceso de lixiviación se busca disolver grandes cantidades de Fe en un tiempo determinado, se podría considerar como apropiada seleccionar la concentración de pirita de 250g/L.

Wang et al., 2019 presentaron resultados de la lixiviación de un mineral refractario de oro en un medio cloruro/bromuro con Fe (III). Estos autores evaluaron el efecto de la concentración de sólidos y obtuvieron mejores recuperaciones de oro a medida que la concentración de sólidos fue menor en el sistema, sin embargo, al disminuir la razón sólido/líquido más allá de 1/5, no obtuvieron mejoras significativas en la tasa de extracción de oro. La existencia de una concentración de sólidos crítica también se identificó en las simulaciones de este estudio, lo que muestra que los modelos propuestos en este estudio entregaron tendencias consistentes al variar la concentración de sólidos en el sistema.

6.2.3. Efecto del tamaño de partícula.

Simular el efecto del tamaño de partícula en la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro se realizó con el propósito de conocer la respuesta del sistema de lixiviación a distintos tamaños de partícula, y según sea el caso, establecer un óptimo operacional. Por lo general, tamaños de partícula inferiores permiten alcanzar mejores tasas de disolución; sin embargo, esto también implica altos costos en la etapa de conminución previa, así como en la etapa de espesamiento posterior (Marsden y House, 2006).

Los resultados de las simulaciones muestran que la reducción de tamaño de partícula tuvo un efecto positivo sobre la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro. Se obtuvieron recuperaciones de Fe más elevadas a medida que se redujo el tamaño de las partículas en el sistema. Luego de 250 h de proceso, la recuperación de Fe pasó de un 10% con partículas de $-250+125\mu\text{m}$ a un 35% con partículas de $-45+38\mu\text{m}$. Esto estaría asociado a que en tamaños de partícula inferiores existe mayor área superficial disponible para que la solución lixivante entre en contacto con la pirita y la llegue a disolver. Asimismo, al utilizar partículas más pequeñas, sería más probable que la solución lixivante llegue a penetrar a lo largo de toda la partícula, lo que sería beneficioso si llegara a presentarse fenómenos de difusión.

Al igual que las variables evaluadas anteriormente, definir el rango de tamaño de partícula óptimo dependerá de los propósitos del proceso de lixiviación. Si el objetivo es disolver la pirita en mayor proporción, es evidente que operar a tamaños de partícula más bajos sería lo más conveniente; sin embargo, se debería realizar un análisis de costos para determinar si es económicamente viable reducir a niveles tan bajos el tamaño de partícula. Por lo general, los minerales refractarios de oro se procesan con partículas entre $-75 +38\mu\text{m}$ (Pangum y Browner, 1996). Por lo contrario, si el objetivo es evitar la disolución de pirita, como es el caso de la lixiviación de sulfuros de cobre que cuentan con la presencia de este mineral, lo más apropiado sería operar con tamaños de partícula intermedios, comúnmente entre $-200+100\mu\text{m}$ (Skrobianet al., 2005). Partículas de mayor tamaño originarían tiempos de extracción de Cu más elevados, lo que perjudicaría la eficiencia del proceso de lixiviación.

Hasab et al., 2014, lixiviaron un concentrado refractario de oro en un medio cloruro/ hipoclorito y encontraron que a menores tamaños de partícula obtuvieron mejores recuperaciones de oro, debido a que la matriz pirítica que encapsulaba el oro fue disuelta en mayor proporción. La tendencia reportada por estos autores concuerda con la obtenida en este estudio, lo que muestra que los modelos utilizados en la simulación responden de manera apropiada a los cambios asociados al tamaño de partícula en el sistema.

6.2.4. Efecto del tiempo de lixiviación.

Evaluar el efecto del tiempo de lixiviación en la disolución de pirita con Cu (II) en medio cloruro se realizó con la finalidad de establecer el periodo de lixiviación óptimo donde se logre maximizar (o minimizar) la disolución de este sulfuro de hierro. Por lo general, en periodos de lixiviación largos se alcanza una recuperación del metal de interés más alta, sin embargo, un tiempo de lixiviación prolongado también implicaría que el proceso se vea afectado, dado que la capacidad de producción se reduce considerablemente. Por lo tanto, elegir un tiempo de lixiviación adecuado es fundamental para establecer la viabilidad económica del proceso.

Según los resultados de las simulaciones, la recuperación de Fe fue aumentando a medida que transcurría la lixiviación; sin embargo, en periodos prolongados, la velocidad de disolución de la pirita empezó a decaer como resultado probablemente de la aparición de fenómenos difusionales que afectaron la cinética del proceso. Por ello, para mantener velocidades de disolución aceptables se busca operar hasta un tiempo donde predomine el control por reacción química sobre el control difusional. Bajo las condiciones de lixiviación testeadas, esto sería hasta un tiempo de 200 h, aproximadamente, dado que la velocidad de disolución de pirita prácticamente se mantiene constante hasta este periodo.

Así como al evaluar las variables anteriores, definir un tiempo de lixiviación óptimo dependerá de los objetivos de cada proceso de lixiviación. En el caso de los minerales refractarios de oro, donde se pretende disolver la mayor proporción de pirita para recuperar el oro presente, lo óptimo sería operar en un tiempo de lixiviación en donde predomine el control por reacción química. Cabe

mencionar que el tiempo de lixiviación seleccionado no debería comprometer la capacidad de producción, por lo que se espera que no sea muy prolongado.

Con relación a los procesos donde se busca minimizar la disolución de pirita, lo más apropiado sería operar en periodos de lixiviación cortos. En el caso de la disolución de sulfuros de cobre que cuentan con la presencia de pirita, para seleccionar un tiempo determinado también sería conveniente evaluar la cinética de disolución de cobre. El tiempo óptimo sería un tiempo que permita extraer la suficiente cantidad de cobre, sin que se promueva la disolución de grandes cantidades de pirita. Por lo general, los tiempos cortos de lixiviación requieren una menor inversión, dado que implementar el proceso se necesita un menor número de equipos o equipos de menor volumen.

6.3. Disolución electroquímica de la calcopirita en medio cloruro.

6.3.1. Efecto de la concentración de Cu total.

El efecto de la concentración de Cu total manteniendo la razón Cu (II)/Cu (I): 1 se evaluó con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de la calcopirita en medio cloruro se vería afectada por la variación de la concentración de Cu (II) en una solución que también contiene la misma concentración Cu (I). Las concentraciones de Cu total evaluadas fueron 0.018, 0.036, 0.072 y 0.108M.

Los resultados de los experimentos de polarización de la calcopirita en medio cloruro variando la concentración de Cu total mostraron que tanto la corriente de corrosión como el potencial mixto se mantuvieron prácticamente constantes en las distintas condiciones evaluadas (Tabla 5.23). Esto evidencia que la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro no mejoraría si la concentración de Cu (II) aumenta a la par que la de Cu (I). Este comportamiento podría estar relacionado con el potencial establecido en la solución, el cual fue el mismo en todas las condiciones evaluadas, dado que la razón Cu (II)/Cu (I) se mantuvo constante.

El valor promedio de potencial mixto y de corriente de corrosión que se obtuvieron en este estudio fueron 0.571 V vs SHE y 3.136×10^{-5} A/cm², respectivamente. En la Tabla 5.23 se detallan los valores obtenidos para cada caso. Por su parte, Parker et al., 1981, reportaron un potencial de corrosión (o mixto) para la calcopirita de 0.270 V vs SCE (0.514 V vs SHE), el cual fue medido en una solución de 0.5M Cu (II), 0.5M Cu (I), 2 M NaCl, 1 M HCl y a 25°C. Este potencial fue inferior al obtenido en este estudio en una solución de 4M NaCl +0.1M HCl con una razón Cu (II)/Cu (I): 1 y a 25°C. Esta diferencia estaría asociada principalmente a la concentración de cloruro, dado que, a menores concentraciones de cloruro, las soluciones que contienen especies de Cu tienen menor poder oxidante. En consecuencia, los potenciales de corrosión tienden a ser más bajos. Por lo tanto, es esperable que el valor obtenido en esta investigación fuese superior.

Por otro lado, Velásquez et al., 2010 (b) realizaron experimentos de lixiviación de un concentrado de calcopirita en solución 0.2M HCl a 35°C donde evaluaron el efecto de la concentración inicial de Cu (II) (0.1 a 1 g/L). Estos autores observaron que no existió un efecto significativo en la disolución de la calcopirita al aumentar la concentración inicial de Cu (II) y lo asociaron principalmente al sistema de lixiviación que utilizaron, el cual medía y regulaba constantemente el potencial a un valor específico. Dado que el potencial que se fijó en el sistema fue el mismo en todos los casos, todas las lixivaciones se llevaron a cabo a un mismo potencial, lo que condujo a que la disolución de la calcopirita no se vea favorecida por el aumento de la concentración de Cu (II) al inicio del proceso. Estos resultados son semejantes a los obtenidos en este estudio, en donde no se vio un efecto significativo al aumentar la concentración de Cu (II) a una razón Cu (II)/Cu (I) constante, es decir, a un potencial constante.

Por lo contrario, otros investigadores que han evaluado el efecto de la concentración de Cu (II) sobre la velocidad de disolución de la calcopirita en medio cloruro han reportado que el aumento de la concentración de Cu (II) incrementó tanto el potencial mixto como la corriente de corrosión de la calcopirita, es decir, mejoró la velocidad de disolución de este mineral (Hirato et al., 1987; Lundström et al., 2005; Nicol y Zhang 2017; Rasouli et al., 2020). Esto estaría asociado a que el efecto de la concentración de Cu (II) no fue evaluado a una razón Cu (II)/Cu (I) constante, por lo que los potenciales de las soluciones utilizadas en estas investigaciones fueron proporcionales a la concentración de Cu (II). En consecuencia, en el sistema se establecieron potenciales más elevados a medida que aumentaron la concentración de Cu (II), lo que permitió que la velocidad de disolución de la calcopirita se vea favorecida.

A partir de estas comparaciones se puede notar que el potencial de la solución juega un rol muy importante en la disolución de la calcopirita en medio cloruro. Si el aumento de la concentración de Cu (II) no va de la mano con el aumento del potencial, adicionar más Cu (II) en un sistema de lixiviación no implicaría mejoras significativas en la velocidad de disolución de la calcopirita.

6.3.2. Efecto de la razón Cu (II)/Cu (I).

Se evaluó el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I) a una concentración de Cu (II) constante (0.036M) con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro depende solo de la concentración de Cu (II) o de la razón Cu (II)/Cu (I) que se establece en el sistema al mantener constante la concentración de Cu (II) y variar la concentración de Cu (I) en solución. Las razones Cu (II)/Cu (I) que se evaluaron fueron: 2/3, 1, 2 y 4.

Los resultados electroquímicos de la disolución de calcopirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) mostraron que tanto el potencial mixto como la corriente de corrosión incrementaron a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó en el sistema. En la Tabla 5.25 se detallan los valores del potencial mixto y la corriente de corrosión asociada a cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada. Estos resultados muestran que la velocidad de disolución de calcopirita en medio cloruro mejoró a razones Cu (II)/Cu (I) más altas. Dado que la concentración de Cu (II) se mantuvo constante, el

efecto positivo de la razón Cu (II)/Cu (I) estaría asociado principalmente al potencial que se estableció en el sistema.

Este comportamiento también fue observado por Bonan et al., 1981 en experimentos de lixiviación de un concentrado de calcopirita, donde evaluaron la razón Cu (II)/Cu (I) en medio cloruro a 95°C. Estos autores obtuvieron mejores recuperaciones de cobre a medida que aumentaron la razón Cu (II)/Cu (I). Por su parte, Hirato et al., 1987 encontraron que la velocidad de disolución de la calcopirita en medio cloruro era proporcional a la concentración de Cu (II), mientras que respecto a la concentración de Cu (I) resultó inversamente proporcional. Estos resultados los asociaron a la razón Cu (II)/Cu (I), la cual define el potencial que se establece en el sistema. De manera similar, a partir de experimentos de lixiviación a diferentes razones Fe (III)/Fe (II), Velásquez et al., 2010 (a) también establecieron que la disolución de la calcopirita en medio cloruro dependía del potencial de la solución. Estos autores obtuvieron velocidades de disolución más elevadas en un rango de potencial de 530 a 580 mV vs Ag/AgCl.

Según estos resultados se observa que existe una fuerte dependencia de la velocidad de disolución de calcopirita respecto a la razón Cu (II)/Cu (I) y por ende al potencial que se establece en el sistema. Este comportamiento es característico de procesos que se rigen por mecanismos electroquímicos de reacción. Por lo tanto, controlar la razón Cu (II)/Cu (I), con base en mediciones de potencial, sería un aspecto importante dentro de un proceso de lixiviación de calcopirita. Durante la disolución de calcopirita, el Cu (II) se consume paulatinamente, mientras que el Cu (I) se genera simultáneamente. Esto conduce a un descenso de la razón Cu (II)/Cu (I) y, por ende, del potencial de la solución. Para evitar este descenso es fundamental que en el sistema ingrese oxígeno (o aire), el cual permite regenerar el Cu (II) y, por consiguiente, aumentar la razón Cu (II)/Cu (I) y el potencial en la solución (Bonan et al., 1981; McDonald et al., 1987; Mukherjee et al., 1985).

6.3.3. Efecto de la concentración de cloruro.

El efecto de la concentración de cloruro, manteniendo constante la razón Cu (II)/Cu (I):1 y la concentración de Cu (II): 0.036M, se evaluó con la finalidad de determinar si la velocidad de disolución de calcopirita depende de la concentración de cloruro en el medio. Las concentraciones evaluadas fueron 0.7, 1.8, 3.0 y 4.1 M.

Los resultados de la modelación de los subprocesos anódicos y catódicos de la calcopirita a las diferentes concentraciones de cloruro mostraron que el potencial mixto y la corriente de corrosión fueron proporcionales a la concentración de cloruro. En la Tabla 5.27 se detallan los valores obtenidos del potencial mixto y de la corriente de corrosión para cada concentración de cloruro evaluada. Estos resultados muestran que la velocidad de disolución de la calcopirita incrementó a medida que aumentó la concentración de cloruro en solución.

Hirato et al., 1987, también encontraron que la velocidad de disolución de la calcopirita con Cu (II) mejora con el aumento de la concentración de cloruro. Este aumento fue representativo hasta una

concentración de 2M NaCl, sin embargo, reportan que a concentraciones superiores el aumento de la velocidad de disolución de la calcopirita fue leve. Estos autores creen que el ion cloruro se adsorbe en la superficie de la calcopirita, lo que mejora la disolución de este mineral.

De igual manera, Lu et al., 2000, evaluaron el efecto de la concentración de cloruro en la disolución de la calcopirita, donde observaron un efecto positivo al adicionar cloruro. Estos autores presumen que la capa pasiva que se forma en la superficie de la calcopirita durante el proceso de lixiviación es menos pasivante (0 protectora) en presencia de iones cloruro. En consecuencia, la velocidad de disolución de la calcopirita tiende a mejorar con el aumento de la concentración de cloruro.

Por su parte, Skrobian et al., 2005; Beiza et al., 2019 y Torres et al., 2019 también evaluaron el efecto de la concentración de cloruro y, al igual que en este estudio, encontraron que la velocidad de disolución de la calcopirita aumentó con la adición de cloruro. En términos generales, estos autores asocian este efecto positivo a la formación de complejos que estabilizan las especies de cobre, especialmente el Cu (I).

Por lo contrario, Velásquez et al., 2010 (a) reportaron que el aumento de la concentración de cloruro no tuvo un efecto significativo sobre la disolución de un concentrado de calcopirita. Esto lo asociaron a que el proceso de lixiviación se realizó en un potencial constante, el cual lo controlaron de manera automatizada. Por lo tanto, dado que fijaron el mismo potencial en cada sistema de lixiviación, no observaron algún efecto al aumentar la concentración de cloruro. Estos autores indican que en un proceso sin control automático de potencial es importante tener altas concentraciones de cloruro, dado que se mejora la oxidación de Cu (I) y Fe (II) por oxígeno disuelto y, por ende, se mantienen potenciales de oxidación elevados en el sistema.

Al contrastar todos los resultados anteriores, se puede establecer que la presencia de cloruro tiene un efecto positivo sobre la velocidad de disolución de la calcopirita, el cual estaría asociado principalmente al potencial que se establece en el sistema. Para una misma razón Cu (II)/Cu (I), el aumento de la concentración de cloruro permite alcanzar mayores potenciales en solución, dado que la adición de cloruro mejora la estabilidad del Cu (I). En consecuencia, la velocidad de disolución de la calcopirita se ve favorecida por el aumento del potencial en solución como resultado de la adición de concentraciones más altas de cloruro. Este comportamiento reitera que el proceso de disolución de calcopirita en medio cloruro se rige bajo un mecanismo electroquímico de reacción, donde la concentración de cloruro y la razón Cu (II)/Cu (I) inciden en el proceso, debido a que el potencial depende fuertemente de estas variables.

Finalmente, al comparar el potencial de corrosión (o mixto) de la calcopirita reportado por Parker et al., 1981 con el obtenido en este estudio, se observa que fueron muy similares, lo que respalda la validez de los resultados obtenidos en este estudio. Parker et al., 1981 reportaron un potencial mixto de 0.270 V vs SCE (0.514 V vs SHE) en una solución de 0.5M Cu (II), 0.5M Cu (I), 2 M NaCl, 1 M HCl y a 25°C, mientras que el potencial mixto en este estudio fue de 0.515 V vs SHE en una solución 0.036M Cu (II), 0.036M Cu (I), 1.8 M NaCl, 0.1 M HCl y a 25°C.

6.4. Interacción galvánica pirita- calcopirita en medio cloruro

6.4.1. Disolución electroquímica de la pirita con Cu (II) en medio cloruro

Se evaluó el efecto de la razón Cu (II)/Cu (I) a una concentración de Cu (II) constante (0.036M) con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de pirita en medio cloruro varía al adicionar diferentes concentraciones de Cu (I) en una solución que contiene una concentración constante de Cu (II) (el agente oxidante). Al igual que en la calcopirita, las razones Cu (II)/Cu (I) evaluadas fueron: 2/3, 1, 2 y 4, por lo que también fue posible analizar el par galvánico calcopirita-pirita en función de esta variable.

Los resultados de la modelación de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) mostraron que el potencial mixto y la corriente de corrosión fueron proporcionales a la razón Cu (II)/Cu (I). En la Tabla 5.32 se detallan los valores del potencial mixto y la corriente de corrosión asociada a cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada. Estos resultados muestran que la velocidad de disolución de pirita en medio cloruro incrementó a medida que la razón Cu (II)/Cu (I) aumentó en el sistema. Al igual que en la calcopirita, el efecto positivo de la razón Cu (II)/Cu (I) estaría asociado principalmente al potencial de la solución que se estableció en el sistema, dado que la concentración de Cu (II) se mantuvo constante.

Chandra y Gerson, 2011, realizaron experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro pH 1 y 75°C. Estos autores utilizaron Fe (III) como agente oxidante y continuamente adicionaron peróxido de hidrógeno para mantener el potencial constante a un valor de 0.70 o 0.90 V vs SHE. Sus resultados mostraron que la velocidad de disolución de la pirita era proporcional al potencial que se estableció en el sistema, por lo que a 0.90 V vs SHE obtuvieron recuperaciones más altas en periodos de tiempo más cortos. A partir de estos resultados establecieron que, a potencial constante, la razón Fe (III)/Fe (II) sería la encargada de controlar la velocidad de disolución de la pirita, en lugar que la concentración de Fe (III) y la disponibilidad de este como ion libre (Fe³⁺). Este comportamiento fue análogo a lo obtenido en este estudio, por lo que es esperable que la velocidad de disolución de la pirita dependa de la razón Cu (II)/Cu (I).

Por su parte, Elomaa et al., 2018 presentaron resultados del potencial mixto y la corriente de corrosión de la pirita en medio cloruro con Cu (II). Estos autores encontraron que, al aumentar la temperatura, la concentración de Cu (II) y/o la concentración de cloruro se obtenían velocidades de disolución de pirita más elevadas. Esto lo asociaron al potencial que se estableció en solución, dado que estas variables indican directamente en este. Asimismo, indicaron que el efecto positivo de la temperatura, la concentración de Cu (II) y/o la concentración de cloruro se debía a mejoras en la velocidad del subproceso catódico. Si bien es cierto, Elomaa et al., 2018 no presentaron resultados en función de la razón Cu (II)/Cu (I), esta variable también influye en el potencial de la solución, por lo que los resultados obtenidos en este estudio serían consistentes.

Por otro lado, Nicol et al., 2018 realizaron un estudio electroquímico de la pirita en medio cloruro. Los resultados de los experimentos potencioestáticos mostraron que la corriente que se estableció

en el sistema fue proporcional al potencial que se fijó, por lo que establecieron que la disolución de la pirita depende fuertemente del potencial en el sistema. Asimismo, reportaron un potencial de reposo de la pirita de 0.590 V vs SHE en una solución 4M NaCl +0.02M HCl a 25°C, el cual es ligeramente superior al obtenido en este estudio de 0.535 V vs SHE. Esta ligera diferencia no llega a ser significativa y podría estar relacionada con la procedencia del mineral, a diferencias en la acidez o en el procedimiento de medición.

En base a estas comparaciones se observa que existe una fuerte dependencia de la velocidad de disolución de la pirita respecto al potencial y, por consiguiente, respecto a variables que inciden en el potencial como la razón Cu (II)/Cu (I). Al igual que la calcopirita, esto evidencia que la disolución de la pirita se rige por un mecanismo electroquímico de reacción, por lo que el potencial sería una variable importante por controlar dentro del proceso de lixiviación de pirita.

6.4.2. Efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I).

La interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita se evaluó con la finalidad de establecer si la velocidad de disolución de la calcopirita mejora al entrar en contacto con la pirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I). Para ello, se utilizaron las curvas anódicas y catódicas de ambos sulfuros y, con base en la teoría del potencial mixto, se estableció el potencial mixto del par galvánico pirita-calcopirita y las corrientes de corrosión de cada mineral al entrar en contacto.

Los resultados del estudio del par galvánico pirita-calcopirita en medio cloruro a diferentes razones Cu (II)/Cu (I) mostraron que la corriente de corrosión de la calcopirita aumentó al entrar en contacto con la pirita. Esto indica que la velocidad de disolución de la calcopirita mejoró por la interacción galvánica con la pirita. En la Figura 5.42 y la Tabla 5.35 se detallan los potenciales mixtos y las corrientes de corrosión asociadas a la interacción galvánica de la calcopirita y pirita para cada razón Cu (II)/Cu (I) evaluada. Es evidente que la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita mejoró la velocidad de disolución de la calcopirita, sin embargo, este incremento no fue importante, por lo que el acoplamiento galvánico entre estos sulfuros no representaría grandes ventajas en el proceso de lixiviación de la calcopirita.

Nicol et al., 2016, compararon las constantes cinéticas de la reducción de Cu (II) sobre la superficie de varios sulfuros entre los que se encontraban la pirita y la calcopirita. Estos autores también establecieron que la catálisis de la pirita sobre la disolución de la calcopirita en medio cloruro con Cu (II) sería muy baja, dado que las velocidades de las reacciones catódicas de estos sulfuros son muy similares.

Por su parte, Nicol et al., 2018 en base a sus experimentos electroquímicos encontraron que bajo las mismas condiciones (1.8 g/L Fe (III), 1.6 g/L Fe (II) y 0.5 g/L Cu (II)) la velocidad de disolución de la pirita fue más lenta que la de la calcopirita, particularmente a bajos potenciales, por lo que no esperan que la interacción galvánica conlleve mejoras significativas en la velocidad de disolución de la calcopirita.

De manera similar, Nicol 2022 realizó un estudio del par galvánico pirita-calcopirita en medio cloruro. Al igual que en este estudio, este autor encontró que el potencial de reposo de la pirita en medio cloruro (2.9M NaCl +0.1M HCl) fue más positivo que el de la calcopirita, por lo que estableció que en medio cloruro la reactividad anódica de la calcopirita es mayor que la de la pirita. Por otra parte, este autor también encontró que existe un efecto galvánico de la pirita sobre la calcopirita en medio cloruro con Cu (II), sin embargo, el incremento en la velocidad de disolución de la calcopirita asociado a la interacción galvánica fue marginal. Estos resultados los asoció a que el aumento del potencial mixto de la calcopirita y la disminución del potencial mixto de la pirita fueron pequeños. Asimismo, indicó que la similitud de sus curvas i vs E de la reducción de Cu (II) sobre calcopirita y pirita podrían ser otro factor de que las corrientes galvánicas que obtuvo hayan sido muy bajas.

Majuste et al., 2012 y Mamani 2018 demostraron que, al aumentar el área de la pirita, la velocidad de disolución de la calcopirita también incrementa, por lo que esta podría ser una alternativa para alcanzar velocidades de disolución de la calcopirita más altas asociadas al acoplamiento galvánico entre estos sulfuros en medio cloruro con especies de Cu. En la práctica, esto se logra introduciendo partículas finas (o ultrafinas) en el proceso de lixiviación de calcopirita, como en el denominado proceso Galvanox™ (Dixon et al., 2008).

Por otra parte, los resultados de este estudio mostraron que la corriente de corrosión de la calcopirita fue proporcional a la razón Cu (II)/Cu (I), sin embargo, a partir de la razón Cu (II)/Cu (I):2 la corriente de corrosión prácticamente se mantuvo constante. Tshilombo (2004) observó un comportamiento similar en la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita en soluciones con ácido sulfúrico y sulfato férrico. Este autor indicó que esto podría estar relacionado a que, a altos niveles de ORP, la pirita también se disuelve, por lo que se forman sitios anódicos en su superficie y las áreas catódicas disminuyen. En consecuencia, la densidad de corriente total originada por la interacción galvánica tiende a disminuir. Por lo tanto, es probable que a la razón Cu (II)/Cu (I): 4, donde el potencial de la solución fue más alto, la disolución de la pirita sea la responsable de que la corriente de corrosión de la calcopirita por el acoplamiento con la pirita no haya continuado con una tendencia ascendente al aumentar la razón Cu (II)/Cu (I) en medio cloruro.

Según estas comparaciones, se observa que los resultados obtenidos en este estudio tuvieron una tendencia similar a los reportados en investigaciones previas. Esto confirma que establecer el efecto galvánico de la pirita y la calcopirita en base a la teoría del potencial mixto fue adecuado. Por su parte, Nicol 2021 también presentó resultados que validan el modelo del potencial mixto. Este autor realizó la medición de la velocidad de disolución de la calcopirita en experimentos de lixiviación y la comparó con la velocidad obtenida a partir de la medición del potencial mixto en una celda electrolítica. En ambos métodos obtuvieron velocidades de disolución de calcopirita muy similares entre sí, por lo que establecer la velocidad de disolución de un sulfuro en base a la teoría del potencial mixto sería apropiado.

En términos prácticos, los resultados de la interacción galvánica de la calcopirita y la pirita en medio cloruro con Cu (II) muestran que, si estos sulfuros llegan a estar en contacto en algún proceso de lixiviación, por ejemplo, en la lixiviación de concentrados de cobre donde hay presencia de pirita, la velocidad de disolución de la calcopirita no aumentaría de manera significativa. Por lo que, si se presentan mejoras importantes en la velocidad de disolución de la calcopirita, probablemente sea asociado a otros fenómenos en el proceso.

Capítulo 7. Conclusiones

A partir de la presente investigación doctoral se pudo establecer las siguientes conclusiones para cada una de las temáticas abordadas.

Objetivo específico 1:

Los resultados de la oxidación individual de Fe (II) y Cu (I) por O₂ mostraron que el Cu (I) se oxida a una velocidad mucho mayor que el Fe (II). Por lo que, la rápida regeneración del Cu (II) sería la principal responsable de mantener altos potenciales en las soluciones lixiviantes. En este sentido, el Cu (II) pasaría a ser un agente oxidante más eficiente que el Fe (III) en soluciones a altas concentraciones de cloruro.

La velocidad de oxidación de Fe (II) por O₂ se vio ampliamente favorecida por la presencia de especies de Cu (II) y Cu (I), especialmente a bajas concentraciones de estas. En procesos de oxidación con especies de Cu y Fe, las altas concentraciones de Cu (II) y Fe (III) condujeron a velocidades de oxidación muy bajas tanto para el Cu (I) como para el Fe (II).

El mecanismo propuesto para la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe considera la teoría de transferencia de electrones y un análisis termodinámico de las reacciones elementales, por lo que el mecanismo propuesto está compuesto por reacciones sucesivas de transferencia de un solo electrón, donde las reacciones elementales podrían ocurrir de manera espontánea en medio cloruro.

Los modelos cinéticos desarrollados a partir del mecanismo propuesto podrían predecir satisfactoriamente la concentración de las especies de Fe (II), Fe (III), Cu (I), Cu (II), O₂, HO₂⁻, H₂O₂, OH⁻ y H⁺, presentes en un sistema de oxidación por O₂ en una solución a 4M NaCl+0.1M HCl y 75°C. Las predicciones del modelo fueron consistentes con los resultados cinéticos experimentales de la oxidación de especies de Cu y Fe en las diferentes condiciones testeadas.

Objetivo específico 2:

Los experimentos de lixiviación de pirita con Cu (II), Fe (III) y O₂ en 4M NaCl +0.1M HCl a 75°C mostraron que la disolución de pirita asociada al Fe (III) o al O₂ (suministrado como aire) no fue significativa, las recuperaciones de Fe que se obtuvieron fueron 2.5% y 1%, respectivamente. Esto evidencia que estos agentes oxidantes tienen una contribución mínima en el proceso de lixiviación de pirita. De ahí que la cinética de disolución de este sulfuro se describió solo en base al Cu (II).

Existió una buena correlación entre los datos experimentales de la lixiviación de pirita en medio cloruro con Cu (II) a 75°C y los datos modelados con la ecuación cinética propuesta por Jaramillo y Vargas 2020, y las ecuaciones cinéticas propuestas en este estudio para describir la oxidación de Fe (II) y Cu (I) por O₂ en presencia de especies de Cu y Fe. Lo que valida que estos modelos cinéticos eran adecuados para simular diferentes escenarios de lixiviación de pirita en medio cloruro con Cu (II).

Los resultados de la simulación del proceso de lixiviación a distintas concentraciones de pirita (10, 50, 100 y 250 g/L), permitieron establecer que es conveniente utilizar hasta un 100 g/L de pirita con partículas de $-125+75\ \mu\text{m}$ en medio cloruro con 0.05 mol/L Cu (II) y a 75°C , si se pretende maximizar la disolución de este sulfuro sin afectar la regeneración del Cu (II).

Los resultados de la simulación del proceso de lixiviación de pirita a distintas concentraciones de Cu (II) (0.025, 0.05, 0.10 y 0.25 mol/L) mostraron que la disolución de la pirita es proporcional a la [Cu (II)], mientras que al evaluar distintos tamaños de partícula ($-250+125\mu\text{m}$, $-125+75\mu\text{m}$, $-75+45\mu\text{m}$, $-45+38\mu\text{m}$) se estableció que la disolución de la pirita es inversamente proporcional a esta variable. Seleccionar el óptimo de estas dependerá de los objetivos del proceso y los costos asociados al mismo. En el caso que se pretenda maximizar la disolución de pirita, sería adecuado operar a altas concentraciones de Cu (II) (Por ejemplo: 0.10 mol/L) y pequeños tamaños de partícula (Por ejemplo: $-45+38\mu\text{m}$).

Objetivo específico 3:

La disolución de la calcopirita en medio cloruro con Cu (II) posee un mecanismo electroquímico que depende ampliamente del potencial establecido en el sistema, por lo que el aumento de la razón Cu (II)/Cu (I) y la [Cl⁻] tuvieron un efecto positivo sobre la velocidad de disolución de este sulfuro. El aumento de la concentración de Cu total a una razón Cu (II)/Cu (I) constante (en este caso 1/1) no mejoró la velocidad de disolución de la calcopirita, dado que el potencial de la solución permaneció prácticamente constante.

Los resultados de la caracterización electroquímica detallada de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en el sistema muestran que el subproceso anódico controló el proceso de lixiviación de calcopirita en medio cloruro, dado que, en todos los efectos evaluados, los i_o catódicos fueron mayores que los i_o anódicos.

El efecto positivo de la concentración de cloruro sobre el potencial mixto y la corriente de corrosión estaría relacionado con el subproceso catódico, puesto que la velocidad de la reacción catódica se vio favorecida con el aumento de la concentración de cloruro en el sistema.

Los modelos simplificados permiten establecer el potencial mixto y la corriente de corrosión de la disolución de la calcopirita en función de la razón Cu (II)/ Cu (I) y la concentración de cloruro. Esto proporciona una herramienta muy útil para establecer la velocidad de la disolución de la calcopirita en medio cloruro.

Objetivo específico 4:

La disolución de la pirita, al igual que la calcopirita, depende del potencial que se establece en la solución, de manera que a razones Cu (II)/Cu (I) más altas se obtienen mayores velocidades de disolución de ambos sulfuros. Sin embargo, estos sulfuros presentan comportamientos cinéticos

diferenciados. Particularmente, el subproceso anódico de disolución de pirita presenta un mecanismo por transferencia de carga, mientras que el subproceso anódico de disolución de calcopirita presenta un mecanismo cinético mixto de difusión-transferencia de carga. Asimismo, la pirita se disolvería a potenciales más anódicos que la calcopirita, dado que el potencial de reposo de la pirita (0.535 V vs SHE) es más elevado que el potencial de reposo de la calcopirita (0.386 V vs SHE) en una solución de 4M NaCl+0.1M HCl a 25°C.

La caracterización electroquímica detallada de los subprocesos anódicos y catódicos de la disolución de pirita y calcopirita en medio cloruro con especies de Cu, permitieron establecer que la interacción galvánica entre la pirita y la calcopirita mejora la velocidad de disolución de la calcopirita, especialmente a una razón Cu (II)/Cu (I): 2/1. Sin embargo, este aumento en la velocidad no llegó a ser significativo, por lo que, no es esperable tener mejoras importantes en la recuperación de cobre asociadas a la interacción galvánica entre la calcopirita y la pirita.

En términos generales, los resultados de esta investigación ofrecen una visión detallada sobre el proceso de oxidación de especies de Cu y Fe en medio cloruro y sobre la lixiviación de calcopirita y/o pirita en medio cloruro con Cu (II). Especialmente, los hallazgos relacionados con los mecanismos de reacción y la cinética de las reacciones involucradas en la lixiviación de estos sulfuros proporcionaron una comprensión más profunda del comportamiento de cada una de las especies en un medio cloruro aireado. El poder definir bajo que régimen de control se encuentra el proceso de lixiviación puede ser muy útil para optimizar de recuperación de Cu a partir de sulfuros primarios en medio cloruro aireado.

Bibliografía

- Akilan, C., & Nicol, M. (2016). Kinetics of the oxidation of iron(II) by oxygen and hydrogen peroxide in concentrated chloride solutions – A re-evaluation and comparison with the oxidation of copper(I). *Hydrometallurgy*, *166*, 123-129.
- Ashino, R., Nagase, M., & Vaillancourt, R. (2000). Behind and beyond the Matlab ODE suite. *Computers & Mathematics with Applications*, *40*(4-5), 491-512.
- Basson, P., Gericke, M., Grewar, T., Dew, D., & Nicol, M. (2013). The effect of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. III. Bioleaching. *Hydrometallurgy*, *133*, 176–181.
- Beiza, L., Quezada, V., Melo, E., & Valenzuela, G. (2019). Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite in Chloride Solutions. *Metals*, *9*(1), 67-78.
- Bobadilla-Fazzini, R., Pérez, A., Gautier, V., Jordan, H., & Parada, P. (2017). Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. *Hydrometallurgy*, *168*, 26-31.
- Bonan, M., Demarthe, J., Renon, H., & Baratin, F. (1981). Chalcopyrite Leaching by CuCl_2 in Strong NaCl Solutions. *Metallurgical Transactions B*, *12B*, 269-274.
- Bouboukas, G., Gaunand, A., & Renon, H. (1987). Oxidation of Fe (II) by Oxygen in Concentrated NaCl Solutions: Prediction of Stirred Gas-Liquid Reactor Performance from Homogeneous Kinetic Data. *Hydrometallurgy*, *19*, 25-35.
- Bouo, F., Kouamé, J., Tchétché, Y., Kré, R., Moussé, M., Assamoi, P., . . . Cautenet, G. (2011). Redistribution of free tropospheric chemical species over West Africa: Radicals (OH and HO_2), peroxide (H_2O_2) and acids (HNO_3 and H_2SO_4). *Chemosphere*, *84*(11), 1617-1629.
- Burkin, A. (2001). *Chemical Hydrometallurgy: Theory and Principles*. Londres: Imperial College Press.
- Butler, J. (1998). *Ionic equilibrium: solubility and pH calculations*. New York: John Wiley & Sons.
- Cai, Y., Chen, X., Ding, J., & Zhou, D. (2012). Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, *113*, 109-118.
- Chandra, A., & Gerson, A. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, *65*(9), 293-315.
- Colborn, R., & Nicol, M. (1973). An investigation into the kinetics and mechanism of the oxidation of iron (II) by oxygen in aqueous chloride solutions. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 281-289.
- Danaila, I., Joly, P., Kaber, S., & Postel, M. (2007). Nonlinear Differential Equations: Application to Chemical Kinetics. En *An Introduction to Scientific Computing*. , New York, NY. (págs. 33-48). New York: Springer.

- Deveci, H., Jordan, M., Powell, N., & Alp, I. (2008). Effect of salinity and acidity on bioleaching activity of mesophilic and extremely thermophilic bacteria. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(3), 714–721.
- Dixon, D., Mayne, D., & Baxter, K. (2008). Galvanox a novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3), 327-336.
- Doran, P. (1995). Mass Transfer. En P. Doran, *Bioprocess engineering principles* (Primera ed., págs. 190-217). San Diego: Academic Press.
- Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29, 1-45.
- Elomaa, H., & Lundstrom, M. (2016). Leaching of pyrite in cupric chloride solution. En P. Kowalczyk, & J. Drzymala (Ed.), *E3S Web of Conferences-Mineral Engineering Conference MEC. 8*, pág. 1044. Swieradow-Zdroj: EDP Sciences.
- 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.
- Fontana, M. (1987). Chapter 10: Modern theory - Applications. En M. Fontana, *Corrosion Engineering* (Third ed., págs. 482-504). Singapore: McGraw-Hill.
- Fritz, J. (1980). Chloride Complexes of CuCl in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(18), 2241-2246.
- Gahan, C., Sundkvist, J., & Sandstrom, A. (2009). A study on the toxic effects of chloride on the biooxidation efficiency of pyrite. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1273–1281.
- Gaunand, A. (1986). Oxidation of Cu (I) by oxygen in concentrated NaCl solutions—III. Kinetics in a stirred two-phase and three-phase reactor. *Chemical engineering science*, 41(1), 1-9.
- Goulet, D. (2016). Modeling, simulating, and parameter fitting of biochemical kinetic experiments. *siam REVIEW*, 58(2), 331-353.
- Guy, S., Broadbent, C., & Lawson, G. (1983). Cupric chloride leaching of a complex Copper/Zinc/lead ore. *Hydrometallurgy*, 10, 243-255.
- Habashi, F. (1999). *Kinetics of Metallurgical Process*. Québec: Métallurgie Extractive Québec.
- Hasab, M., Rashchi, F., & Raygan, S. (2014). Chloride–hypochlorite leaching and hydrochloric acid washing in multi-stages for extraction of gold from a refractory concentrate. *Hydrometallurgy*, 142, 56-59.
- Hashemzadeh, M., & Liu, W. (2020). Analysis of iron and copper speciation and activities in chloride leaching solutions of high ionic strength. *Hydrometallurgy*, 192, 105262.
- Hashemzadeh, M., Dixon, D., & Liu, W. (2019). Modelling the kinetics of chalcocite leaching in acidified cupric chloride media under fully controlled pH and potential. *Hydrometallurgy*, 189, 105114.

- Havlík, T. (2008). Chapter 5 - Thermodynamic Studies of Heterogeneous Systems in an Aqueous Medium. En T. Havlík, *Hydrometallurgy: Principles and Applications* (págs. 96-172). Cambridge: Cambridge International Science Publishing Ltd and Woodhead Publishing Ltd.
- Havlík, T. (2008). Chapter 8 - Leaching in chloride media. En T. Havlík, *Hydrometallurgy: Principles and Applications* (págs. 242-254). Cambridge: Cambridge International Science Publishing Ltd and Woodhead Publishing Ltd.
- Hirato, T., Majima, H., & Awakura, Y. (1987). The Leaching of Chalcopyrite with Cupric Chloride. *Metallurgical Transactions B*, 18B, 31-39.
- Holmes, P., & Crundwell, F. (1995). Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy*, 39, 353-375.
- Holmes, P., & Crundwell, F. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.
- Hyvärinen, O., & Hämäläinen, M. (2005). HydroCopper™—a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 61-65.
- Jaramillo, K., & Vargas, T. (2020). Kinetics of cupric leaching of pyrite in 4 M NaCl. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 59(3), 360-367.
- Kahlert, H. (2010). Reference electrodes. En *Electroanalytical methods: guide to experiments and applications* (págs. 291-308). Heidelberg: Springer Berlin.
- Lampinen, M., Seisko, S., Forsstrom, O., Laari, A., Aromaa, J., Lundstrom, M., & Koiranen, T. (2017). Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride. *Hydrometallurgy*, 169, 103-111.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (Tercera ed.). México: Limusa Willey.
- Levi, P., Baratin, F., & Renon, H. (1981). The oxidation of Cu (I) by oxygen gas in concentrated NaCl solutions. *Chemical Engineering Science*, 36(9), 1475-1485.
- Li, J., Zhong, T., & Wadsworth, M. (1992). Application of mixed potential theory in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 29, 47-60.
- 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, 1-32.
- Liu, W., & Granata, G. (2018). Temperature control in copper heap bioleaching. *Hydrometallurgy*, 176, 26-32.
- 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.

- Lundström, M., Aromaa, J., & Forsén, O. (2009). Redox potential characteristics of cupric chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 285-289.
- Lundström, M., Aromaa, J., & Forsén, O. (2009). Transient Surface Analysis of Dissolving Chalcopyrite in Cupric Chloride Solution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 48(1), 53-60.
- Lundström, M., Aromaa, J., & Forsén, O. (2011). Microscopy and XRD investigations of the product layer formed during chalcopyrite leaching in copper (II) chloride solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 263-277.
- Lundström, M., Aromaa, J., Forsén, O., & Barker, M. (2008). Reaction product layer on chalcopyrite in cupric chloride leaching. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3), 245-252.
- Lundström, M., Aromaa, J., Forsén, O., Hyvärinen, O., & Barker, M. (2005). Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 89-95.
- 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.
- Lundström, M., Liipo, J., Taskinen, P., & Aromaa, J. (2016). Copper precipitation during leaching of various copper sulfide concentrates with cupric chloride in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 136-142.
- Majuste, D., Ciminelli, V., Osseo-Asare, K., & Dantas, M. (2012). Quantitative assessment of the effect of pyrite inclusions on chalcopyrite electrochemistry under oxidizing conditions. *Hydrometallurgy*, 113, 167-176.
- Mamani, J. (2018). *Lixiviación férrica de la calcopirita y su dependencia con el efecto galvánico con la pirita (Tesis de Magister)*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Marsden, J., & House, I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction* (Segunda ed.). Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- McDonald, G., Saud, A., Barger, M., Koutsky, J., & Langer, S. (1987). The Fate of Gold in Cupric Chloride Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 18, 321-336.
- Mehta, A., & Murr, L. (1983). Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*, 9(3), 235-256.
- Miki, H., & Nicol, M. (2008). the kinetics of copper-catalysed oxidation of iron (II) in chloride solutions. *Hydrometallurgy - Proceedings of the Sixth International Symposium*, 971-979.
- Miki, H., & Nicol, M. (2011). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. IV. The kinetics of the auto-oxidation of copper(I). *Hydrometallurgy*, 105, 246-250.
- Mukherjee, T., Hubli, R., & Gupta, C. (1985). A cupric chloride-oxygen leach process for a Nickel - Copper sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 15, 25-32.

- Nicol, M. (1984). Kinetics of the oxidation of copper(I) by oxygen in acidic chloride solutions. *South African Journal of Chemistry*, 37(3), 77-80.
- Nicol, M. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Overall features and comparison with sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 169, 321-329.
- Nicol, M. (2020). A comparative study of the kinetics of the oxidation of iron(II) by oxygen in acidic media - mechanistic and practical implications. *Hydrometallurgy*, 192, 105246.
- Nicol, M. (2021). The initial stages of the dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Validity of mixed potential model and comparison with sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 204, 105721.
- Nicol, M. (2022). Does galvanic coupling with pyrite increase the rate of dissolution of chalcopyrite under ambient conditions? An electrochemical study. *Hydrometallurgy*, 208, 105824.
- Nicol, M., & Zhang, S. (2016). Anodic oxidation of iron(II) and copper(I) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 167-173.
- Nicol, M., & Zhang, S. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Potentiostatic measurements. *Hydrometallurgy*, 167, 72-80.
- Nicol, M., Miki, H., & Basson, P. (2013). The effect of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. Dissolution rates. *Hydrometallurgy*, 133, 182-187.
- Nicol, M., Miki, H., & Velásquez, L. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3. Mechanisms. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 86-95.
- Nicol, M., Miki, H., & Zhang, S. (2017). The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry. *Hydrometallurgy*, 171, 198-205.
- Nicol, M., Tjandrawan, V., & Zhang, S. (2016). Cathodic reduction of iron(III) and copper(II) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 113-122.
- Nicol, M., Zhang, S., & Tjandrawan, V. (2018). The electrochemistry of pyrite in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 178, 116-123.
- Nord, H., Sæland, E., Morpurgo, A., & Cagliaris, A. (1955). Kinetics of the autoxidation of cuprous chloride in hydrochloric acid solution. *Acta Chemica Scandinavica*, 9(3), 430-437.
- Orth, R., & Liddell, K. (1990). Rate Law and Mechanism for the Oxidation of Copper (I) by Iron (III) in Hydrochloric Acid Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1178-1183.
- Orth, R., Parikh, R., & Liddell, K. (1989). Application of the Rotating Ring-Disk Electrode in Determining the Second-Order Rate Constant for the Reaction Between Cu(I) and Fe(III) in 1.0 mol/dm³ HCl. *Journal of The Electrochemical Society*, 136(10), 2924-2930.
- Pangum, L., & Browner, R. (1996). Pressure chloride leaching of a refractory gold ore. *Minerals Engineering*, 9(5), 547-556.

- Papassiopi, N., Gaunand, A., & Renon, H. (1985). Oxidation of Cu (I) by oxygen in concentrated NaCl solutions - I. Homogeneous kinetics of oxidation by molecular oxygen in solution. *Chemical Engineering Science*, 40(8), 1527-1532.
- Parker, A., Paul, R., & Power, G. (1981). Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. *Australian Journal of Chemistry*, 34(1), 13-34.
- Pastina, B., & LaVerne, J. (2001). Effect of molecular hydrogen on hydrogen peroxide in water radiolysis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(40), 9316-9322.
- Petersen, J., & Dixon, D. (2002). Thermophilic heap leaching of a chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering*, 15, 777-785.
- Puvada, G., Sridhar, R., & Lakshmanan, V. (2003). Chloride Metallurgy: PGM Recovery and Titanium Dioxide Production. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (JOM)*, 38-41.
- Rasouli, S., Mojtahedi, B., & Yoozbashizadeh, H. (2020). Oxidative Leaching of Chalcopyrite by Cupric Ion in Chloride Media. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 73, 989-997.
- Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H., & Ho, E. (2005). An Introductory Electrochemical Approach to Studying Hydrometallurgical Reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36B, 313-325.
- Scott, H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Educación.
- Senanayake, G. (2009). A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy*, 98, 21-32.
- Senanayake, G., & Muir, D. (2003). Hydrometallurgy 2003 - Fifth International Conference in Honor of Professor Ian Ritchie. En C. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, D. Dreisinger, B. Harris, & A. James, *Leaching and Solution Purification: Chloride processing of metal sulphides: Review of fundamentals and applications* (Vol. 1, págs. 517-531). Hoboken: Wiley - TMS.
- Shampine, L., Gladwell, I., & Thompson, S. (2003). *Solving ODEs with matlab*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Skrobian, 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.
- Tao, H., & Dongwei, L. (2014). Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. *Biotechnology Reports*, 4, 107-119.
- Torres, C., Ghorbani, Y., Hernández, P., Justel, F., Aravena, M., & Herreros, O. (2019). Cupric and Chloride Ions: Leaching of Chalcopyrite Concentrate with Low Chloride Concentration Media. *Minerals*, 9(10), 639-653.

- Treybal, R. (1980). Diffusion and Mass Transfer. En R. Treybal, *Mass-Transfer Operations* (Third ed., págs. 23-156). New York: McGraw-Hill.
- Tshilombo, A. (2004). *Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching solutions (Ph.D thesis)*. Vancouver: University of British Columbia.
- Ugray, Z., Lasdon, L., Plummer, J., Glover, F., Kelly, J., & Marti, R. (2006). Scatter Search and Local Nlp Solvers: A Multistart Framework for Global Optimization . *McCombs Research Paper Series No. IROM-07-06*.
- Vargas, T., & Davis-Belmar, C. (2014). Biological and chemical control in copper bioleaching processes: When inoculation would be of any benefit? *Hydrometallurgy*, 150, 290-298.
- Vaughan, D., & Corkhill, C. (2017). Mineralogy of sulfides. *Elements*, 13(2), 81-87.
- Velásquez, L., Miki, H., & Nicol, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 80-85.
- Velásquez, L., Nicol, M., & Miki, H. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 108-113.
- Wang, Q., Hu, X., Zi, F., Qin, X., Nie, Y., & Zhang, Y. (2019). Extraction of gold from refractory gold ore using bromate and ferric chloride solution. *Minerals Engineering*, 136, 89-98.
- Watling, H. (2014). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*, 146, 96-110.
- Welty, J., Wicks, C., Wilson, R., & Franchini, C. (1999). *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa*. México, D.F.: Limusa.
- Wilson, J., & Fisher, W. (1981). Cupric Chloride Leaching of Chalcopyrite. , 33(2), 52–57. doi:10.1007/bf03354527 . *JOM*, 33(2), 52-57.
- Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 27, 285-316.
- Yazici, E., & Deveci, H. (2013). Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 139, 30-38.
- Zhang, W., Muir, D., & Singh, P. (2000). Iron (II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media. Part II. Effect of copper. *Hydrometallurgy*, 58, 117-125.

ANEXOS

ANEXO A. Cálculo de las concentraciones de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III).

En los experimentos de oxidación, al utilizar soluciones compuestas por 4M NaCl + 0.1M HCl a 75°C fue necesario determinar experimentalmente el potencial formal ($E^{0'}$) del par Cu (II)/Cu (I) y Fe (III)/Fe (II) (ver Tabla 5.3). El potencial formal ($E^{0'}$) combina el potencial estándar (E^0) y los coeficientes de actividad de las especies oxidadas y reducidas (γ_{Ox} , γ_{Red}) en un solo término, como se demuestra en la Ecuación A1, A2, A3 y A4.

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (A.1)$$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox} [Ox]}{\gamma_{Red} [Red]} \quad (A.2)$$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (A.3)$$

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (A.4)$$

La determinación experimental del potencial formal permitió el uso de la Ecuación de Nernst “modificada” (Ecuación A4) para el cálculo de la concentración de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) presentes en las soluciones a partir de la medición del potencial (E_h) y de la concentración total de Cu o Fe en los intervalos de tiempo establecidos.

Para el cálculo se consideró que el potencial medido (E_h) era equivalente al potencial de equilibrio entre las especies Cu (II)/Cu (I) y Fe (III)/Fe (II) (ver Ecuación A5 y A6). La determinación de la concentración de Cu (I) y Cu (II) se realizó utilizando la Ecuación A7 y A8, mientras que la determinación de la concentración de Fe (II) y Fe (III) se realizó utilizando la Ecuación A9 y A10.

$$E_h = E_{eq} \quad (A.5)$$

$$E_{Cu(II)/Cu(I)} = E_{Fe(III)/Fe(II)} \quad (A.6)$$

$$E_{eq} = E_{Cu(II)/Cu(I)}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu(II)]}{[Cu(I)]} \quad (A.7)$$

$$[Cu]_{Total} = [Cu(II)] + [Cu(I)] \quad (A.8)$$

$$E_{eq} = E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]} \quad (A.9)$$

$$[Fe]_{Total} = [Fe(III)] + [Fe(II)] \quad (A.10)$$

Una vez que se reemplazaron los datos constantes ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$; $T = 348 \text{ K}$, $n = 1 \text{ e}^-$ y $F = 96500 \text{ C/mol}$) y el valor respectivo del potencial formal ($E^{0'}$) en la Ecuación A7 y A9, así como el valor experimental de la concentración total de Cu o Fe en la Ecuación A8 y A10, se obtuvo un sistema de dos ecuaciones y dos incógnitas de fácil resolución que permitió determinar la concentración de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en las soluciones.

Ejemplo de cálculo:

Datos experimentales:

- $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} = 0.508 \text{ V vs Ag/AgCl}$
- $E_{Cu(II)/Cu(I)}^{0'} = 0.413 \text{ V vs Ag/AgCl}$
- $E_{eq} = 0.519 \text{ V vs Ag/AgCl}$
- $[Cu]_{Total} = 0.0506 \text{ mol/L}$
- $[Fe]_{Total} = 0.0516 \text{ mol/L}$

Para el caso del cobre:

1. [Cu (I)]

$$E_{eq} = E_{Cu(II)/Cu(I)}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Cu]_{Total} - [Cu(I)]}{[Cu(I)]}$$

$$0.519 = 0.413 + \frac{8.314 * 348}{1 * 96500} \ln \frac{0.0506 - [Cu(I)]}{[Cu(I)]}$$

$$[Cu(I)] = \frac{0.0506}{\left(1 + e^{[(0.519-0.413)*\frac{1*96500}{8.314*348}]}\right)}$$

$$[Cu(I)] = 0.0014 \text{ mol/L}$$

2. [Cu (II)]

$$[Cu(II)] = [Cu]_{Total} - [Cu(I)]$$

$$[Cu(II)] = 0.0506 - 0.0014 = 0.0488 \text{ mol/L}$$

Para el caso del hierro:

3. [Fe (II)]

$$E_{eq} = E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe]_{Total} - [Fe(II)]}{[Fe(II)]}$$

$$0.519 = 0.508 + \frac{8.314 * 348}{1 * 96500} \text{Ln} \frac{0.0516 - [Fe(II)]}{[Fe(II)]}$$

$$[Fe(II)] = \frac{0.0516}{\left(1 + e^{\left[(0.519-0.508) * \frac{1*96500}{8.314*348}\right]}\right)}$$

$$[Fe(II)] = 0.0211 \text{ mol/L}$$

4. [Fe (III)]

$$[Fe(III)] = [Fe]_{Total} - [Fe(II)]$$

$$[Fe(III)] = 0.0516 - 0.0211 = 0.0305 \text{ mol/L}$$

Para verificar la exactitud del método de cálculo, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas de Cu (I) y Cu (II) o Fe (II) y Fe (III) y se mezclaron de forma controlada para medir y calcular el potencial que se establece en este medio (4M NaCl + 0.1M HCl). El primer experimento consistió en medir el potencial (Eh) cada vez que se agregó 5 mL de una solución compuesta por 0.1 M Cu (I)+0.9 M Cu (II) (Solución 1) a 500 mL de una solución compuesta por 0.045 M Fe (II)+0.005 M Fe (III) (Solución 2). Los resultados de las mediciones experimentales y el valor calculado del potencial se muestran en la Tabla A1.

Tabla A1. Comparación del potencial experimental y calculado de la mezcla de la solución 1 y 2.

Sol.1 (mL)	Sol. 2 (mL)	Total (mL)	Eh _{Exp} (V)	E _{cal} (V)
5	500	505	0.385	0.384
10	500	510	0.405	0.407
15	500	515	0.424	0.426
20	500	520	0.445	0.444
25	500	525	0.462	0.460

El segundo experimento fue análogo al primero, pero en este caso se agregó paulatinamente 5 mL de una solución compuesta por 0.1 M Fe (II)+0.9 M Fe (III) (Solución 3) a 500 mL de una solución compuesta por 0.045 M Cu (I)+0.005 M Cu (II) (Solución 4) y se midió el potencial (Eh). Los resultados de las mediciones experimentales y el valor calculado del potencial con estas soluciones se muestran en la Tabla A2.

Los resultados de Tabla A1 y A2 verifican que el método de cálculo utilizado para determinar la concentración de Cu (I), Cu (II), Fe (II) y Fe (III) en las soluciones de cloruro fue apropiado, ya que existe una buena correlación entre los datos experimentales y los calculados.

Tabla A2. Comparación del potencial experimental y calculado de la mezcla de la solución 3 y 4.

Sol. 3 (mL)	Sol.4 (mL)	Total (mL)	Eh_{Exp} (V)	E_{cal} (V)
5	500	505	0.448	0.449
10	500	510	0.453	0.453
15	500	515	0.455	0.457
20	500	520	0.458	0.459
25	500	525	0.461	0.460

ANEXO B. Difractogramas de muestras de mineral y Análisis EDX.

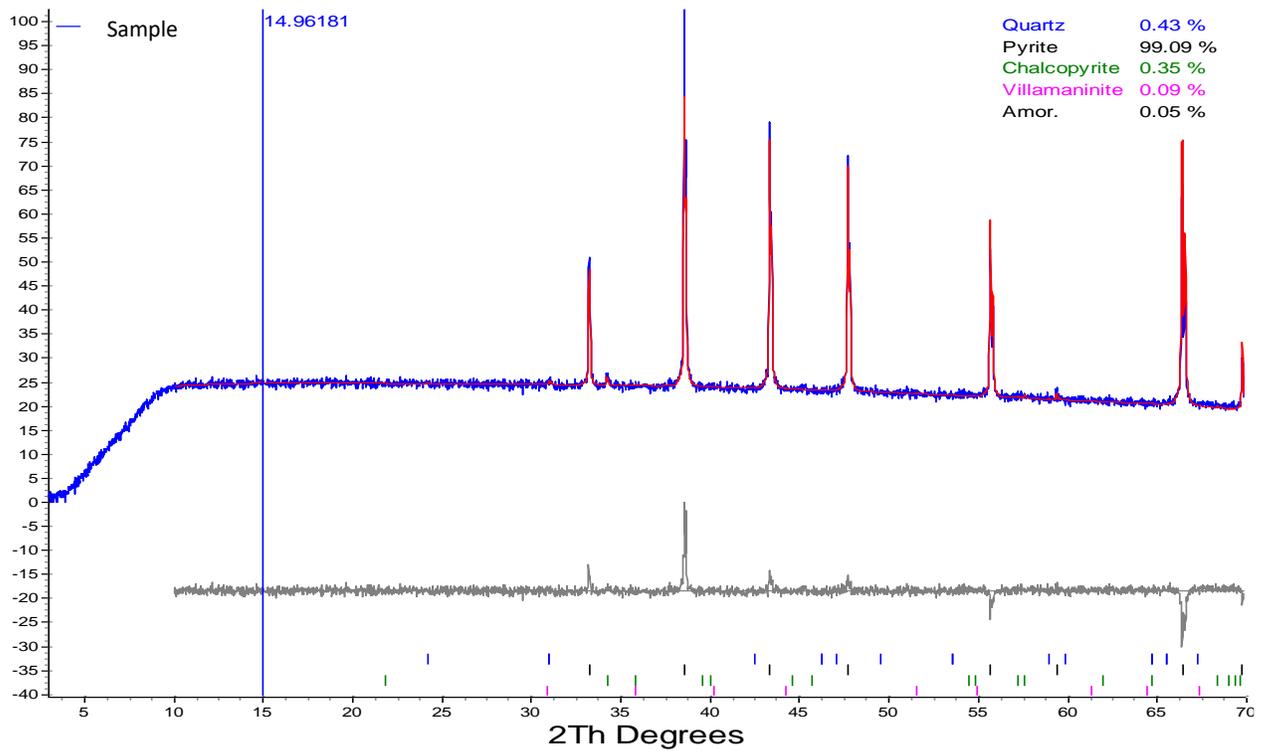


Figura B.1. Difractograma de la muestra de pirita utilizada en los experimentos de polarización.

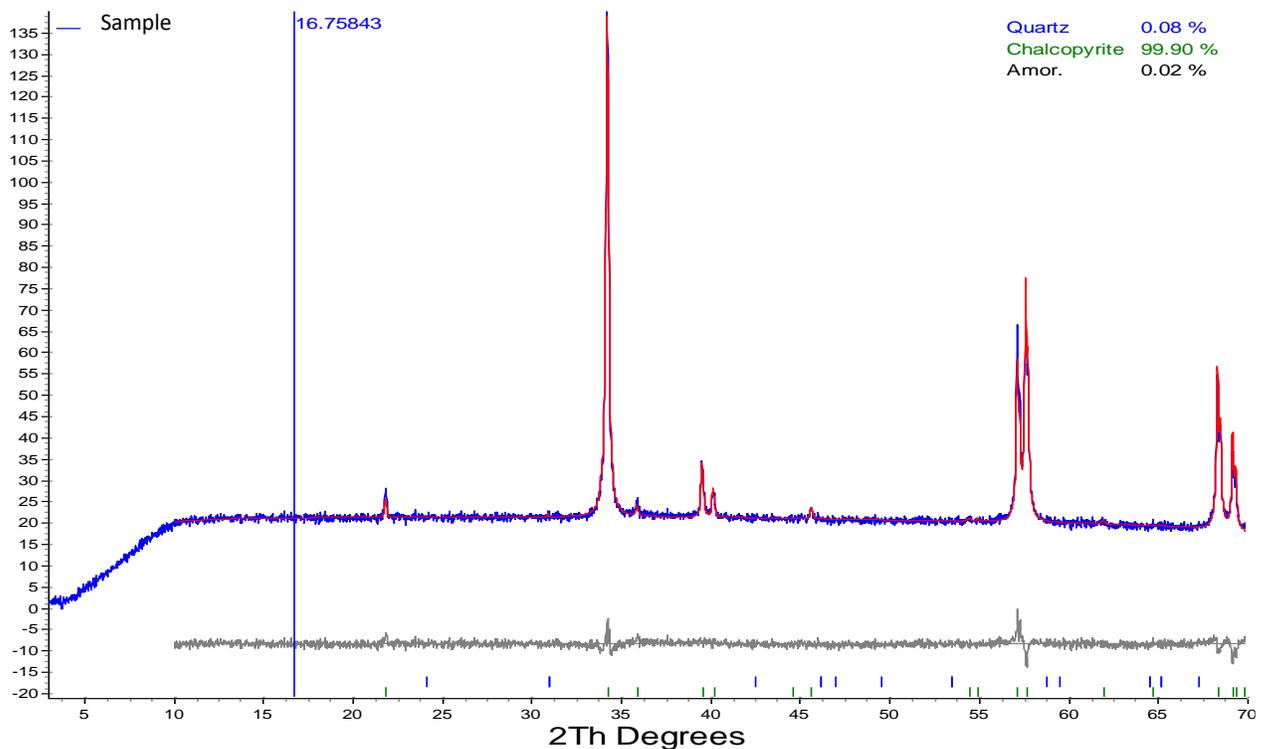


Figura B.2. Difractograma de la muestra de calcopirita utilizada en los experimentos de polarización.

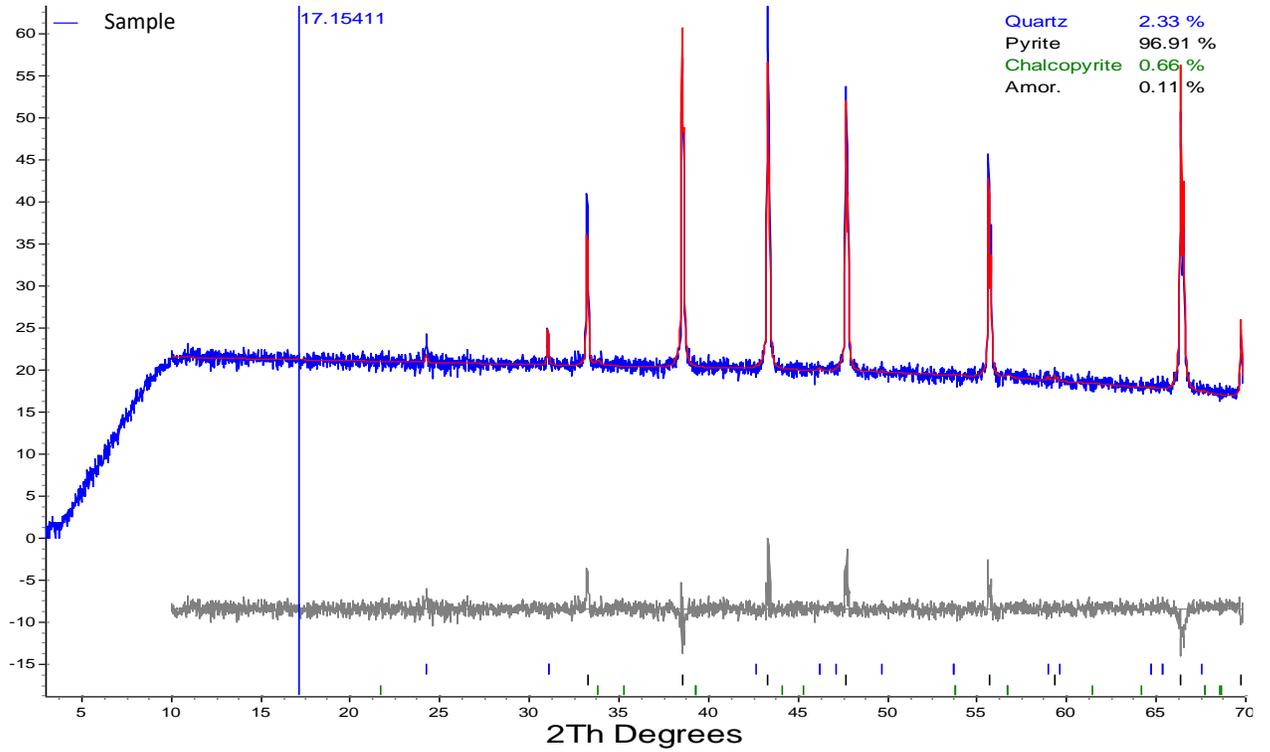


Figura B.3. Difractograma de la muestra de pirita utilizada en los experimentos de lixiviación.

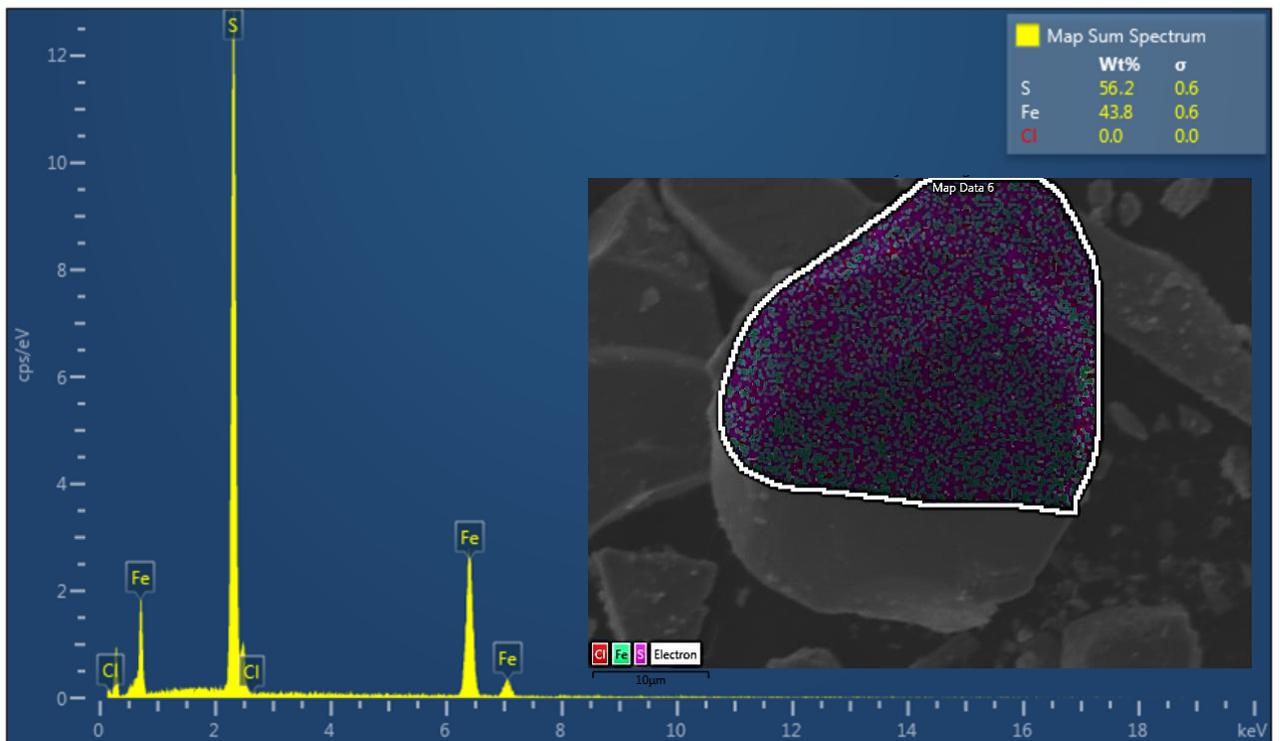


Figura B.4. Análisis EDX y mapeo de una partícula de pirita (muestra inicial) utilizada en los experimentos de lixiviación.