



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE DISOLUCIÓN DE COBRE CON IÓN FÉRRICO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

ROLANDO DOMINIQUE ESPINOZA AGUIRRE

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

FRANCISCO GRACIA CAROCA

PAULO ARAYA FIGUEROA

SANTIAGO-CHILE

SEPTIEMBRE 2010

“Estudio electroquímico de disolución de cobre con ión férrico”

En este trabajo se estudió la velocidad de disolución de cobre metálico usando ión férrico como único oxidante, usando técnicas electroquímicas para determinar, por separado, las expresiones cinéticas de oxidación de cobre y reducción de ión férrico, identificando en estas expresiones la relación que hay entre el potencial mixto y la corriente de disolución respecto a la concentración de hierro en solución, concentración de iones férrico y ferroso y la agitación de la solución.

La metodología consistió en la utilización de una celda electroquímica de tres electrodos para obtener curvas corriente-potencial a través de barridos lineales de potencial en el sentido anódico, sin presencia de hierro y en el sentido catódico con distintas relaciones entre los iones de hierro. Las condiciones de operación fueron las siguientes: temperatura 60 [°C]; acidez libre 160 [g/l]; rotación de electrodo igual a 60, 300 y 1000 [RPM]; concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]; fracción molar de [Fe⁺³] 1; 0,7; 0,5; 0,3. Además se burbujeó nitrógeno a la celda con el fin de desplazar el oxígeno disuelto y evitar la oxidación de cobre por otro agente.

Se observó que la velocidad aumenta al incrementar la rotación de electrodo y la concentración de ión férrico, en contraparte la velocidad disminuye a medida que aumenta la concentración de ión ferroso. Para encontrar la velocidad de disolución de cobre se modeló usando las curvas de Tafel para la curva anódica y de Tafel modificada por el efecto de transferencia de masa para las curvas catódicas, además de la teoría del potencial mixto.

La velocidad de disolución encontrada es la siguiente:

$$r_{Cu} = \frac{0,346 * \exp\left(11,15 \left(i_0^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right)}{2 * F} \left[\frac{mol}{cm^2s}\right]$$

Donde las densidades de corriente de intercambio y límite son respectivamente:

$$i_0^{cat} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

$$i_L = 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19) [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

Como constante en el modelo se encuentra la constante de Faraday designada con la letra F.

Agradecimientos

A mis padres, Rolando y Elianor, por el apoyo infinito que me han dado, estoy aquí gracias a ustedes y soy lo que soy gracias a la paciencia, dedicación y por sobre todo, al amor que me han entregado, faltan palabras para expresar cuanto los amo.

A mi compañera de la vida, Shamira Sanhueza, por tu paciencia y apoyo durante todos estos años, por amarme sin pedirme nada a cambio, mi corazón está contigo desde el día en que lo dibujé en el bus.

A mi abuelo Luis Aguirre, desde tu partida la vida es diferente, te extraño y quisiera estar contigo ahora para compartir mi alegría. Estés donde estés espero leas estas letras.

A toda mi familia, en especial a mis hermanas y sobrinas, a mi tía Catalina Aguirre por todo el apoyo que a la distancia me ha entregado. Gracias también a mis primos Álvaro Leiva y Roberto Álvarez.

A mis amigos de siempre, Osvaldo Cabello, Pablo Jara y Francisco Vidal. Muchas alegrías hemos vivido juntos, la vida nos unirá siempre a pesar que estemos lejos o no nos veamos.

De corazón quiero agradecer también a todos mis amigos de la Universidad, en especial a Matías, Oscar, Sofía, Javiera, Cristián, Nicole, Pablo. Me disculpan los que olvido.

Finalmente quisiera agradecer a quienes incidieron directamente en la realización exitosa de esta tesis. A mi profesor guía Tomás Vargas y a quienes me ayudaron en el laboratorio, Poldie Oyarzún y Emma Fonseca.

Índice

1. Introducción.....	- 10 -
2. Antecedentes.....	- 13 -
2.1 Procesos electroquímicos.....	- 13 -
2.2 Aplicación de la teoría cinética.....	- 17 -
2.3 Descripción del trabajo.....	- 19 -
2.4 Objetivos.....	- 20 -
3. Materiales y métodos.....	- 21 -
3.1 Materiales.....	- 21 -
3.2 Equipos.....	- 23 -
3.3 Procedimiento.....	- 24 -
4. Resultados.....	- 27 -
4.1 Disolución de cobre.....	- 27 -
4.2 Reducción de ión férrico sobre electrodo de Platino.....	- 28 -
4.3 Potencial mixto.....	- 35 -
4.4 Dependencia de la rotación de electrodo y fracción molar de iones férrico y ferroso en la velocidad de disolución de cobre.....	- 37 -
5. Determinación de expresiones cinéticas.....	- 47 -
5.1 Modelo de disolución anódica de cobre.....	- 47 -

5.2	Corriente de reducción de ión férrico.....	- 48 -
5.3	Potencial mixto	- 48 -
5.4	Velocidad de disolución de cobre usando ión férrico	- 49 -
6.	Discusiones.....	- 50 -
6.1	Composición de la muestra.....	- 50 -
6.2	Electrodos de platino para reducción de ión férrico	- 50 -
6.3	Validación del modelo.....	- 51 -
6.4	Potenciales mixtos	- 51 -
6.5	Disolución anódica de cobre	- 52 -
6.6	Reducción de ión férrico sobre platino.....	- 53 -
6.7	Comparación entre coeficientes obtenidos	- 54 -
7.	Conclusiones	- 55 -
8.	Bibliografía	- 57 -
9.	Anexos	- 58 -
9.1	Nomenclatura	- 58 -
9.2	Tablas	- 59 -
9.3	Cálculos.....	- 62 -
9.4	Matemática Software Scan	- 64 -

Índice de Tablas

Tabla 1 Resumen de variables que se estudian.....	- 20 -
Tabla 2 Potenciales mixtos medidos para las distintas concentraciones y agitación.....	- 35 -
Tabla 3 Potenciales mixtos determinados para las distintas concentraciones y agitación. .	- 36 -
Tabla 4 Resultados de ajuste de densidad de corriente límite a las curvas de reducción de ión férrico	- 40 -
Tabla 5 Resultados de ajuste de densidad de corriente de intercambio a las curvas de reducción de ión férrico.....	- 41 -
Tabla 6 Resultados de ajuste de coeficiente de transferencia a las curvas de reducción de ión férrico	- 41 -
Tabla 7 Set de datos entregados para ajuste con Software Scan.....	- 46 -
Tabla 8 Coeficientes de la correlación para los parámetros obtenidos por el Software Scan-	46 -
Tabla 9 Resumen de potenciales de reposo medidos antes de iniciar las pruebas de barrido lineal de potencial	- 59 -
Tabla 10. Resumen de resultados para los coeficientes de intercambio en cuanto a todas las variables consideradas.....	- 60 -
Tabla 11 Potenciales mixtos calculados teóricamente a partir de las curvas de corriente potencial anódicas y catódicas	- 61 -

Índice de Figuras

- Figura 1. Escala de potenciales para mostrar la oxidación de cobre y reducción de fierro. - 11 -
- Figura 2. Teoría del potencial mixto para disolución de un metal M..... - 14 -
- Figura 3 Representación esquemática de las curvas i-E para la oxidación de un mineral M según el modelo de potencial mixto, aumentando la cantidad de oxidante. - 16 -
- Figura 4 Efecto de la agitación del electrolito sobre la disolución de un metal controlado por difusión..... - 17 -
- Figura 5. Esquema de electrodo de disco rotatorio ocupado..... - 22 -
- Figura 6 Montaje experimental de celda electroquímica..... - 23 -
- Figura 7 Dimensiones de electrodos..... - 25 -
- Figura 8. Curvas de disolución de cobre variando la rotación del electrodo. Condiciones: burbujeo de N₂, temperatura 60 [°C] y acidez 160[g/l]. - 27 -
- Figura 9 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe⁺³]/ [Fe]_{total} igual a 0,3 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 29 -
- Figura 10 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe⁺³]/ [Fe]_{total} igual a 0,5 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 29 -
- Figura 11 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe⁺³]/ [Fe]_{total} igual a 0,7 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 30 -
- Figura 12 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe⁺³]/ [Fe]_{total} igual a 1 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 30 -

Figura 13 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,3 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 31 -

Figura 14 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,5 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 31 -

Figura 15 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,7 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 32 -

Figura 16 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 1 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 32 -

Figura 17 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,3 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 33 -

Figura 18 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,5 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 33 -

Figura 19 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 0,7 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 34 -

Figura 20 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/ [Fe]_{total}$ igual a 1 y concentración de fierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂..... - 34 -

Figura 21 Curvas de Tafel para agitación 60, 300 y 1000 [RPM]. Condiciones de operación: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l]. - 38 -

Figura 22 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 60[RPM], fracción molar de férrico igual a 0,3 y concentración de fierro total 2[g/l]- 39 -

Figura 23 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 300[RPM], fracción molar de férrico igual a 0,3 y concentración de fierro total 1[g/l] - 39 -

Figura 24 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 1000[RPM], fracción molar de férrico igual a 1 y concentración de fierro total 1[g/l] - 40 -

Figura 25 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de fierro total 1[g/l] - 43 -

Figura 26 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de fierro total 2[g/l] - 43 -

Figura 27 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de fierro total 3[g/l] - 44 -

Figura 28 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 60[RPM]..... - 44 -

Figura 29 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 300[RPM]..... - 45 -

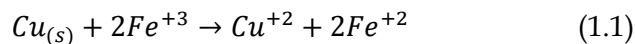
Figura 30 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 1000[RPM]..... - 45 -

Figura 31 Comparación de ajuste realizado por Software Scan para set de datos mostrados en Tabla 7 - 47 -

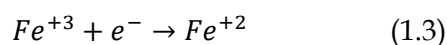
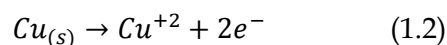
1. Introducción

La disolución de un metal selectivamente desde una matriz que lo contiene (mineral) de forma que quede presente en la fase líquida es el proceso conocido como lixiviación, que en el caso que sea catalizada por microorganismos se conoce como biolixiviación. En la industria de la minería se presenta la problemática de usar la pirometalurgia como proceso total para recuperar cobre a partir de minerales sulfurados como la calcopirita (CuFeS_2), covelina (CuS), calcosina (Cu_2S); del total nacional de producción de cobre, del orden de 80% es por vía pirometalúrgica, con los inconvenientes de requerimientos energéticos y de subproductos gaseosos contaminantes. El restante 20% se realiza por vía hidrometalúrgica.

Son pocas las publicaciones científicas que han tratado el tema de la disolución o lixiviación de cobre metálico en soluciones acuosas ácidas. Un resumen de la literatura que se puede encontrar, muestra que la mayoría de los trabajos se enfocan en la corrosión de cobre, ya sea como disolución natural y lixiviación forzada de minerales de cobre. Los minerales de sulfuros, óxidos y mixtos han sido estudiados a diferentes temperaturas y presiones, usando varios agentes lixiviantes tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, oxígeno y bacterias. El cobre metálico se oxida lentamente por la acción de agua y aire (oxígeno) generando una capa que cubre la superficie constituida por óxidos de cobre llamados cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO), y también por hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). Estos compuestos pasivan el metal dificultando aún más la corrosión. La lixiviación forzada puede ser realizada en presencia de ácido sulfúrico y agentes oxidantes tal como el sulfato férrico, donde la estequiometría de la reacción es la siguiente:



La ecuación (1) muestra la reacción global de óxido-reducción para la disolución de cobre metálico, donde además de cambiar el estado de oxidación del cobre desde 0 a +2, el hierro se reduce desde +3 a +2. Visto como semirreacciones, de oxidación de cobre y reducción de hierro, estas son las siguientes:



Al poner una solución acuosa que contiene ión férrico en contacto con cobre metálico, la disolución se produce espontáneamente debido a la mayor capacidad oxidante que tiene el hierro por sobre el cobre, viéndolo desde la escala de potencial estándar el cobre está en +0,34 [V v/s EHE]¹ mientras que el hierro está en +0,77 [V v/s EHE].

Gráficamente se muestra a continuación:

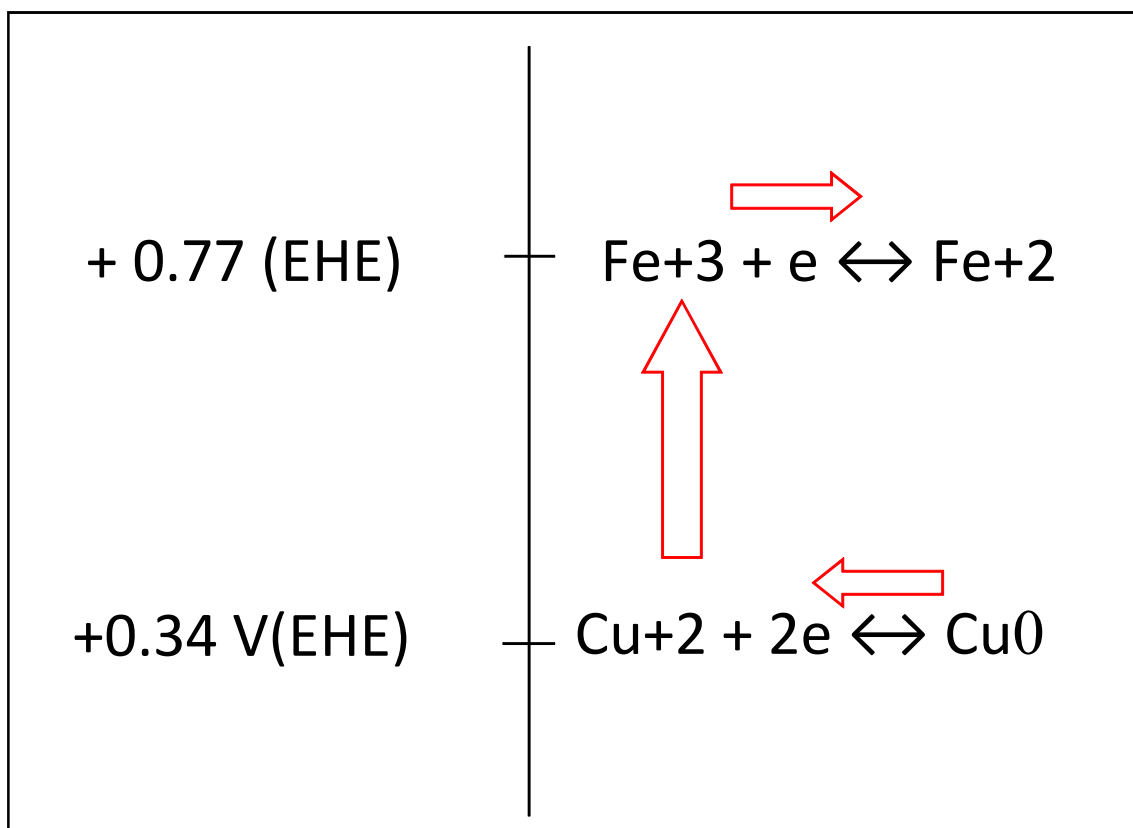


Figura 1. Escala de potenciales para mostrar la oxidación de cobre y reducción de hierro.

Las reacciones involucradas en este proceso ocurren en forma independiente, por lo tanto se pueden estudiar por separado en una celda electroquímica y por consiguiente las expresiones de velocidad para cada semirreacción se pueden establecer individualmente y de acuerdo a la teoría cinética electroquímica.

Numerosos estudios han sido llevados a cabo en los últimos 30 años acerca del aspecto termodinámico y de modelos de sistemas electrolíticos. Para ello se han usado técnicas de espectrofotometría y potenciometría. En el presente trabajo se estudia la cinética

¹ La referencia del potencial está con respecto al Electrodo de Hidrógeno Estándar (EHE) que representa al 0,0 V en la escala. Comúnmente se usa ésta referencia en el Sistema Internacional (S.I.)

de disolución de cobre metálico usando ión férrico como oxidante, mediante la técnica de barrido lineal de potencial y en base a la teoría del potencial mixto, generando un modelo que pueda ser usado para el diseño de un reactor agitado que lixivie cobre eligiendo una relación entre ión férrico e ión ferroso, con parámetros de temperatura y acidez libre dados.

2. Antecedentes

2.1 Procesos electroquímicos

La disolución de cobre metálico, como toda reacción de óxido-reducción, involucra dos semirreacciones, las cuales tienen un comportamiento cinético particular. Para efecto de estudio de las ecuaciones se puede considerar el cobre como un metal cualquiera M, que se oxida usando un oxidante catiónico N^{n+} el cual, dado el carácter espontáneo de la reacción, se encuentra en la escala de potenciales por encima del potencial estándar del cobre. Lo aquí expresado se muestra a continuación:



La realización de experimentos electroquímicos en una celda de tres electrodos con barrido lineal de potencial determina la cinética de las semirreacciones mostradas. Como electrodo de trabajo se usa el mismo cobre metálico a estudiar, mientras que como contraelectrodo se usa Pt y electrodo de referencia uno de Ag/AgCl. Estos últimos se eligen que sean lo más inerte posible y que produzcan el menor ruido en las mediciones.

La curva de corriente-potencial (i-E) que caracteriza la cinética de disolución del metal puede ser obtenida por barrido de potencial hacia potenciales anódicos en una solución ácida (electrolitos) libre del oxidante (hierro). Este barrido se realiza desde el potencial de reposo de la solución. Por otra parte la curva característica de la cinética de reducción de ión férrico puede ser obtenida en una solución ácida que contiene al ión en cuestión y el barrido se realiza desde el potencial de reposo hacia potenciales catódicos. Esto se puede ver esquematizado en la Figura 2 a continuación.

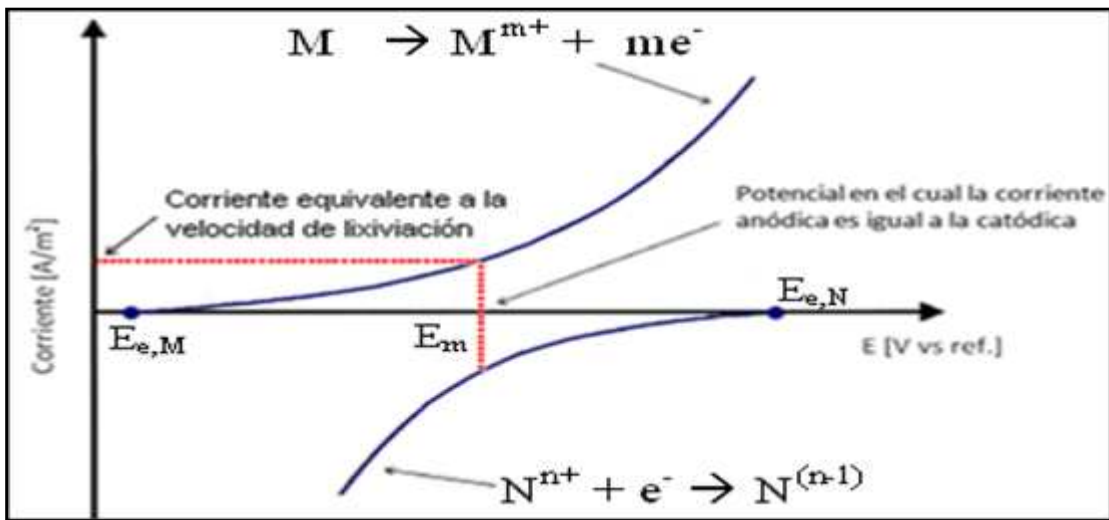


Figura 2. Teoría del potencial mixto para disolución de un metal M.

Cuando el cobre se encuentra inmerso en una solución libre del ión oxidante el potencial que se mide corresponde al potencial de equilibrio del metal $E_{e,M}$ y no existe disolución. Cuando el metal se pone en presencia del oxidante, cuyo potencial de equilibrio corresponde a $E_{e,N}$, los procesos anódicos y catódicos establecen un potencial de estado estacionario para el cobre, potencial conocido como potencial mixto, el cual en la Figura 2 está marcado como E_m .

Según la teoría del potencial mixto, dicho potencial se encuentra cuando la suma de todas las corrientes anódicas se iguala a la suma negativa de todas las corrientes catódicas, por lo tanto:

$$\sum I_a = -\sum I_c \quad (2.3)$$

En la ecuación 2.3 las corrientes pueden ser llevadas a densidad de corriente normalizando por algún parámetro, comúnmente se usa el área del ánodo y cátodo respectivamente, de modo que queda:

$$I_a = i_a A_a \quad \text{Para las corrientes anódicas.}$$

$$I_c = i_c A_c \quad \text{Para las corrientes catódicas.}$$

La relación entre la densidad de corriente establecida para la disolución de cobre y la velocidad con que se disuelve el metal mismo, está dada por la Ley de Faraday de la electrólisis a través de la ecuación:

$$r_M = \frac{i_a}{nF} \quad (2.4)$$

En la ecuación 2.4 r_M corresponde a la velocidad de disolución de cobre, i_a la densidad de corriente de corrosión, n el número de electrones que se transfieren en la semirreacción anódica y F es la constante de Faraday, que toma valor igual a 96500 [C/mol] o 23060 [cal/V*mol].

La teoría del potencial mixto es útil para estudiar la velocidad de los procesos de corrosión debido a que permite predecir comportamientos complejos de disolución de metales, estos se pueden estudiar separando las semirreacciones y acoplándolas con el uso de dicha teoría.

El potencial mixto puede variar al cambiar las condiciones de operación, y debido al origen de cálculo de dicho potencial, también varía la densidad de corriente de corrosión. Por ejemplo se puede cambiar la concentración de oxidante. En este sentido al aumentar la concentración del agente oxidante se modifica la razón entre especies oxidadas y reducidas, que a su vez hace variar el potencial reversible (de Nernst) hacia una dirección más positiva, lo cual se basa en la ecuación de Nernst que se muestra a continuación:

$$E = E_o + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{oxid}}{a_{red}} \right) \quad (2.5)$$

Con esto, se puede aumentar la corriente de corrosión como se muestra en la Figura 3.

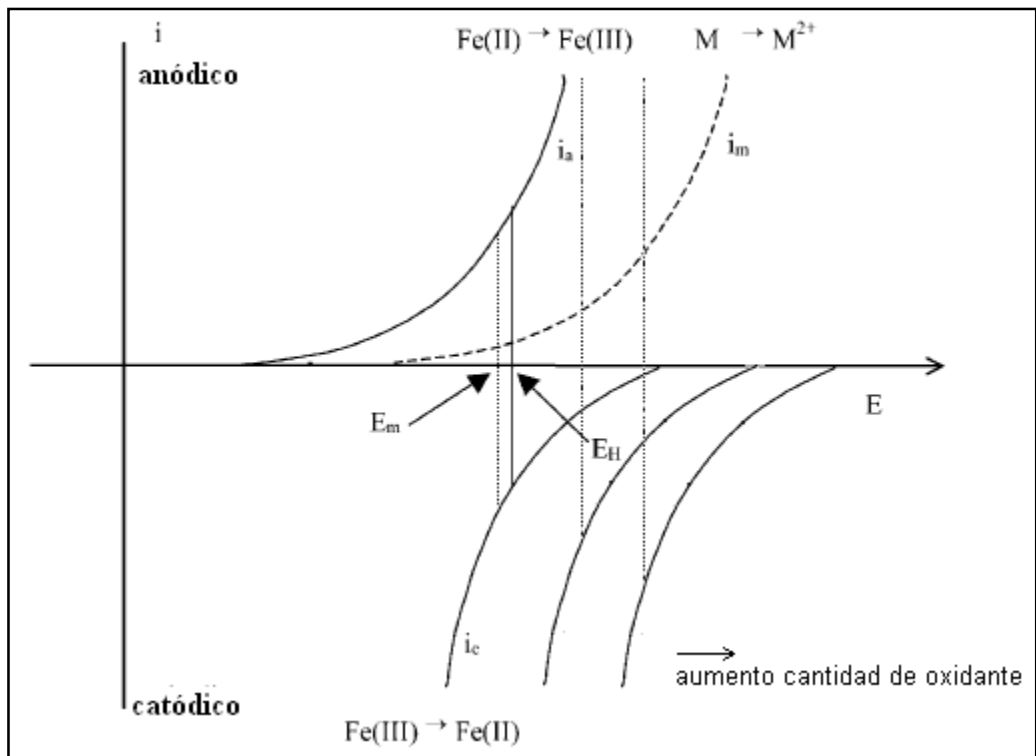


Figura 3 Representación esquemática de las curvas i-E para la oxidación de un mineral M según el modelo de potencial mixto, aumentando la cantidad de oxidante.

Una forma de aumentar la velocidad con que se disuelve el metal es agitando la solución, con ello se disminuyen los problemas de control difusional y como se puede ver en la Figura 4 la densidad de corriente límite aumenta con el aumento de la velocidad del electrolito. Otra manera de aumentar la velocidad de disolución es aumentando la concentración del electrolito oxidante, en este caso subiendo la concentración de ión férrico.

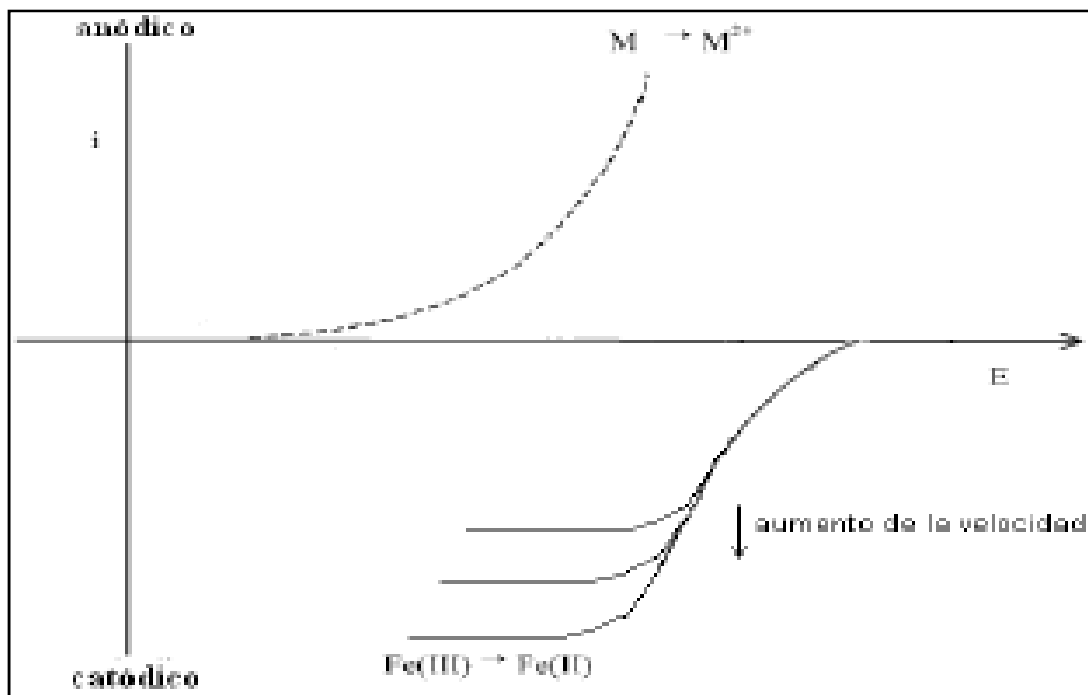


Figura 4 Efecto de la agitación del electrolito sobre la disolución de un metal controlado por difusión.

2.2 Aplicación de la teoría cinética

Existe una investigación previa de disolución de cobre metálico usando ión férrico como único oxidante, J.M. Casas et al. (2006) en Dissolution of metallic copper in aqueous sulphuric acid – ferric sulphate solutions, que generó un modelo cinético, al igual que en esta memoria, pero estudiando las concentraciones en el tiempo, este modelo es el que se presenta a continuación:

$$\ln(B_r, \text{min}^{-1}) = 0,0013 \exp [0,0271 * T, (K)] \quad (2.6)$$

donde B_r es la velocidad con que ocurren ambas reacciones (oxidación y reducción). Las condiciones de operación del estudio fueron temperatura entre 25-65 °C, ácido sulfúrico 2M y entre 0,2-1M de ión férrico. Sin embargo el trabajo mencionado no se realiza usando técnicas electroquímicas, para ello se pueden consultar otros trabajos como Fowler et al., Holmes & Crundwell y Liu & Wolfe, con la salvedad que estos trabajos se realizan sobre pirita. En estos trabajos se establece que la corriente de disolución anódica tiene comportamiento exponencial dependiente del potencial aplicado de una forma similar al siguiente modelo:

$$i_{Cu} = -k_{Cu} \exp \left[\frac{(1-\alpha_{Cu})FE}{RT} \right] \quad (2.7)$$

donde k_{Cu} corresponde a la constante de velocidad, α_{Cu} al coeficiente de transferencia aparente que incluye el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (96500 [C/mol]), R es la constante de los gases (1,987 [cal/mol]) y T la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción.

Desde el punto de vista del oxidante se consideran tanto las ramas anódicas como catódicas, con control por transferencia de carga (CTC), lo que predice un comportamiento que depende de las concentraciones de ión férrico (Fe^{+3}) e ión ferroso (Fe^{+2}), con lo que la dependencia de la corriente con el potencial es:

$$i = k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^a \exp \left(-\frac{\alpha_{Fe}FE}{RT} \right) - k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^b \exp \left(\frac{(1-\alpha_{Fe})FE}{RT} \right) \quad (2.8)$$

donde $k_{Fe^{+3}}$ corresponde a la constante de velocidad de la reducción de Fe^{+3} y $k_{Fe^{+2}}$ corresponde a la constante de velocidad de la oxidación de Fe^{+2} . Los factores a y b corresponden a la dependencia que tienen con la concentración de ión férrico y ferroso respectivamente.

En las publicaciones citadas anteriormente, es posible observar que, al graficar las curvas corriente-potencial para la reducción de férrico y oxidación de ferroso, existe una zona donde hay control por transferencia de masa (CTM) con la salvedad que los potenciales mixtos y la corriente de corrosión que se establecen no alcanza la zona donde se encuentra el CTM, es por esto que la ecuación (2.8) considera solo CTC.

En el caso que exista control mixto, es decir no haya CTC ni CTM puros se debe hacer el análisis según la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_0}{i_{l,c}} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{(i_{l,c} - i)}{i} \quad (2.9)$$

La densidad de corriente límite debe tener un comportamiento similar a lo que predice la Ecuación de Levich, la cual considera transferencia de masa por convección forzada, lo cual aplica en el caso que haya agitación:

$$i_{l,c} = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0^* \quad (2.10)$$

Donde además de las constantes mencionadas anteriormente, se incluye el área del electrodo (A), el coeficiente de difusión de la especie oxidante (D_0), la agitación (ω), la viscosidad cinemática (ν) y la concentración del oxidante en el seno de la solución (C_0^*).

Los coeficientes de transferencia de carga se pueden obtener a partir de las curvas de Tafel, con la pendiente del gráfico, el que considera el logaritmo en base 10 del módulo de la corriente versus el potencial. Una forma de escribir la ecuación de Tafel es la que se muestra a continuación:

$$\eta_{Tafel} = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha_{Cu})F} \quad (2.11)$$

$$\eta_{Tafel} = 2,303 \frac{RT}{-\alpha_{Fe}F} \quad (2.12)$$

2.3 Descripción del trabajo

El proyecto consiste en un estudio de disolución de cobre metálico usando ión férrico como único oxidante, es decir sin la acción de oxígeno o bacterias que coactúen disolviendo el metal; el fin del estudio es conocer un modelo de la velocidad de disolución de cobre bajo ciertos parámetros y variables.

Para llevar a cabo el trabajo, se realizan estudios de la disolución anódica de cobre metálico realizando barrido lineal de potencial en una celda electroquímica de tres electrodos, temperatura 60 [°C], acidez libre 160 [g/l]. Además cada vez se modificará la velocidad de rotación del electrodo: 60 [RPM], 300 [RPM] y 1000 [RPM]. Por otra parte se estudia también la reducción de ión férrico sobre cobre metálico usando la misma técnica electroquímica y los mismos parámetros mencionados de acidez y temperatura; las variables en este caso son la rotación del electrodo (60 [RPM], 300 [RPM] y 1000 [RPM]), concentración de hierro total y relación molar ión férrico-ión ferroso. Con las curvas que se construyen con estas dos etapas de estudio se puede ser capaz de determinar parámetros cinéticos y si existe CTC, CTM ó Control Mixto (CM). En todos los estudios mencionados se burbujea nitrógeno

previo a la prueba y durante ella, con el objeto de desplazar el oxígeno disuelto en la solución y que el único oxidante presente sea el ión férrico.

Tomando como herramienta principal de estudio la teoría del potencial mixto, monitoreando los potenciales mixtos en soluciones con contenido de ión férrico e ión ferroso, se podrá establecer una expresión que modela la velocidad de disolución de cobre metálico, la cual servirá para predecir el comportamiento de dicha lixiviación y con el motivo final de escalar a un reactor industrial.

Todos estos pasos se realizan para cada set de datos. Un resumen de todas las pruebas se presenta a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1 Resumen de variables que se estudian.

Fracción molar ($[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}]_{\text{total}}$)	Fierro total [g/l]	Rotación electrodo [RPM]
1	1	60
0,7	2	300
0,5	3	1000
0,3	-	-

2.4 Objetivos

General

- Desarrollar un modelo cinético de la disolución de cobre con ión férrico como oxidante, en función de la velocidad de rotación del electrodo y de la concentración de ión férrico e ión ferroso, para condiciones de acidez y temperatura dadas por anteriores trabajos.

Específicos

- Determinar una expresión cinética de la corriente de disolución de cobre, en base al estudio de curvas corriente-potencial y considerando la dependencia de la rotación del electrodo.
- Determinar una expresión cinética de la corriente de reducción de ión férrico, en base al estudio de curvas corriente-potencial y considerando la dependencia de la rotación del electrodo y la concentración de los iones férrico y ferroso.

3. Materiales y métodos

3.1 Materiales

3.1.1 Electrodo

Como electrodos de trabajo se usó cobre y platino metálicos, los electrodos son del tipo rotatorio como se muestra en la Figura 5, el de platino se encontraba disponible en el Laboratorio de Hidro-electro metalurgia del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología mientras que el de cobre se mandó a fabricar con las mismas medidas que el anterior.

El electrodo de referencia ocupado fue siempre el mismo, Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl $E^0=+222,4$ mV vs EHE). Como contraelectrodo se usó platino.

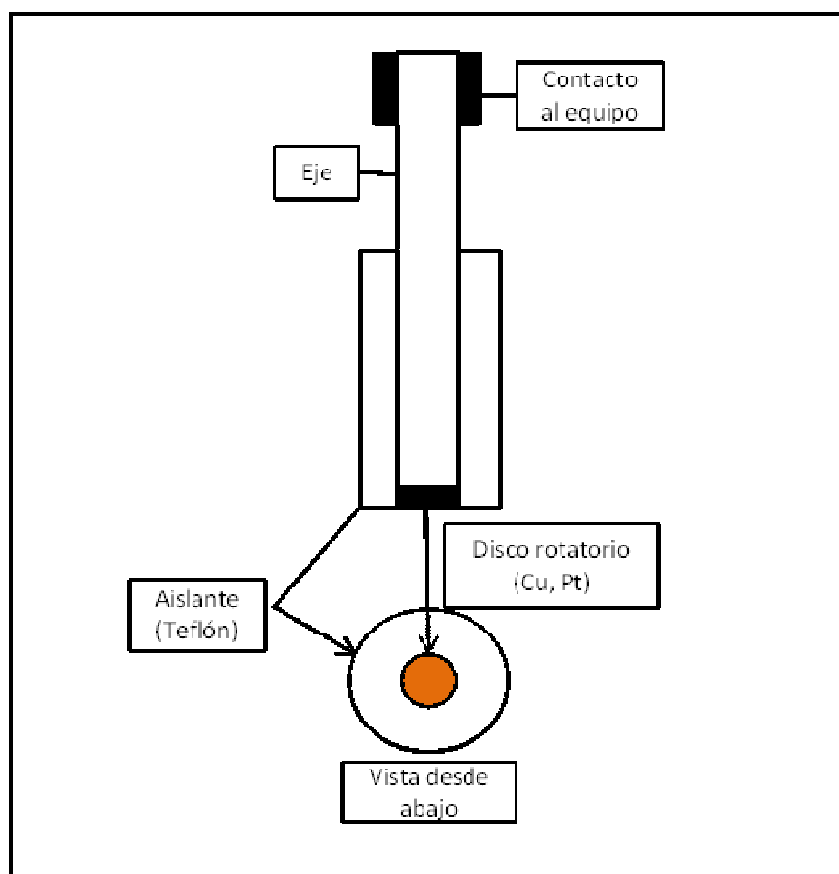


Figura 5. Esquema de electrodo de disco rotatorio ocupado.

3.1.2 Soluciones

Todas las soluciones con y sin presencia de hierro fueron preparadas a partir de agua desionizada y reactivos de grado analítico que se detallan a continuación:

- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Aldrich con 97% de pureza.
- Sulfato ferroso (FeSO_4) Merck con 100% de pureza.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) Merck de pureza 95-97%.

3.2 Equipos

3.2.1 Celda electroquímica

La celda electroquímica usada tiene la capacidad de 100 mL y fue montada con tres electrodos, el de trabajo (rotatorio de cobre o platino), referencia (Ag/AgCl) y un contraelectrodo de platino. Además se habilitó un espacio para conectar la manguera que burbujeaba nitrógeno gaseoso. Con este montaje (ver Figura 6) se realizaron los barridos lineales de potencial para construir las curvas corriente-potencial.

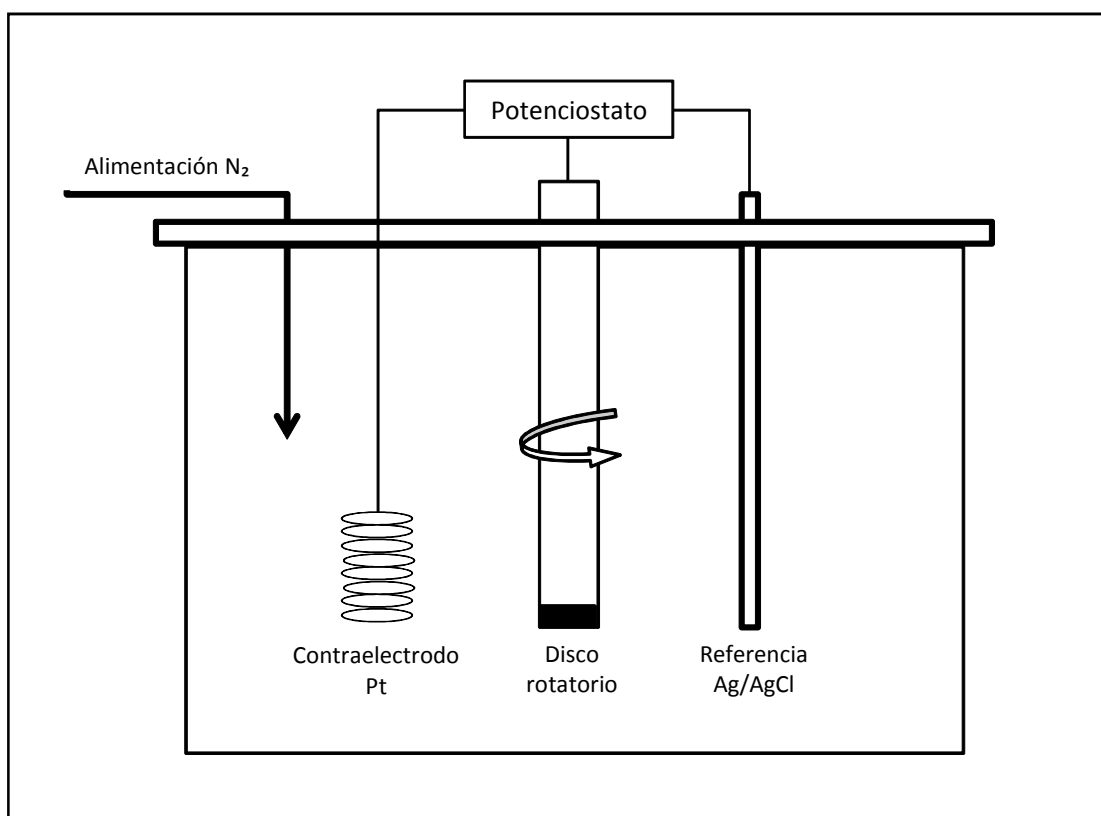


Figura 6 Montaje experimental de celda electroquímica

Por otra parte se monitoreó el potencial mixto de las soluciones con distintas concentraciones de ión férrico e ión ferroso, bajo el mismo montaje pero conectando un voltímetro digital, al electrodo de trabajo y al de referencia para potencial mixto.

3.2.2 Aparatos

Para preparar las soluciones se desionizó agua destilada en un equipo Millipore Simpapak 1.

Para los barridos lineal de potencial se utilizó un equipo llamado Interfase Electroquímica BAS 100B, el cual se encuentra conectado a un computador Gateway 2000 y a una UPS APC Smart-UPS 2200.

Para medir potencial mixto se utilizó la interfase del mismo equipo BAS 100B además de un Multímetro Digital 7150 Solartron Schlemberger.

El pulido de los electrodos se realizó con un equipo Arotec APL4 usando lijas finas 1200 y 1500, además de alúmina de 1 micrón Buehler Micropolish C.

Para mantener la temperatura constante se usó un baño termostático HAKKE modelo FE2.

3.3 Procedimiento

3.3.1 Construcción electrodo de trabajo

En base a electrodos originales que vienen para trabajar en el equipo BAS 100B se tomaron las medidas para ser fabricados electrodos de cobre metálico, los cuales tienen las dimensiones que se muestran a continuación en la Figura 7 que es una vista desde abajo del electrodo.

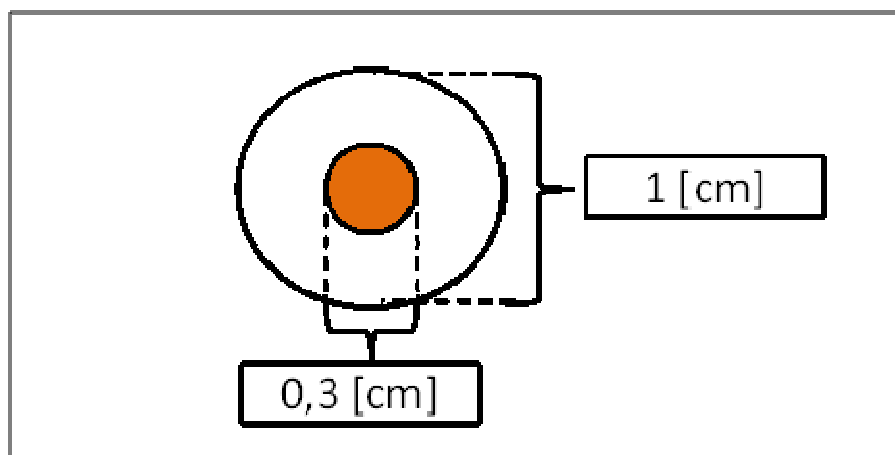


Figura 7 Dimensiones de electrodos

Un tornero mecánico se encargó de la fabricación de las dos piezas (el teflón que soporta y el metal), que luego fueron ensambladas en el mismo laboratorio, siendo pegadas con resina epóxica y dejándose secar por 2 días. Una vez seca la resina, se procedió a comprobar si había contacto entre el equipo BAS 100B y el electrodo fabricado. El siguiente paso antes de ocupar el electrodo es el pulido, primero con lija 1200m luego lija 1500 y finalmente un pulido final con alúmina de 1 micrón Buehler Micropolish C. De esta manera se evita que haya problemas de conducción en la superficie; estas imperfecciones se observaban en una lupa.

3.3.2 Trabajo experimental

3.3.2.1 Potenciometrías de barrido lineal

Según el montaje mostrado en Figura 6 y conectando adecuadamente los electrodos a la interfase BAS 100B se realizaron las potenciometrías de barrido lineal para poder determinar los parámetros de las semirreacciones anódica y catódica.

Antes de correr un set de datos, se burbujeó nitrógeno durante 15 minutos y se monitoreaba la temperatura en la celda misma con una termocupla. Una vez llegado a los 60[°C] se midió el potencial de reposo de celda y una vez estabilizado en un valor (haciendo mediciones cada 30 segundos) se fijó el potencial de inicio del barrido.

Para la disolución de cobre (semirreacción anódica) el potencial de inicio de barrido se encontró en torno a -40 [mV] y el fin del barrido fue siempre en 100 [mV], todos los

potenciales se encuentran medidos con referencia de electrodo Ag/AgCl. En cuanto a la otra semirreacción, reducción de ión férrico a ión ferroso, el potencial de inicio mayor fue 684 [mV] mientras que el final fue siempre -200 [mV] versus Ag/AgCl. La velocidad de barrido fue de 10 [mV/s] y sensibilidad 100 [μ A/V].

3.3.2.2 *Monitoreo de potenciales mixtos*

Con la celda electroquímica montada como en la Figura 6 se monitorea el potencial mixto en las distintas soluciones que necesitan ser estudiadas, es decir con distintas concentraciones de fierro total, distinta fracción molar (relación férrico/fierro total) y distinta rotación de electrodo. Para un volumen de 100 [ml] en la celda se espera que se alcance la temperatura y se mide el potencial directamente sobre los electrodos (además del electrodo que se describe en 3.3.1 se usó uno de platino para las catodizaciones) con multímetro y directamente con la herramienta que dispone el equipo BAS 100B, esperando que se mantenga en un valor y se registra. El total de potenciales mixtos medidos tiene directa relación con lo que se muestra en la Tabla 1, por ejemplo se mide el potencial mixto con agitación 60 [RPM], concentración de fierro total igual a 1 [g/l] y variando la relación Fe^{+3}/Fe_{total} , luego se varía la concentración de fierro total a 2 [g/l] se mide el potencial mixto y finalmente se varía la agitación. En total se realizan treinta y seis (36) mediciones.

4. Resultados

4.1 Disolución de cobre

Se realizó un estudio de la disolución de cobre mediante barrido lineal de potencial, usando un electrodo rotatorio de cobre, el cual fue pulido antes que se iniciara una prueba.

A los valores de corriente se les toma su valor absoluto y normalizan como densidad de corriente usando el área del electrodo (la cual se mantuvo constante), mientras que el potencial si bien se trabajó con un electrodo de Ag/AgCl como referencia, los datos fueron llevados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno para facilidad del análisis de ellos.

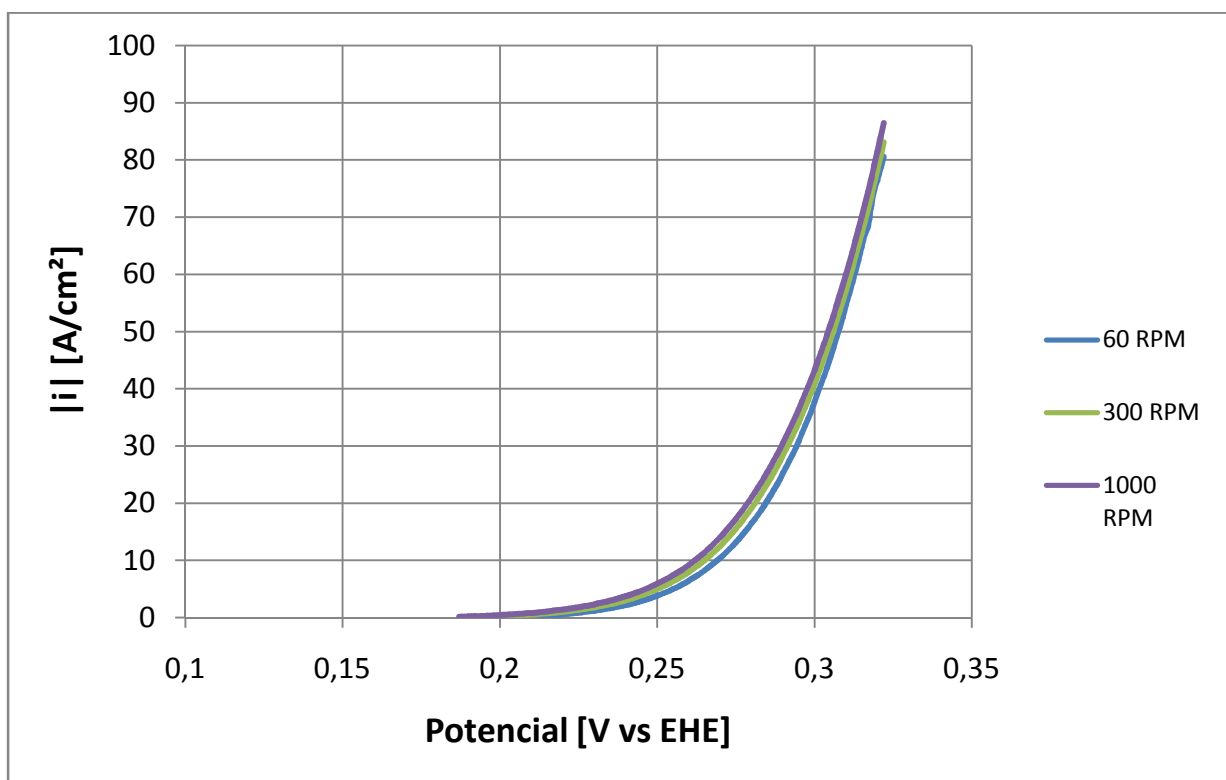


Figura 8. Curvas de disolución de cobre variando la rotación del electrodo. Condiciones: burbujeo de N_2 , temperatura 60 $^{\circ}\text{C}$ y acidez 160[g/l].

Se sabe de la literatura que en el caso que la solución se encuentre lo suficientemente agitada, como en este caso, el control es solamente por transferencia de carga. Esto se corrobora al observar la Figura 8, donde se puede observar que entre la curva a 60 [RPM] hasta 1000 [RPM] hay una cierta separación.

Los potenciales de reposo medidos por el equipo en cada caso fueron los siguientes: 212,4 [mV v/s EHE] para 60 [RPM], 201,4 [mV v/s EHE] para 200 [RPM], 195,4 [mV v/s EHE] para 300 [RPM] y 186,4 [mV v/s EHE] para 1000 [RPM].

4.2 Reducción de ión férrico sobre electrodo de Platino

Se prepararon soluciones con concentraciones de hierro total 1, 2 y 3 [g/l] y a su vez con distintas concentraciones entre los dos estados de oxidación del hierro, es decir como ión férrico (Fe^{+3}) e ión ferroso (Fe^{+2}), como se mencionó las relaciones molares con respecto al ión férrico son 1; 0,7; 0,5 y 0,3.

Se realizaron barridos lineales de potencial, desde el potencial de reposo de la solución (ver en Anexos Tabla 9) hasta antes de llegar a la evolución de hidrógeno (0 [mV] v/s EHE).

Los resultados se muestran a continuación en los gráficos como resumen de todas las pruebas realizadas.

Se grafican los datos obtenidos, reunidos por rotación de electrodo y relación $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}]_{\text{total}}$ y variando la concentración total de hierro.

En las curvas corriente-potencial que se muestran en la Figura 9, Figura 10, Figura 11 y Figura 12 están los resultados para agitación 60 [RPM]:

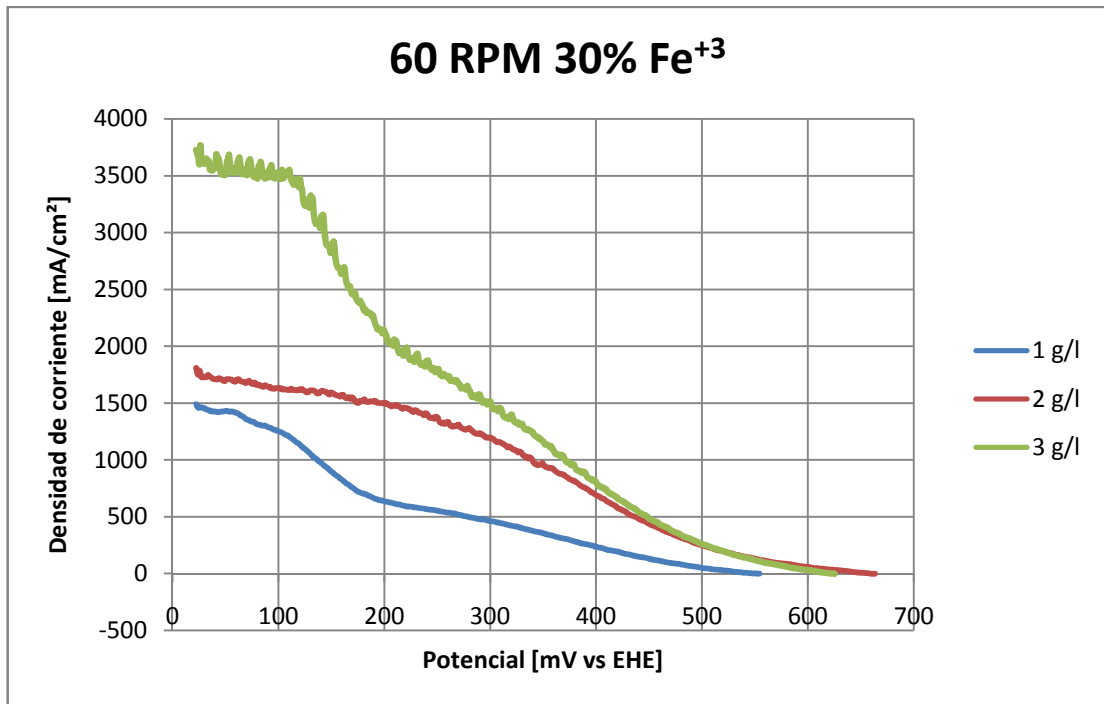


Figura 9 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,3 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

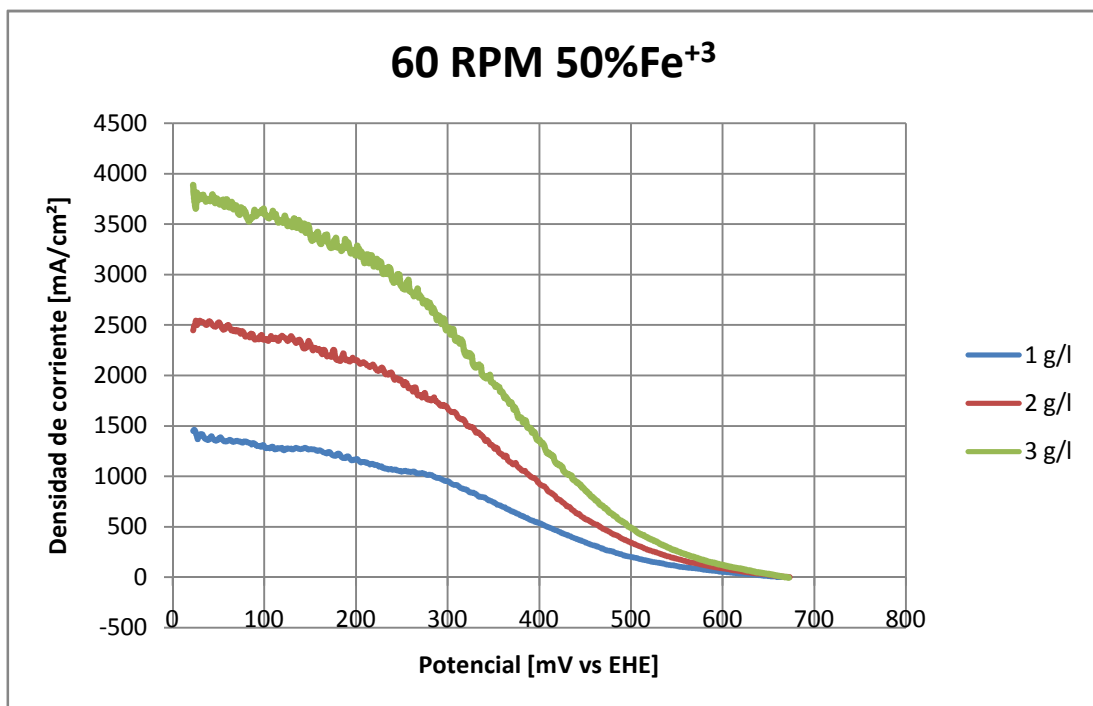


Figura 10 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,5 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

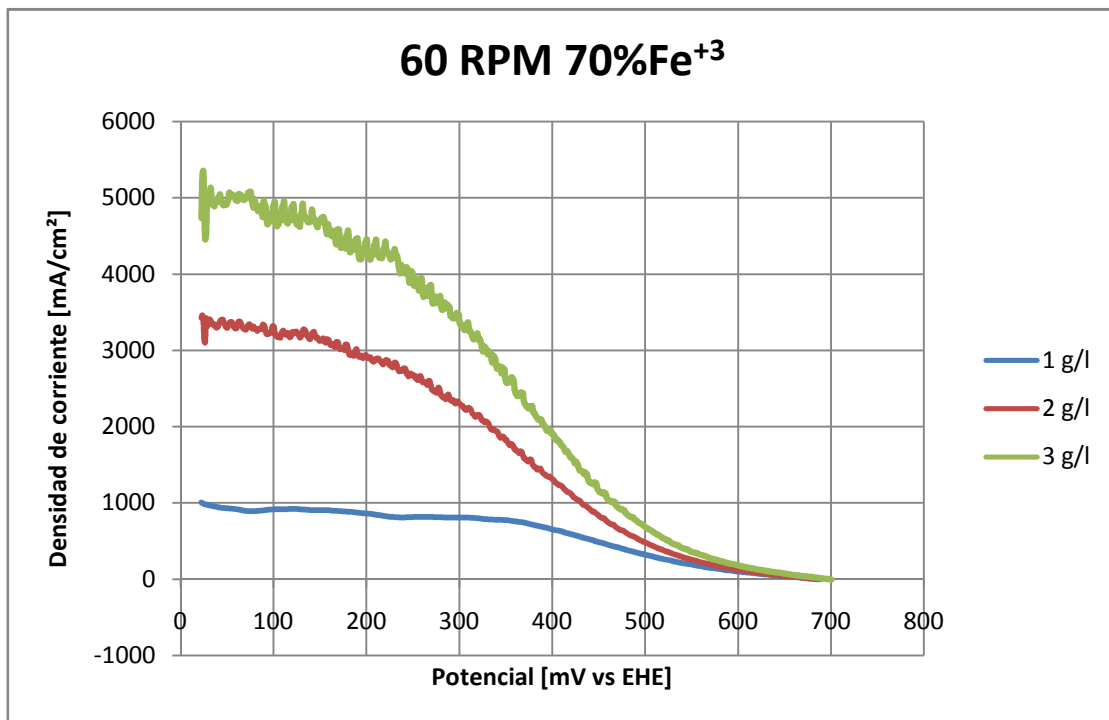


Figura 11 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,7 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

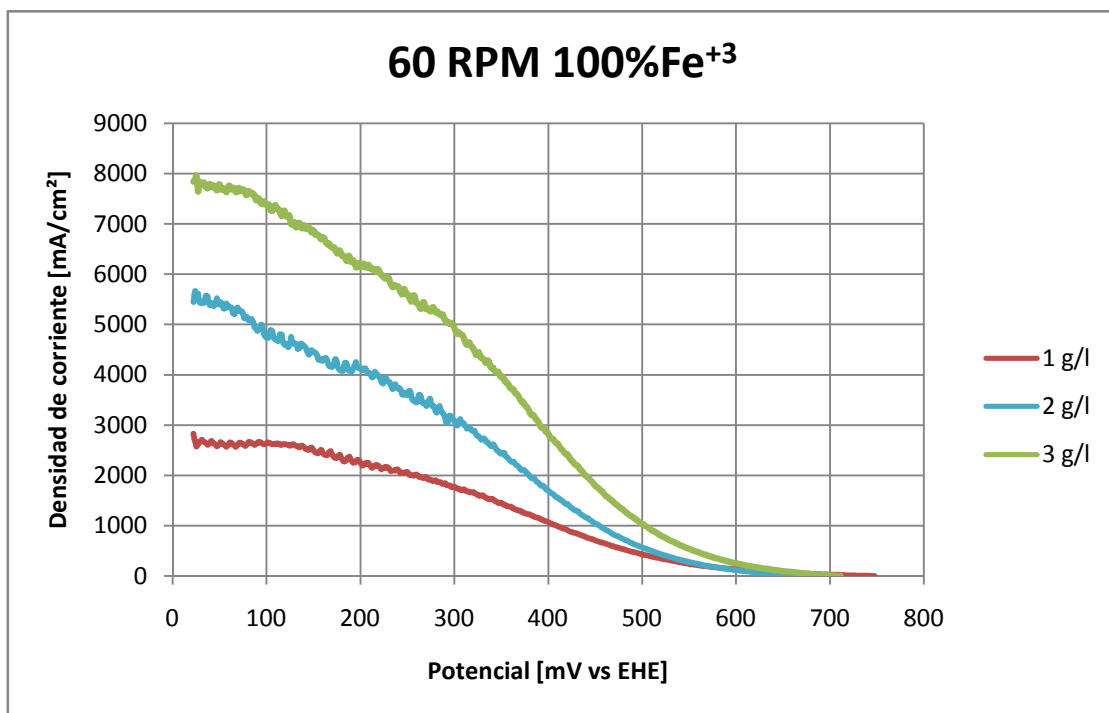


Figura 12 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 60 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 1 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

En las curvas corriente-potencial que se muestran en la Figura 13, Figura 14, Figura 15 y Figura 16 están los resultados para agitación 300 [RPM]:

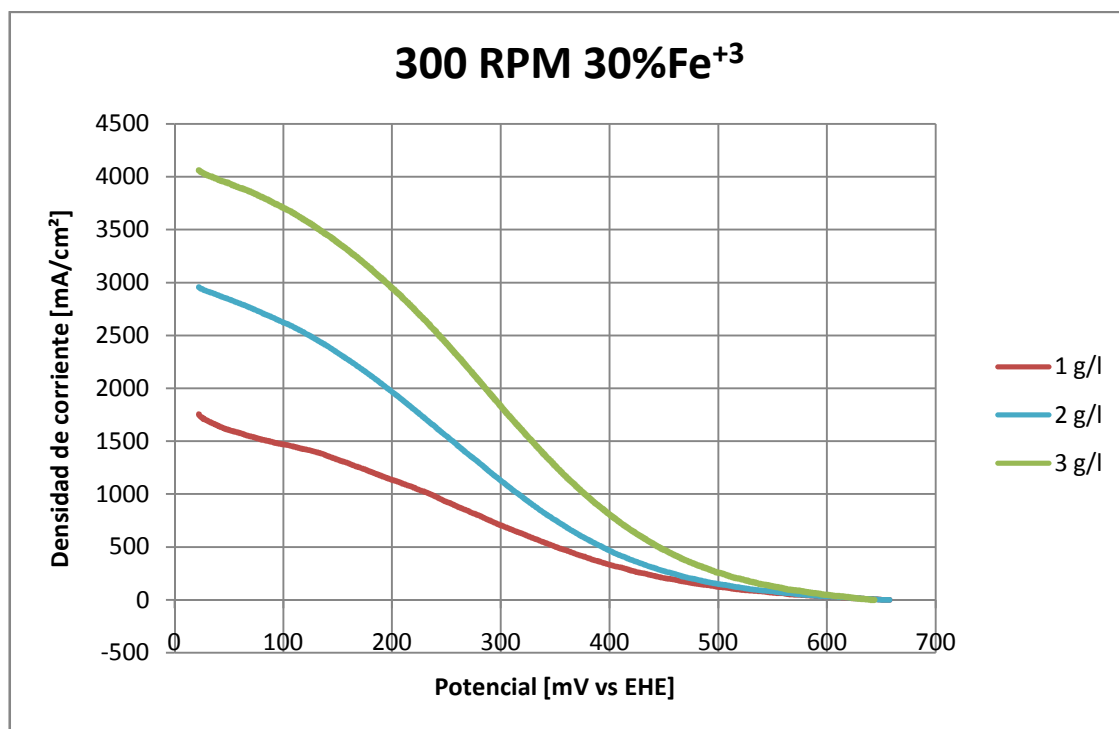


Figura 13 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/[Fe]_{total}$ igual a 0,3 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

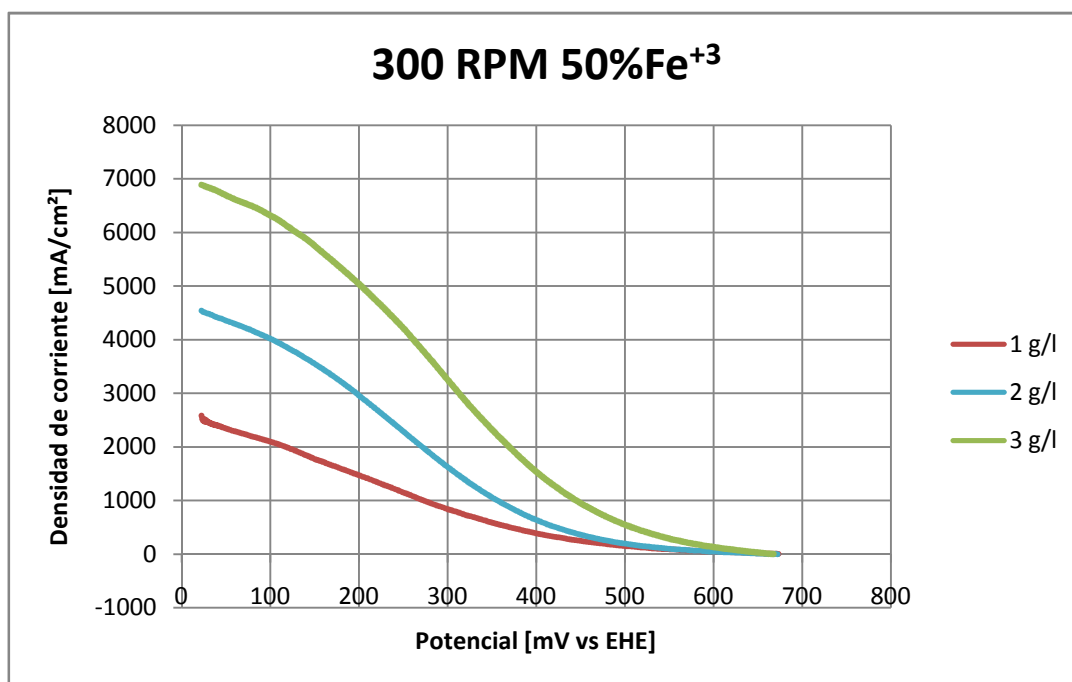


Figura 14 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/[Fe]_{total}$ igual a 0,5 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

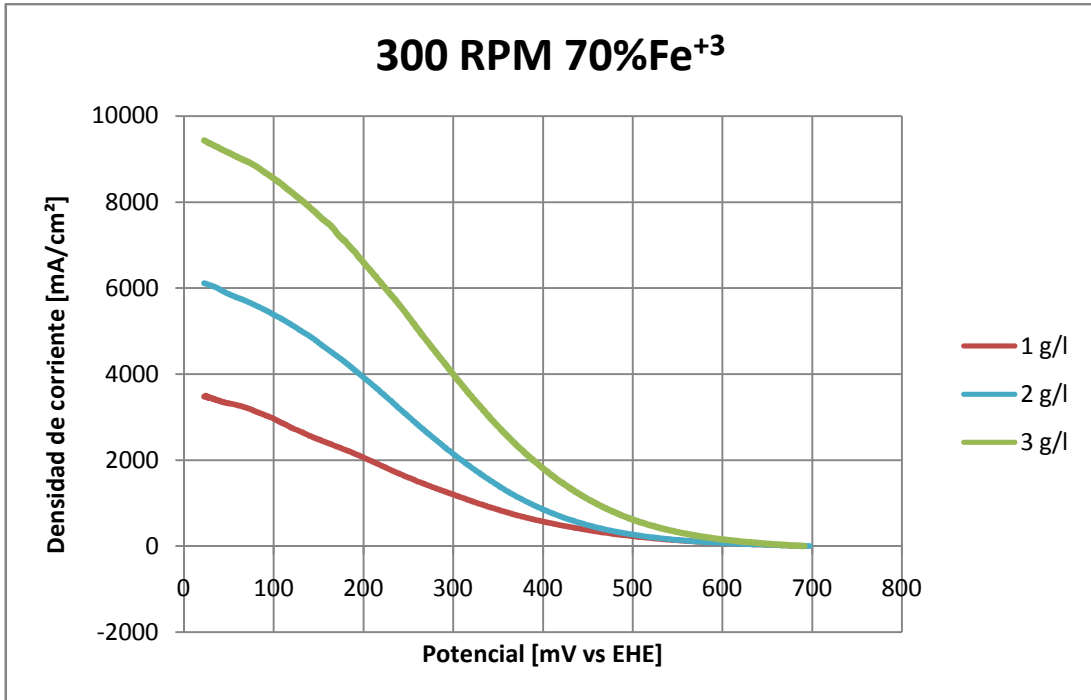


Figura 15 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/[Fe]_{total}$ igual a 0,7 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

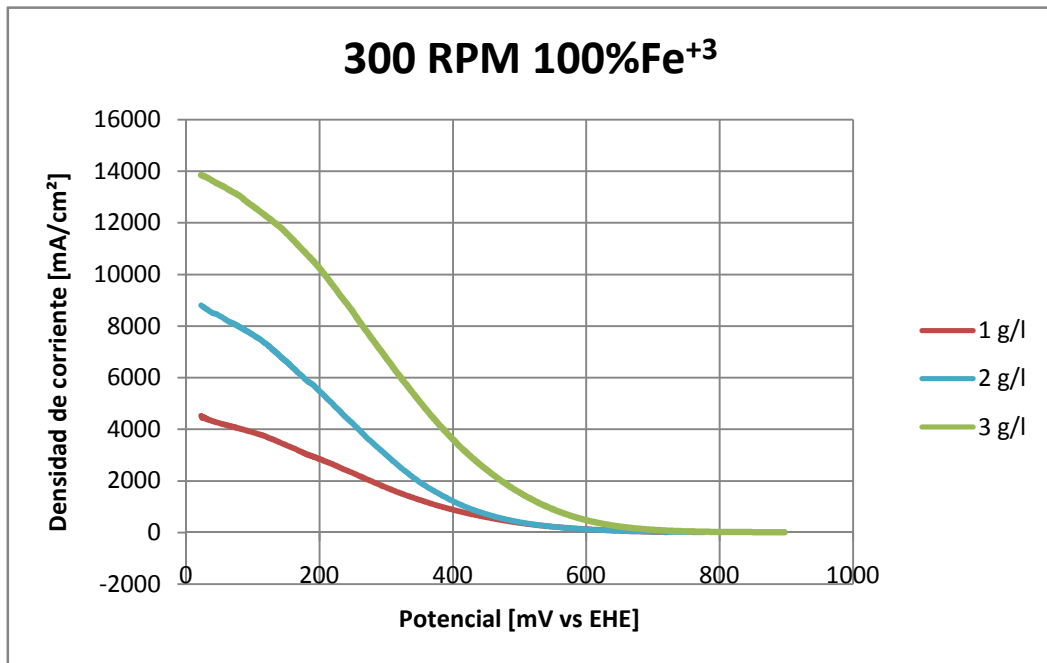


Figura 16 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 300 [RPM], fracción molar $[Fe^{+3}]/[Fe]_{total}$ igual a 1 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

En las curvas corriente-potencial que se muestran en la Figura 17, Figura 18, Figura 19 y Figura 20 están los resultados para agitación 1000 [RPM]:

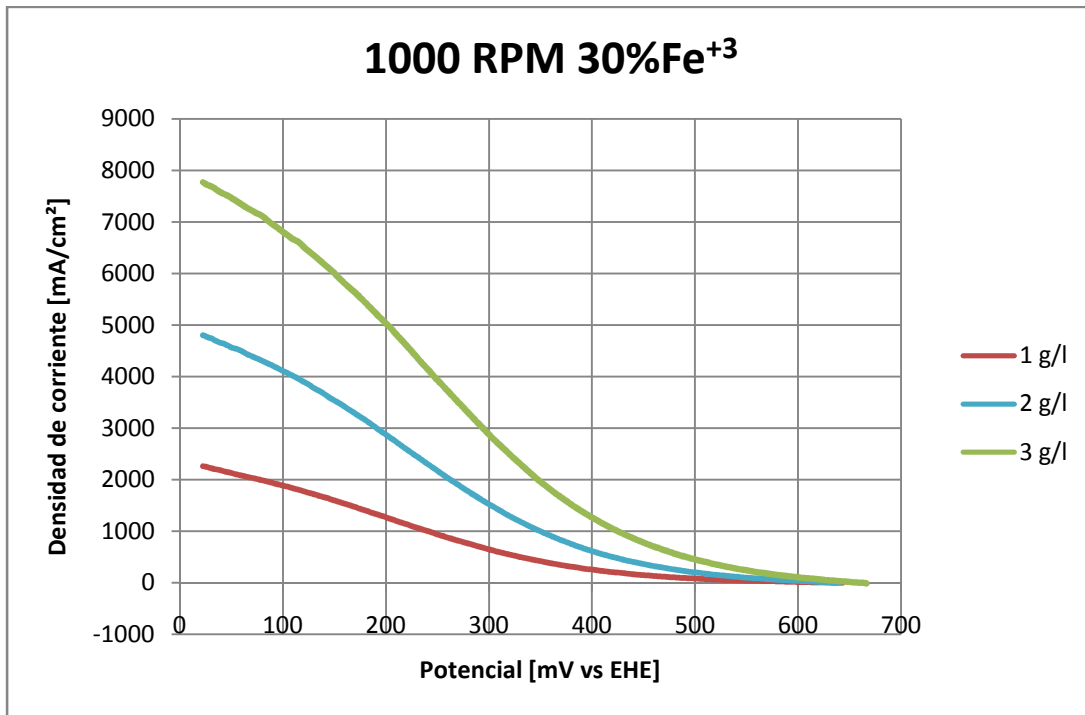


Figura 17 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,3 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

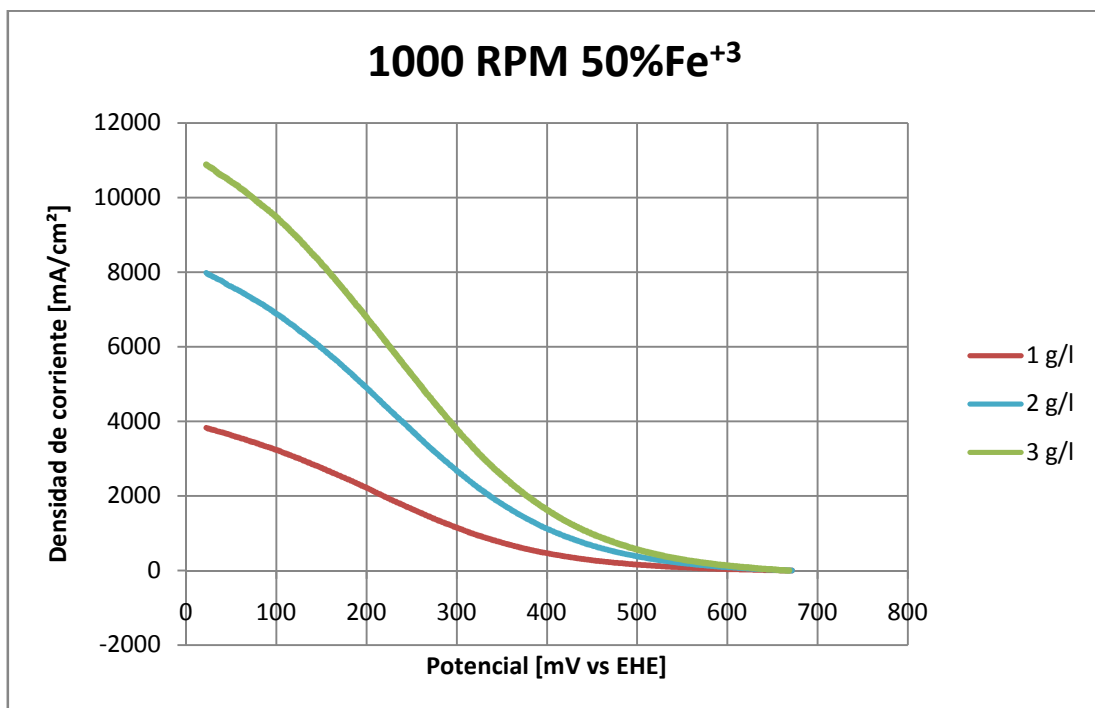


Figura 18 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,5 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

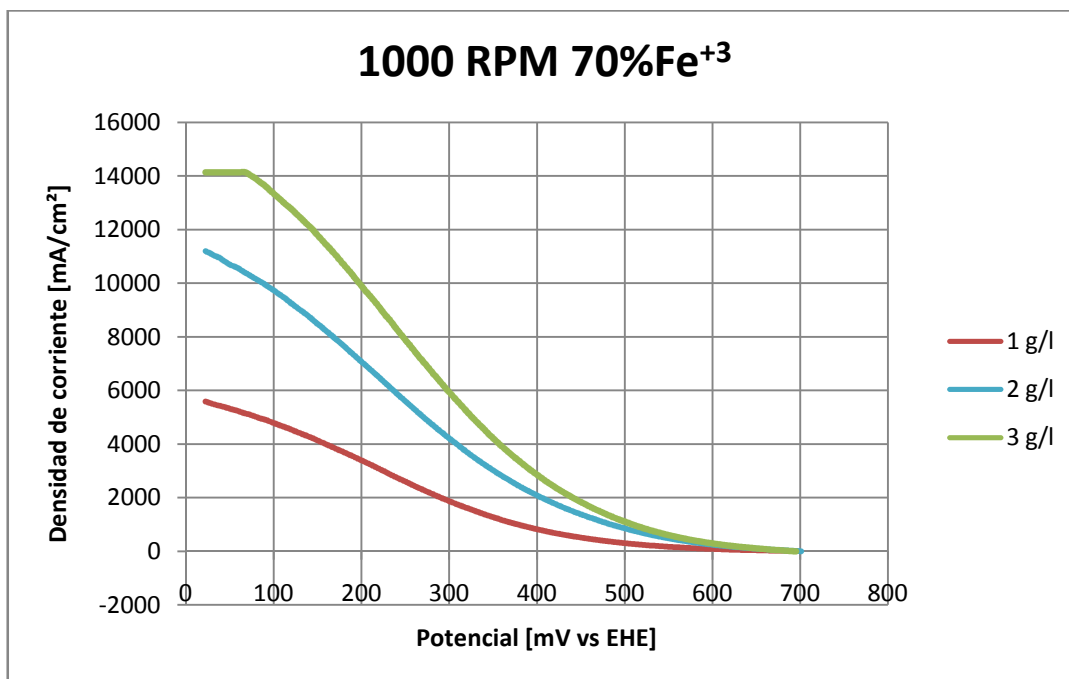


Figura 19 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 0,7 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

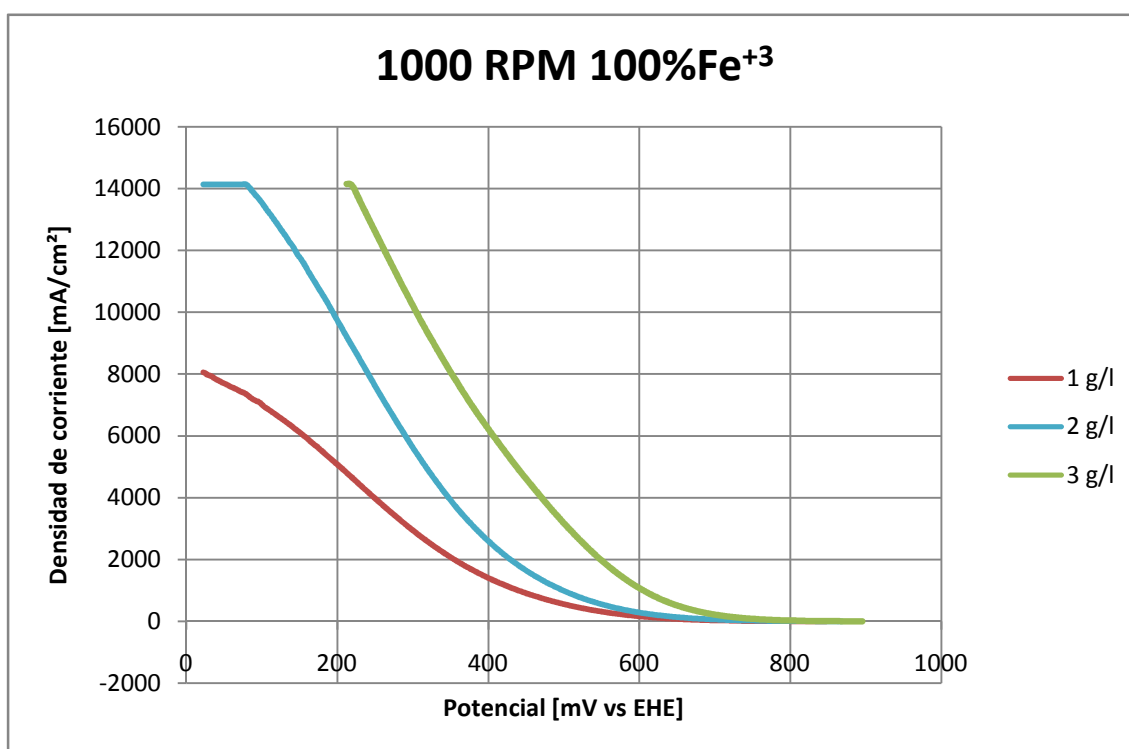


Figura 20 Resultado curvas experimentales corriente-potencial con agitación 1000 [RPM], fracción molar [Fe³⁺]/[Fe]_{total} igual a 1 y concentración de hierro total 1, 2 y 3 [g/l]. Condiciones: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l], burbujeo de N₂

Como análisis previo y general de lo que se puede ver en los gráficos es que la densidad de corriente aumenta con el aumento de la concentración total de hierro en la solución y con el aumento de la fracción molar de ión férrico.

Por otra parte se ve de las curvas que no se alcanza la zona de control por transferencia de masa pura sino que se llega hasta la zona de control mixto, es decir la zona donde hay control por transferencia de carga y control por transferencia de masa.

4.3 Potencial mixto

Se realizaron una serie de pruebas, basadas en las condiciones que se describieron en 4.2 pero usando un electrodo de cobre, para determinar el valor del potencial mixto en los distintos casos, con la finalidad que la velocidad de disolución puede ser predicha en base a la teoría del potencial mixto. Se varió la concentración total de hierro, la relación entre iones férrico y ferroso y se intentó observar si el potencial mixto se encuentra acotado por valores específicos.

A continuación se muestra una tabla con los valores de potencial mixto medidos. Las condiciones son idénticas a las anteriormente mencionadas, es decir temperatura 60 [°C], burbujeo de nitrógeno, acidez libre 160 [g/l].

Tabla 2 Potenciales mixtos medidos para las distintas concentraciones y agitación.

1000 RPM	[Fe] _T	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fración Molar [Fe ⁺³]/[Fe] _{total}		Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3		220,05	234,93	245,45
0,5		212,01	221,42	226,26
0,7		220,64	233,86	231,01
1,0		233,86	239,96	262,78
300 RPM		1 g/l	2 g/l	3 g/l

Fracción Molar [Fe ⁺³]/[Fe] _{total}	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3	220,64	229,82	237,59
0,5	224,95	231,76	240,13
0,7	230,3	235,47	245,16
1,0	236,24	243,24	247,46
60 RPM			
	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe ⁺³]/[Fe] _{total}	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3	221,71	235,58	241,44
0,5	221,63	233,26	240,22
0,7	225,65	239,12	246,31
1,0	233,81	244,56	252,87

Se puede observar en la Tabla 2 que a medida que se aumenta la concentración de hierro total, el potencial mixto aumenta, del mismo modo sucede en la mayoría de los casos cuando se aumenta la fracción de ión férrico en solución. Observando también lo que sucede con la agitación, no se aprecian grandes variaciones para una misma concentración de hierro y fracción molar, al aumentar o disminuir la agitación.

Además de las mediciones del potencial mixto, estos también se pueden determinar a partir de las curvas de Anódicas y Catódicas mostradas en 4.1y 4.2. Los valores determinados se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3 Potenciales mixtos determinados para las distintas concentraciones y agitación.

1000 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe] _{total}	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3	224,4	274,4	238,4
0,5	227,4	282,4	252,4
0,7	278,4	292,4	260,4
1,0	279,4	297,4	263,4
300 RPM			
	1 g/l	2 g/l	3 g/l

Fracción Molar [Fe+3]/[Fe] _{total}	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3	216,4	264,4	227,4
0,5	222,4	273,4	242,4
0,7	274,4	283,4	253,4
1,0	272,4	291,4	254,4
60 RPM			
	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe] _{total}	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]	Potencial mixto [V vs EHE]
0,3	214,4	252,4	222,4
0,5	214,4	261,4	233,4
0,7	273,4	276,4	243,4
1,0	258,4	280,4	243,4

Se puede observar que los valores del potencial mixto calculados son diferentes a los experimentales ya que el electrodo de trabajo es diferente (experimental con electrodo de cobre y teórico con electrodo de platino). En general los potenciales determinados son mayores a los medidos, se debe considerar esta diferencia a ser corregida mediante algún método.

4.4 Dependencia de la rotación de electrodo y fracción molar de iones férrico y ferroso en la velocidad de disolución de cobre

A continuación se procede a hacer un análisis sobre el comportamiento de cada semirreacción al cambiar la agitación, concentración total de fierro o la relación férrico/ferroso, con el objetivo de establecer cuantitativamente el efecto que tendrá la variación sobre la velocidad de disolución de cobre.

4.4.1 Dependencia de la rotación de electrodo sobre la oxidación de cobre

Para analizar la dependencia de la agitación en la oxidación de cobre se procedió a graficar las curvas de Tafel con el objetivo de analizar las pendientes de estas curvas y sacarlas como parámetros para construir el modelo.

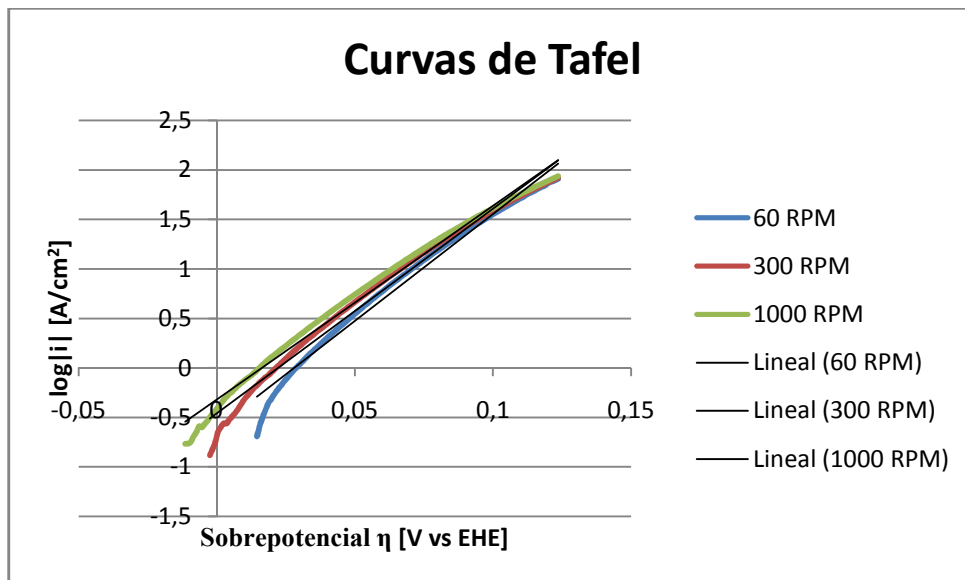


Figura 21 Curvas de Tafel para agitación 60, 300 y 1000 [RPM]. Condiciones de operación: T=60 [°C], acidez libre 160 [g/l].

Las pendientes de estas curvas resultaron similares (21,6 para 60 [RPM]; 20,68 para 300 [RPM] y 19,57 para 1000 [RPM]) con un promedio igual a 20,62, por lo tanto calculando el coeficiente de transferencia (α) es aproximadamente igual a 0,32. Ahora analizando el coeficiente de posición de la regresión lineal que se realiza a las curvas de Tafel (ver ecuaciones de la recta en la sección de Anexos 9.3.2), se encuentra un valor promedio igual a -0,461 (-0,605 para 60 [RPM]; -0,459 para 300 [RPM] y -0,318 para 1000 [RPM]) con lo que se puede calcular la constante de velocidad que resultó igual a 0,346[A/cm²].

Se puede observar de la Figura 8 que la rotación de electrodo no tiene influencia en las curvas anódicas obtenidas, por lo tanto se descarta una dependencia.

4.4.2 Dependencia de la rotación del electrodo sobre la reducción de hierro

Como se pudo notar en la sección 4.2, en las curvas de reducción de ión férrico existe control mixto, por lo tanto se puede aplicar la ecuación 2.9 que relaciona el potencial con la corriente, cuando existe efecto de transferencia de masa, para la rama catódica.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i_0}{i_{l,c}} + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{(i_{l,c} - i)}{i}$$

Para esta ecuación se deben encontrar los parámetros densidad de corriente límite ($i_{l,c}$), corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia (α). Para ello se ajustaron los parámetros mencionados con los datos obtenidos, a la ecuación 2.9.

Un resumen de las curvas modeladas (obteniendo los parámetros) y las curvas reales se presenta a continuación en la Figura 22, Figura 23 y Figura 24.

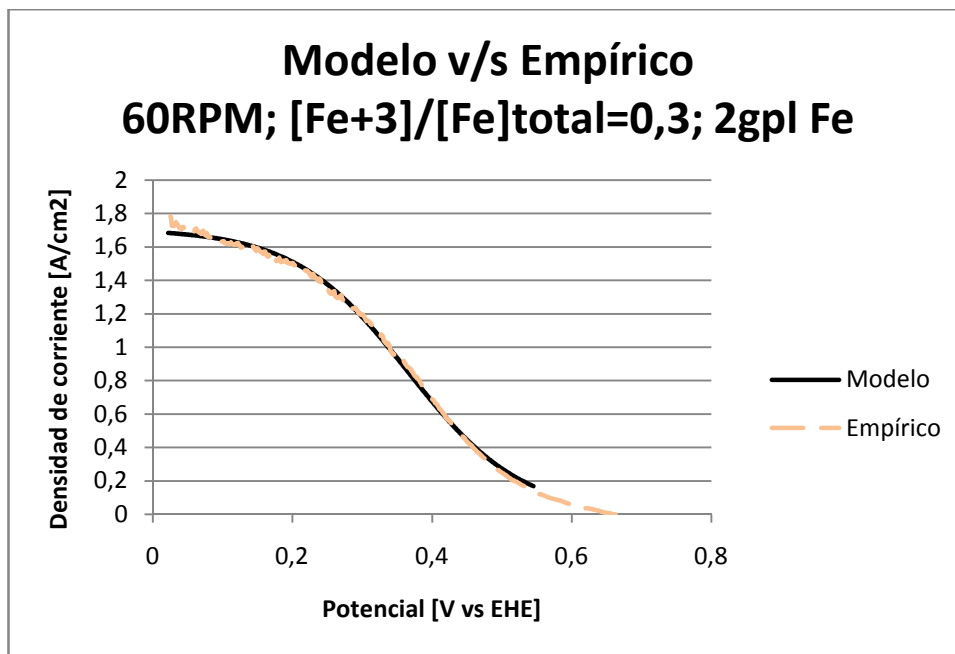


Figura 22 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 60[RPM], fracción molar de férrico igual a 0,3 y concentración de hierro total 2[g/l]

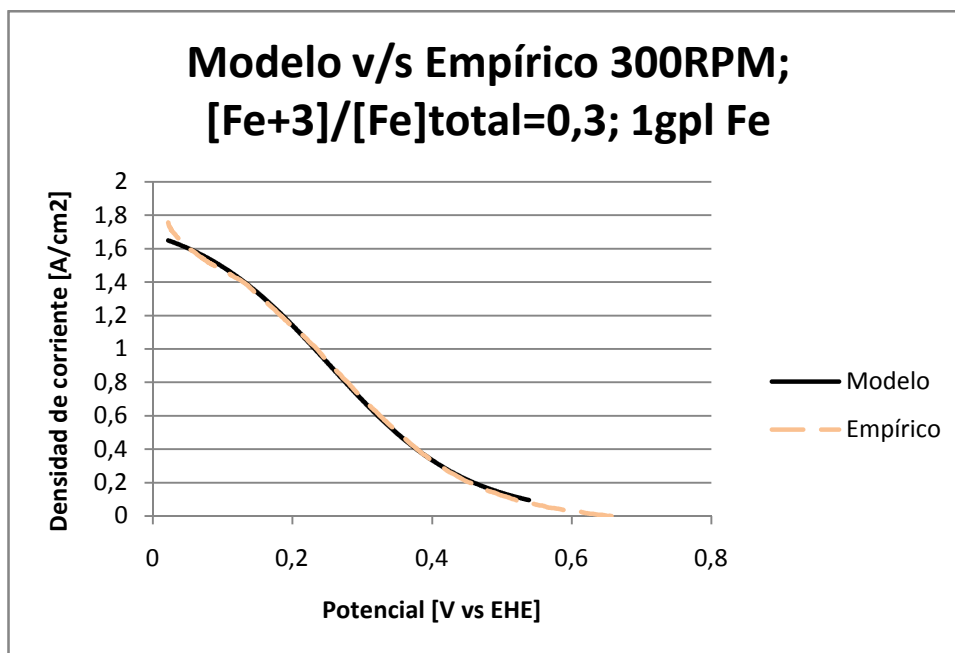


Figura 23 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 300[RPM], fracción molar de férrico igual a 0,3 y concentración de hierro total 1[g/l]

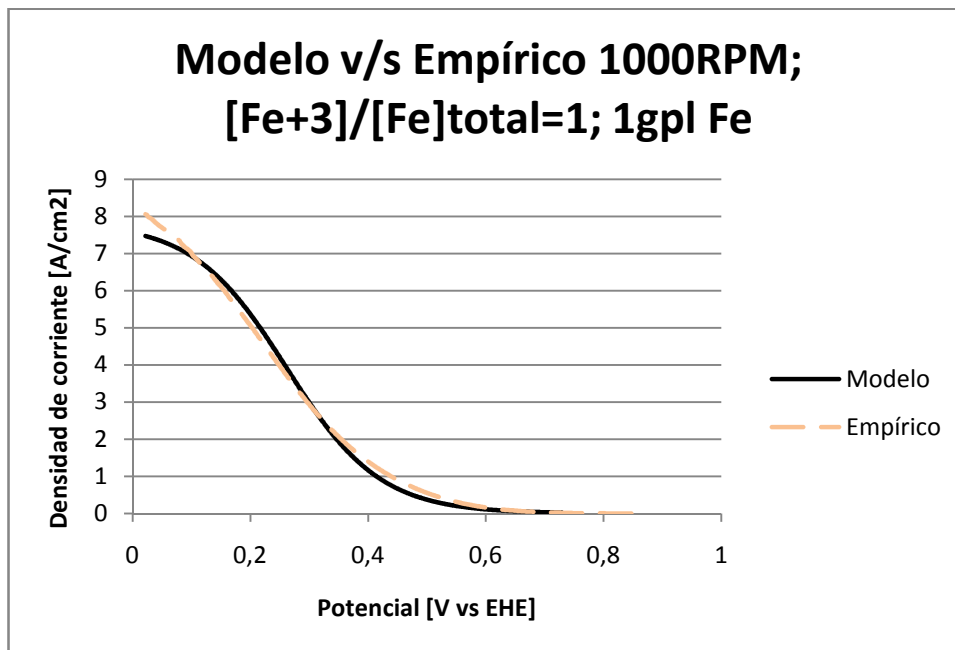


Figura 24 Comparación de modelo con ajuste de parámetros y curva real para rotación de electrodo 1000[RPM], fracción molar de férrico igual a 1 y concentración de hierro total 1[g/l]

La Tabla 4, Tabla 5 y Tabla 6 muestran todos los parámetros que se ajustaron mediante la técnica de mínimos cuadrados y considerando valores de potencial tales que el sobrepotencial sea mayor que 0,118[V vs EHE].

Tabla 4 Resultados de ajuste de densidad de corriente límite a las curvas de reducción de ión férrico

Densidad de corriente límite (i_l)			
60 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	i_{lim} [A/cm ²]		
0,3	0,7500	1,7082	2,6000
0,5	1,3736	2,5044	3,7533
0,7	0,9054	3,3799	5,0194
1,0	2,7343	5,4984	7,8483
300 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l

Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	i lim [A/cm2]		
	0,3	1,8088	3,1373
0,5	2,8967	4,7420	7,2014
0,7	4,2080	6,3847	10,3180
1,0	5,0620	9,5339	14,2815

1000 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	i lim [A/cm2]		
0,3	2,5481	5,3184	8,4922
0,5	4,3051	8,8097	12,0338
0,7	6,2611	12,8251	15,5057
1,0	7,8357	13,0995	14,9787

Tabla 5 Resultados de ajuste de densidad de corriente de intercambio a las curvas de reducción de ión férrico

Corriente de intercambio (io)			
60 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Corriente Intercambio [A/cm2]		
0,3	602,34565	508,4759	2418,4574
0,5	300,5408	582,5461	948,6591
0,7	2646,0110	948,0096	1452,7815
1,0	407,2763	366,6634	925,1653
300 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Corriente Intercambio [A/cm2]		
0,3	61,8165	151,2676	439,3149
0,5	49,2596	284,3954	440,5136
0,7	58,1581	376,0134	387,2964
1,0	100,9440	345,0740	864,5022
1000 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Corriente Intercambio [A/cm2]		
0,3	62,2531	157,1629	281,0148
0,5	109,7620	265,3197	359,9547
0,7	155,7564	254,7870	760,9551
1,0	724,1675	866,1795	3743,4505

Tabla 6 Resultados de ajuste de coeficiente de transferencia a las curvas de reducción de ión férrico

Coeficiente de Transferencia α

60 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Coeficiente Transferencia		
0,3	0,4405	0,3537	0,4557
0,5	0,3391	0,3474	0,3541
0,7	0,410ic7	0,3544	0,3585
1,0	0,3186	0,2921	0,3127

300 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Coeficiente Transferencia		
0,3	0,2896	0,3240	0,3541
0,5	0,2714	0,3448	0,3135
0,7	0,2592	0,3458	0,2974
1,0	0,2644	0,3184	0,3035

1000 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe]total	Coeficiente Transferencia		
0,3	0,3106	0,3123	0,3025
0,5	0,3085	0,3077	0,3035
0,7	0,2956	0,2688	0,3155
1,0	0,3623	0,3235	0,3356

Para cada set de datos ajustados de los parámetros i_o , i_L y α se obtiene una ecuación que modela el comportamiento de la curva catódica, por ejemplo para rotación de electrodo 60[RPM], fracción molar de ión férrico 0,5 y concentración de hierro total igual a 3[g/l] se tiene la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{RT}{0,3541F} \ln\left(\frac{948,6591}{3,7533}\right) + \frac{RT}{0,3541F} \ln\left(\frac{3,7533 - i}{i}\right) [V \text{ vs EHE}]$$

Por lo tanto al tener la misma cantidad de ecuaciones para la rama catódica que curvas graficadas (36 ecuaciones), se intentó de aquí sacar la dependencia que hay con respecto a la rotación de electrodo y a la concentración de iones en solución.

Según la ecuación de Levich (2.10) la dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la rotación de electrodo (cuando hay convección forzada) es según la raíz cuadrada de la rotación. En cuanto a la relación con respecto a la concentración de ión oxidante (en este caso ión férrico). Por lo que al graficar se debiera esperar una aproximación a este comportamiento.

En la Figura 25, Figura 26 y Figura 27 que se muestran a continuación se exhibe la densidad de corriente límite con respecto a las variables mencionadas.

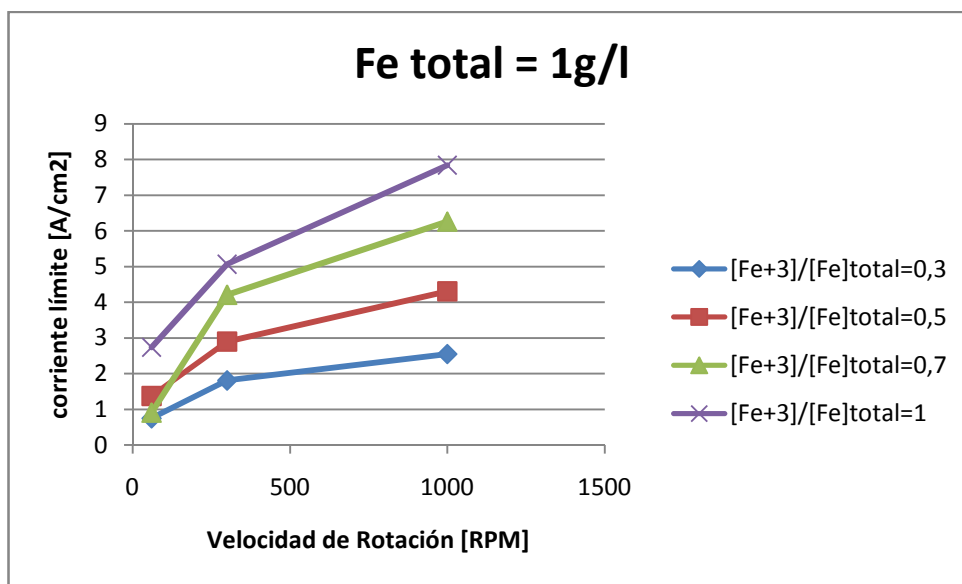


Figura 25 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de hierro total 1[g/l]

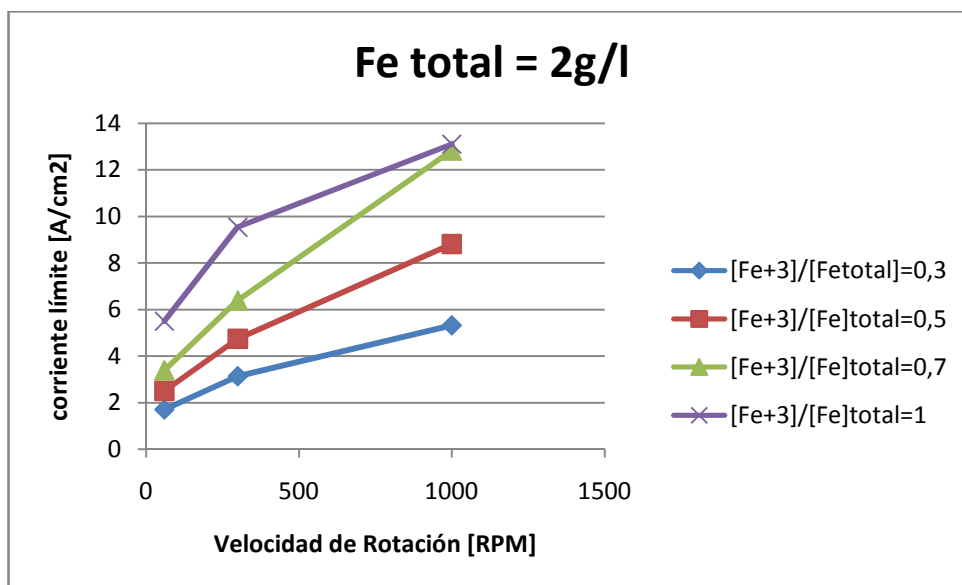


Figura 26 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de hierro total 2[g/l]

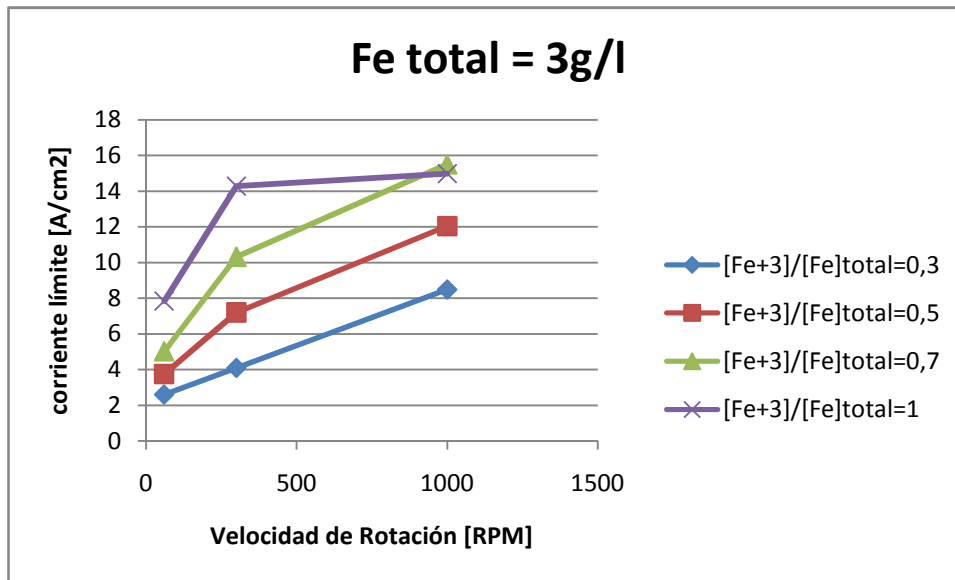


Figura 27 Relación entre la densidad de corriente límite y la velocidad de rotación de electrodo para concentración de hierro total 3[g/l]

Además de la dependencia con la rotación del electrodo, la densidad de corriente límite se puede relacionar con la fracción molar de ión férrico, a continuación en la Figura 28 se muestra dicha dependencia:

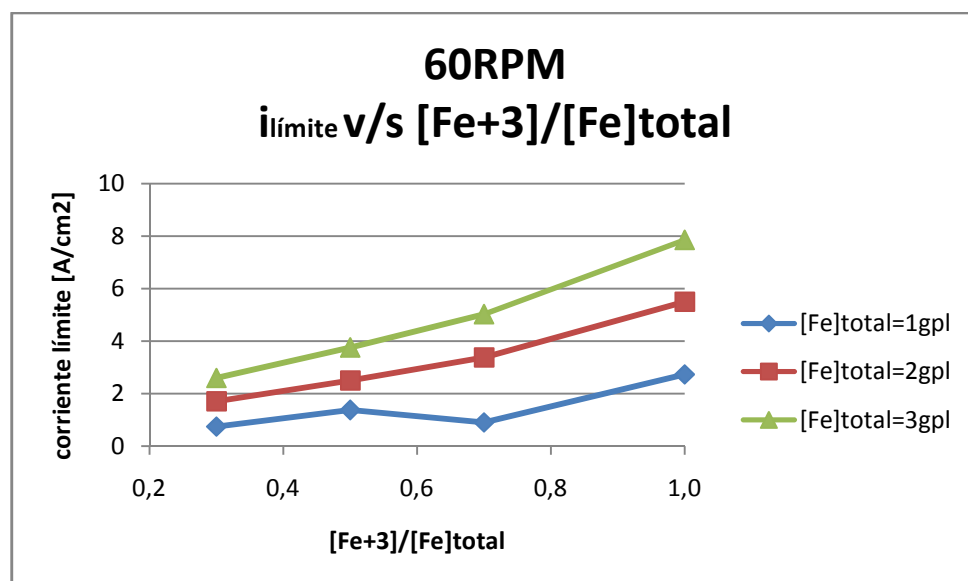


Figura 28 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 60[RPM]

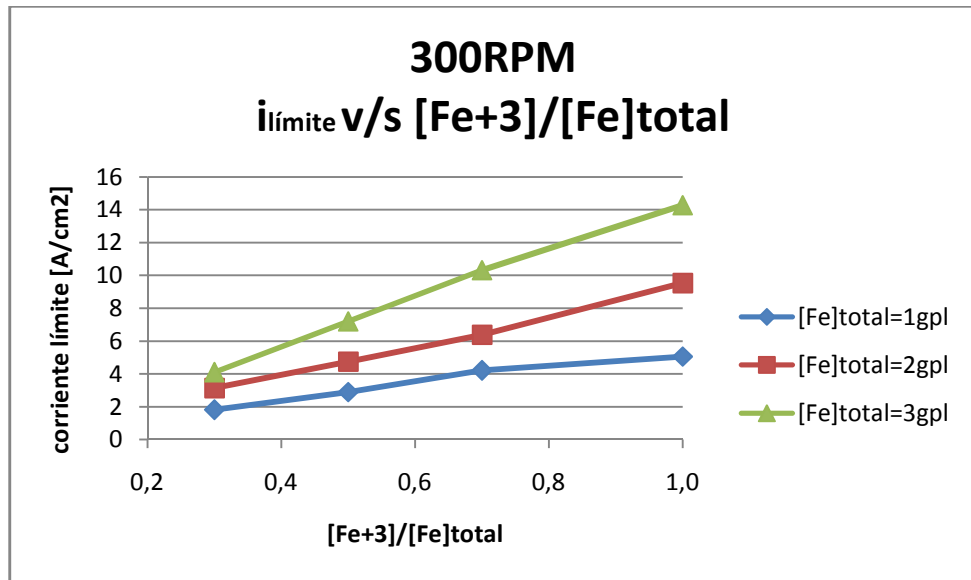


Figura 29 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 300[RPM]

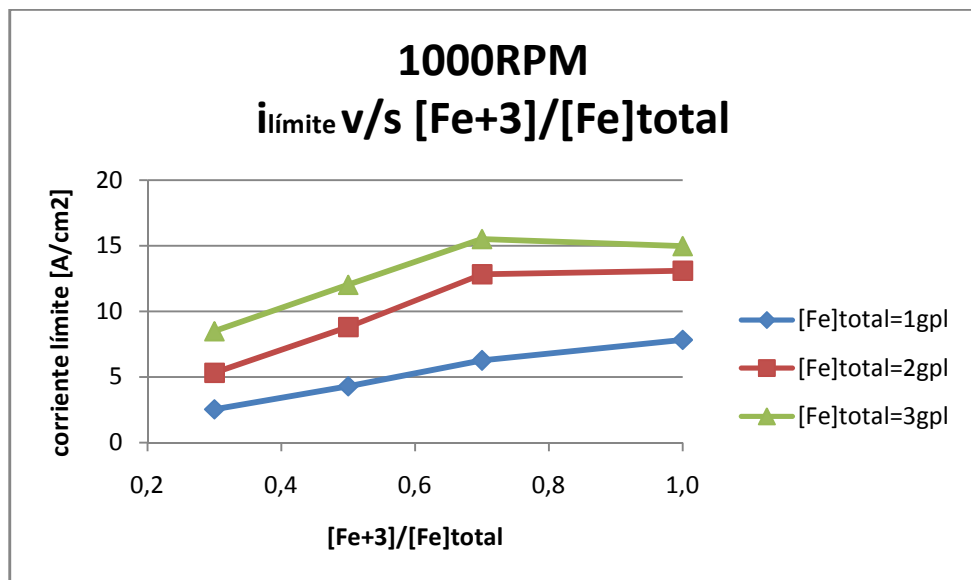


Figura 30 Dependencia de la densidad de corriente límite con respecto a la fracción molar de ión férrico con rotación de electrodo igual a 1000[RPM]

A partir de las curvas graficadas, agregando líneas de tendencia y sacando un promedio de lo que se obtiene se puede encontrar la relación entre la rotación de electrodo, fracción molar de [Fe³⁺] y la densidad de corriente límite la cual está dada por:

$$i_{l,c} = 0,48\Omega^{0,4}(8,03[\text{Fe}^{+3}] + 1,19)$$

El segundo parámetro sobre el cual se puede encontrar una dependencia con respecto a las variables de estudio es la densidad de corriente de intercambio (i_o). Se sabe de la literatura que la densidad de corriente de intercambio varía con respecto a las concentraciones de ión oxidante y reductor según la siguiente ecuación:

$$i_o = K C_O^{*\beta} C_R^{*1-\beta}$$

Por lo tanto identificando las concentraciones en el seno de la solución del ión oxidante como $[Fe^{+3}]$ y del ión reductor como $[Fe^{+2}]$ se buscan los parámetros de la ecuación (K y β). Debido a que este análisis es multivariable pues se tienen tres dimensiones (i_o , $[Fe^{+3}]$ y $[Fe^{+2}]$) es que se usó un software de análisis llamado *Scan* (más información de la forma de análisis en Anexos 9.4) al cual se le entregó la información que se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7 Set de datos entregados para ajuste con Software Scan

Tiempo	log i_o	log $[Fe^{+3}]$	log $[Fe^{+2}]$
1	1,794161216	-2,269901923	-1,901925137
2	2,040452008	-2,048053173	-2,048053173
3	2,192445981	-1,901925137	-2,269901923
4	2,196350147	-1,968871927	-1,600895142
5	2,423769429	-1,747023177	-1,747023177
6	2,406177259	-1,600895142	-1,968871927
7	2,448729236	-1,792780668	-1,424803883
8	2,556247838	-1,570931918	-1,570931918
9	2,881359031	-1,424803883	-1,792780668

Se entrega en logaritmos para quedar linealizados y obtener directamente el parámetro β , para la constante K se obtiene el logaritmo del parámetro. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 8 Coeficientes de la correlación para los parámetros obtenidos por el Software Scan

Regression Coefficients (not normalized):		
Constant	log Fe+3	log Fe+2
4,306880756	0,73348324	0,383302482

La ecuación que ilustra cómo se toman los coeficientes obtenidos es la siguiente:

$$\log(i_o) = \log(K) + \beta * \log[Fe^{+3}] + (1 - \beta) * [Fe^{+2}]$$

La gráfica del ajuste de datos que realizó el Software (datos reales contra los datos predichos) se muestra a continuación en la Figura 31.

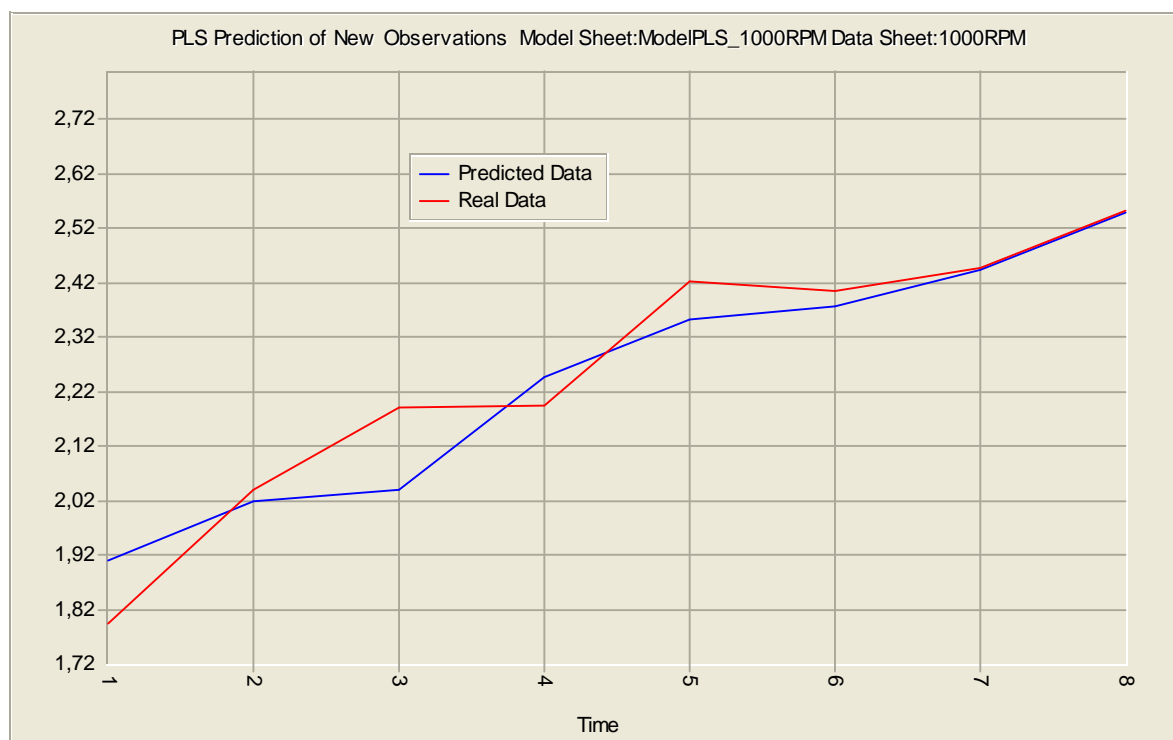


Figura 31 Comparación de ajuste realizado por Software Scan para set de datos mostrados en Tabla 7

De aquí finalmente se saca que la relación entre la densidad de corriente de intercambio y la concentración de iones en solución es la siguiente:

$$i_0 = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A/cm^2]$$

5. Determinación de expresiones cinéticas

Con los resultados obtenidos en el capítulo 4 se puede obtener un modelo de la cinética para cada semirreacción por separado, a partir de la cual se puede encontrar una expresión para la velocidad de disolución de cobre, dependiente de la concentración de ión férrico y ferroso, y de la rotación del electrodo.

5.1 Modelo de disolución anódica de cobre

Los valores que se obtuvieron en la sección 4.4.1 son que el coeficiente de transferencia α es 0,32 y que la constante de velocidad es igual a 0,346[A/cm²], además se

tiene un comportamiento del tipo exponencial, entonces la velocidad de disolución anódica es:

$$i_{Cu} = 0,346 \cdot \exp\left\{\frac{0,32F}{RT}\eta\right\} \left[\frac{mA}{cm^2}\right] \quad (5.1)$$

Donde F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura y η el sobrepotencial anódico.

Mayor detalle del cálculo de 5.1 se puede encontrar en Anexos 9.3.3

5.2 Corriente de reducción de ión férrico

Para establecer la cinética que modela la reducción de ión férrico se usan los cálculos realizados en las secciones 4.2 y 4.4 y se usa la Ecuación de Tafel modificada por transferencia de masa. Recopilando los datos calculados en las secciones mencionadas, tomando un promedio del coeficiente de transferencia α , el modelo para reducción de ión férrico es el siguiente:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_o}{i_L}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_L - i_{Fe}}{i_{Fe}}\right) \quad [V \text{ v/s EHE}] \quad (5.2)$$

$$i_o^{cat} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A * cm^{-2} * mol^{-1}] \quad (5.3)$$

$$i_L = 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19) [A * cm^{-2} * mol^{-1}] \quad (5.4)$$

Las concentraciones de los iones deben estar en unidades de [mol/l], la densidad de corriente en [A/cm²], la rotación de electrodo en [1/s] y las constantes en las unidades correspondientes del sistema internacional para que finalmente el potencial quede en unidades de V.

Mayor detalle del cálculo de 5.2 se puede encontrar en Anexos 9.3.3

5.3 Potencial mixto

Según la teoría del potencial mixto, la corriente neta en este punto es igual a cero, lo que equivale a decir que la ecuación 5.2 se despeja para i que queda en función del potencial y se iguala a 5.1, además se reemplazan las ecuaciones 5.3 y 5.4. De ahí se puede obtener una

expresión del potencial mixto dependiente de las variables que se requieren estudiar. Con todo lo expuesto el potencial mixto queda como se muestra a continuación:

$$E_{mixto} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} + 1,21 * 10^{-5} \frac{[0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19)]}{0,038 - 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19)} [V] \quad (5.5)$$

5.4 Velocidad de disolución de cobre usando ión férrico

Con la expresión encontrada para el potencial mixto, ésta puede ser ingresada en la de disolución anódica de cobre (sección 5.1) y se obtiene la corriente de disolución de cobre en función de las variables estudiadas, concentración de ión férrico e ión ferroso y agitación de la solución.

$$i_{Cu} = 0,346 * exp\left(11,15 \left(i_o^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right) [A/cm^2] \quad (5.6)$$

Usando ahora la ecuación (2.4) que relaciona la corriente de disolución con la velocidad, además asumiendo que los electrones transferidos son 2 se obtiene finalmente la velocidad de disolución de cobre con ión férrico como oxidante:

$$r_{Cu} = \frac{0,346 * exp\left(11,15 \left(i_o^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right)}{2 * F} \left[\frac{mol}{cm^2 s}\right] \quad (5.7)$$

Y agregando las ecuaciones 5.3 y 5.4 se obtiene la corriente de disolución de cobre usando ión férrico como oxidante, en función de las variables: rotación de electrodo, concentración de iones férrico y ferroso.

6. Discusiones

6.1 Composición de la muestra

La muestra usada como electrodo de trabajo se trató de cobre metálico del cual se puede suponer que se encontraba en estado puro (99,9% Cu) a pesar que no fue obtenido de algún lugar clasificado sino en base a los materiales con que se contaban en el laboratorio de hidro-electro metalurgia; la pieza de metal, como se mencionó, fue trabajada desde una barra de cobre hasta llegar al tamaño que se requería para el equipo, de ahí se puede decir que no hubo elementos extraños al mismo metal nombrado, sino que se puede considerar como elemento puro para efectos de análisis de los resultados. Se desprende de esto que el acceso del ión férrico a ejercer el efecto de oxidante es 100% efectivo sin que haya nada en su camino, como impurezas, que lo impidan. También se puede suponer que no existen problemas de transferencia de masa a priori que afecten la reacción, esto se pudo comprobar notablemente viendo las formas de las curvas, desde las mostradas en la Figura 8 y hasta la Figura 20 donde se puede ver que existe control por transferencia de carga.

El modelo obtenido en 7 sólo aplica a disolución de cobre metálico, no obstante se podría aplicar a compuestos impuros aunque se tendría que estudiar hasta qué punto el modelo aproxima, con cierto porcentaje de error, para cobre impuro. Para ello este estudio sirve como caso base para futuros modelos de disolución de cobre, usando técnicas electroquímicas, ya que hasta el momento no había sido estudiada la disolución de cobre con esta técnica.

6.2 Electrodo de platino para reducción de ión férrico

Se realizaron curvas corriente-potencial haciendo un barrido catódico desde potenciales altos hacia los negativos, sobre un electrodo de trabajo idéntico a los trabajados para las curvas anódicas, es decir de cobre, es en ese momento que se tomó la decisión de cambiar el electrodo por uno de platino, debido a que los resultados obtenidos no podían ser manejados dentro de los rangos en que se movían los de las anódicas, resultaban curvas de reducción de ión férrico muy rápidas. La elección de platino se debe a que es un material inerte que no se corroe, dentro de la escala de potenciales se encuentra por sobre la reducción de férrico a ferroso (aproximadamente 1,2 [V vs EHE] del Pt comparado con 0,77 [V vs EHE] del Fe) es por ello que no sufre corrosión.

Analizando los potenciales mixtos determinados como la intersección de las curvas obtenidas y los potenciales mixtos medidos se ve una clara tendencia que los determinados están por sobre los medidos, visto en las curvas éstas se encuentran por encima de lo que serían los barridos de potencial catódico con electrodo de cobre. Es necesario realizar un ajuste en el modelo a posteriori que corrija esta diferencia entre trabajar con un electrodo de platino y lo que debería ser en realidad con un electrodo de cobre. Se espera que se realice esa corrección en un trabajo futuro.

6.3 Validación del modelo

No se realizó una validación del modelo construido en la sección 5.4, se debería haber hecho para cuantificar el error en cuanto a las aproximaciones que se realizaron de todos los coeficientes calculados, además de las posibles fuentes de error debido a las mediciones. Una vez validado el modelo y con el error que se le pueda asociar se puede continuar en la fase de posible construcción de un reactor que disuelva cobre con ión férrico como oxidante, si no se realiza no se podría por ejemplo instrumentar el proceso.

Una forma de validar el modelo podría ser, tomando los parámetros de temperatura y acidez libre, ejecutando un set de pruebas con agitación y concentraciones de ión férrico y ferroso, tomar el tiempo que lleva disolver una parte de cobre y luego calcularla teóricamente con el modelo. Se puede con esto realizar un ajuste de las posibles fallas que existan.

6.4 Potenciales mixtos

Se midió el potencial mixto directamente desde las soluciones, bajo las condiciones que se mostraron. Los rangos alcanzados van desde 210 [mV vs EHE] y hasta aproximadamente 260 [mV vs EHE], por otra parte también se calcularon los potenciales mixtos intersectando las curvas corriente-potencial anódicas con las catódicas, a esto se le ha llamado un cálculo teórico del potencial mixto y sirvió como referencia cualitativa de los rangos donde variaba el potencial, aquí los rangos de potencial mixto se encuentran entre 210 [mV vs EHE] y hasta aproximadamente 300 [mV] lo cual es concordante con las mediciones directas de estos valores.

Analizando la Tabla 2 de resumen de los potenciales mixtos medidos se puede observar una clara tendencia al aumento del potencial a medida que se aumenta la

concentración total de hierro, consistentemente también aumenta cuando la fracción molar $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ aumenta, es decir con el aumento del oxidante, ión férrico, lo cual es completamente esperable.

Comparando en la Tabla 2, para una misma fracción molar de férrico la máxima diferencia en los potenciales mixtos se da para cuando hay sólo ión férrico y es igual a 28,92 [mV] entre 1 y 3 [g/l] como concentración total de hierro. Por otra parte el mismo análisis pero ahora dejando fija la concentración de hierro total y viendo la variación que hay con respecto a la relación entre iones, la máxima diferencia se da entre 100% y 30% ión férrico para 3 [g/l] como hierro total y es igual a 17,33 [mV]. Se puede decir entonces que incide más en el potencial mixto la concentración total de hierro que la relación de iones férrico/ferroso, es por eso que convendría para apurar un proceso una mayor cantidad de hierro que una mayor cantidad de ión férrico en comparación con la de ferroso, sin ir en desmedro que si se puede, debe haber una fracción molar de $[\text{Fe}^{+3}]$ cercana a 1.

6.5 Disolución anódica de cobre

La Figura 8 muestra que la disolución anódica de cobre, para el estudio realizado de barrido de potencial, se encuentra controlada por transferencia de carga, esto se puede ver por la forma de la curva y sobre todo porque al variar la agitación de la solución las curvas no muestran grandes diferencias. Calculando la dependencia de la disolución de cobre con respecto a la agitación se pudo llegar a que era proporcional a la agitación elevada a 0,000134, término que fue despreciado. En lo que si incide la agitación es que no haya control por transferencia de masa.

En un estudio de pre-factibilidad se podría realizar el análisis de cuánto incide la agitación en la velocidad de disolución versus el costo de tener un equipo de agitación en el reactor.

El comportamiento exponencial que exhibe la Figura 8 nos dice que es indicada la modelación de las curvas con la ecuación (2.7), a su vez y concordante con lo hasta aquí expuesto, la zona de mayor interés de potenciales que se encuentran en el rango de potencial mixto también resulta modelable con la ecuación (2.7).

6.6 Reducción de ión férrico sobre platino

Los barridos de potencial catódicos que se realizaron arrojaron las curvas mostradas desde la Figura 9 hasta la Figura 20.

Del primer grupo de gráficos (a 60 [RPM]) se puede ver ruido en las mediciones, a raíz que se ve solamente en este set de curvas es que se puede decir que se debe a la incidencia del burbujeo de nitrógeno, que no era estable ni controlable, por lo que a una baja agitación producía un mayor movimiento de la solución, que da como resultado curvas con mayor ruido.

De todos los gráficos que se mostraron se puede ver que las curvas llegan hasta la zona de control mixto, sin alcanzar la zona de control por transferencia de masa. Debido a esto es que la reducción de ión férrico se modela con la ecuación (2.9) la cual aplica cuando la transferencia de masa incide además de la transferencia de carga.

Para las curvas que se muestran entre la Figura 9 y Figura 20 existen dos reacciones ocurriendo, una de la obvia reducción de ión férrico a ión ferroso, el cual a su vez se oxida a férrico nuevamente, es por ello que cuando se mezclan estas reacciones de oxidación y reducción no se alcanzan potenciales tan bajos ni corrientes tan altas de manera que se encuentre la densidad de corriente límite (i_l), a pesar de ello debe modelarse la dependencia de la densidad de corriente límite con las variables en estudio, para ello se ajustaron parámetros a los gráficos, los cuales en la mayoría de los casos resultaron que el modelo era igual al real, hubo cuatro gráficos en que las curvas empíricas escapaban al normal comportamiento, para ellas se hizo un tratamiento especial teniendo cuidado al agregar una restricción sobre el valor de la densidad de corriente límite.

Al determinar todos los parámetros para la ecuación de Tafel modificada por transferencia de masa se buscó encontrar la relación de las variables de estudio con cada uno de esos parámetros, lo cual se complicó para el caso de la densidad de corriente de intercambio pues se tenía que analizar al mismo tiempo la dependencia con respecto a la concentración de ión férrico y ferroso, por ello se optó por hacer directamente un análisis multidimensional con el software Scan, el cual ajustó perfectamente en base a lo que se sabía a priori de la relación entre las concentraciones de los iones y la corriente de intercambio, esto se comprueba pues los coeficientes encontrados debían sumar uno y lo encontrado finalmente sumaban exactamente uno. Para el análisis de la dependencia de la concentración

de ión férrico y rotación de electrodo se usó la ecuación de Levich, que se usa en el caso que hay convección forzada para la transferencia de masa. La ecuación de Levich nos indica que la densidad de corriente límite es proporcional a la concentración en el seno de la solución del agente oxidante y a la raíz cuadrada de la agitación. La relación con respecto a la concentración del agente oxidante fue lineal y con respecto a la rotación resultó un exponente cercano a 0,4 lo que se encuentra cercano a lo esperado.

6.7 Comparación entre coeficientes obtenidos

Los valores de los coeficientes de transferencia son iguales a 0,32 en el caso de la curva anódica y 0,33 para la catódica, lo que representa una simetría de las curvas y según la literatura eran resultados esperados para estos coeficientes.

Para el resultado de velocidad de disolución presentado en la sección 5.4 se usó que el número de electrones transferidos eran 2, en base a la rápida disolución de cobre, el número de electrones puede ser corroborado realizando una cronoamperometría, monitoreando la corriente a través del tiempo para un potencial aplicado sobre el electrodo de cobre en una solución ácida libre de hierro, con ello más las ecuaciones que se muestran a continuación se puede calcular lo anterior.

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

$$n = \frac{Q}{F * N_{Cu}}$$

Donde I es la corriente que se establece al aplicar el potencial constante a lo largo del tiempo, Q la cantidad de carga que fluye a la corriente I y N_{Cu} es la cantidad de moles de cobre liberados en la disolución.

Como discusiones finales se puede decir que la técnica electroquímica de estudio de cinética resulta muy rápida en comparación con técnicas de estudio de concentraciones en el tiempo y mucho menos engorrosa, haciendo un buen tratamiento de los datos. Se debe lamentar que no se contó con estudios previos de disolución de cobre basado en la técnica mencionada, con lo cual no hay punto de comparación en cuanto a todos los coeficientes calculados y el modelo final que se obtuvo. Se espera que este sea el punto de partida para otros estudios similares.

7. Conclusiones

El modelo cinético de velocidad de disolución de cobre resultó ser:

$$r_{Cu} = \frac{0,346 * \exp\left(11,15 \left(i_o^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right)}{2 * F} \left[\frac{mol}{cm^2s}\right]$$

Donde,

$$i_o^{cat} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

$$i_L = 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19) [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

La velocidad de disolución r_{Cu} se encuentra expresada en [mol/cm²/s], Ω es la rotación del electrodo en [1/s], [Fe⁺³] es la concentración de ión férrico expresada en [mol/l] al igual que [Fe⁺²] que es la concentración de ión ferroso. Como constante en el modelo se encuentra la constante de Faraday, 2 el número de electrones transferidos y 0,346 el coeficiente de intercambio. Las condiciones de operación son temperatura igual a 60 [°C], acidez libre 160 [g/l] y ausencia de oxígeno.

El modelo de velocidad resulta consistente con la teoría que se conoce pues la velocidad aumenta con la concentración de ión férrico y disminuye con la presencia de ión ferroso. Por otra parte se puede concluir que hay dependencia de la agitación sobre el modelo en que al aumentar la agitación la velocidad de disolución de cobre es mayor.

Para poder llegar al modelo mostrado se encontraron relaciones de la dependencia de la corriente con las variables para las ramas anódica y catódica, estas son las siguientes:

$$i_{Cu} = 0,346 \cdot \exp\left(\frac{0,32F}{RT} \eta\right) \left[\frac{mA}{cm^2}\right]$$

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_o}{i_L}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_L - i_{Fe}}{i_{Fe}}\right) [V \text{ v/s EHE}]$$

$$i_o^{cat} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

$$i_L = 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19) [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

En cuanto al potencial mixto estudiado, se puede decir que la variable que más afecta a este es la concentración total de hierro, seguido por la relación que hay entre el ión férrico y el ferroso.

El modelo que generó este estudio es aplicable sólo a cobre metálico y bajo las condiciones mencionadas de temperatura, acidez y ausencia de oxígeno.

Finalmente se recomienda continuar con la fase de estudio de la cinética de disolución de cobre viendo la relación del modelo construido con minerales de cobre, o con compuestos de cobre, por ejemplo cemento de cobre (precipitado de cobre) y realizar una validación del modelo, para cuantificar el error asociado.

8. Bibliografía

AWAD, S.A., KAMEL, Kh.M., ABD EL-HADI, Z., BAYUMI, H.A. Mechanism of anodic dissolution of copper in aqueous acidified solutions of different anions. *J. Electroanal. Chem.*, 199 (1986) 341-350.

BARD, A.J., FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Capítulos 1-3, segunda edición, John Wiley & Sons. 2001.

CASAS J.M., CRISOSTOMO G., CIFUENTES L. Dissolution of metallic copper in aqueous sulphuric acid - ferric sulphate solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 45, No 3 pp 243-248, 2006.

FOWLER, T.A., HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 59(2-3): 257-270, 2001.

HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 263-274, 2000.

MORRISON, R.M. The Dissolution of silver in ferric sulphate-sulphuric acid media. *Hydrometallurgy*, 21 (1989) 67-85.

ROBERTSON S., JEFFREY M., ZHANG H., HO E. An introductory electrochemical approach to studying hydrometallurgical reactions. *Metallurgical and materials transactions B*, Volume 36B, Junio 2005, páginas 313-325.

SAMEC Z., WEBER J. Reduction of ferric ion on a rotating platinum electrode of the turbulent type in the presence and absence of adsorbed sulphur. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Número 38, 1972, páginas 115-126.

VELASCO, N. Estudio electroquímico de la lixiviación de piritita Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. Santiago, Abril 2009.

9. Anexos

9.1 Nomenclatura

r_{Cu} : Velocidad de disolución de cobre metálico [mol/cm²/s]

[Fe⁺³]: Concentración de ión férrico [g/l]

[Fe⁺²]: Concentración de ión férrico [g/l]

[Fe]_T: Concentración hierro total [g/l]

R: Constante de los gases ideales [cal/mol/K]

F: Constante de Faraday [C/mol]

i_{Cu} : Densidad de corriente de disolución de cobre [A/cm²]

i_{Fe} : Densidad de corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso [A/cm²]

i_0 : Densidad de corriente de intercambio [A/cm²]

i_L : Densidad de corriente límite [A/cm²]

α_{Cu} : Coeficiente de transferencia de carga aparente para la semirreacción de disolución de cobre (adimensional)

α_{Fe} : Coeficiente de transferencia de carga aparente para la semirreacción de reducción del hierro (adimensional)

Ω : Velocidad de agitación de la solución [1/s]

E_m : Potencial mixto [V]

ν : Viscosidad cinemática (cuociente entre viscosidad dinámica y densidad) [cm²/s]

D_0 : Coeficiente de difusión para el agente oxidante [cm²/s]

C_0^* : Concentración del agente oxidante en el seno de la solución [mol/l]

9.2 Tablas

En la Tabla 9 a continuación se muestra un resumen con los potenciales de reposo que se midieron como punto de entrada para los barridos lineales de potencial.

Tabla 9 Resumen de potenciales de reposo medidos antes de iniciar las pruebas de barrido lineal de potencial

Potencial de reposo vs EHE				
[Fe]_T 1 [g/l]				
[Fe⁺³]/[Fe⁺²]	60RPM	200RPM	300RPM	1000RPM
1	748,4	868,4	722,4	848,4
0,7	689,4	703,4	693,4	697,4
0,5	664,4	678,4	674,4	672,4
0,3	555,4	634,4	658,4	644,4
[Fe]_T 2 [g/l]				
[Fe⁺³]/[Fe⁺²]	60RPM	200RPM	300RPM	1000RPM
1	672,4	878,4	777,4	869,4
0,7	688,4	711,4	698,4	702,4
0,5	674,4	663,4	673,4	672,4
0,3	664,4	636,4	658,4	640,4
[Fe]_T 3 [g/l]				
[Fe⁺³]/[Fe⁺²]	60RPM	200RPM	300RPM	1000RPM
1	712,4	906,4	898,4	896,4
0,7	701,4	700,4	692,4	696,4
0,5	673,4	677,4	668,4	669,4
0,3	626,4	650,4	644,4	667,4

En la Tabla 10 a continuación, se presenta un resumen de los resultados para los coeficientes de intercambio.

Tabla 10. Resumen de resultados para los coeficientes de intercambio en cuanto a todas las variables consideradas.

1000 RPM	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe+2]	Coefficiente de Intercambio		
0,3	3,695	4,71	3,21
0,5	3,33	4,87	4,27
0,7	2,63	4,23	3,05
1,0	2,31	2,24	3,1
300 RPM			
	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe+2]	Coefficiente de Intercambio		
0,3	2,74	4,91	2,69
0,5	3,64	2,1	4,31
0,7	2,23	2,64	2,47
1,0	2,53	3,23	3,55
60 RPM			
	1 g/l	2 g/l	3 g/l
Fracción Molar [Fe+3]/[Fe+2]	Coefficiente de Intercambio		
0,3	3,72	3,13	2,64
0,5	2,07	2,43	4,2
0,7	4,19	2,74	2,61
1,0	2,19	4,33	2,08

Los potenciales mixtos fueron calculados teóricamente teniendo las curvas de corriente-potencial tanto anódicas como catódicas e intersectándolas, en la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 11 Potenciales mixtos calculados teóricamente a partir de las curvas de corriente potencial anódicas y catódicas

Potencial Mixto versus EHE			
1gpl	60RPM	300RPM	1000RPM
100%	258,4	272,4	279,4
70%	273,4	274,4	278,4
50%	214,4	222,4	227,4
30%	214,4	216,4	224,4
2gpl	60RPM	300RPM	1000RPM
100%	280,4	291,4	297,4
70%	276,4	283,4	292,4
50%	261,4	273,4	282,4
30%	252,4	264,4	274,4
3gpl	60RPM	300RPM	1000RPM
100%	243,4	254,4	263,4
70%	243,4	253,4	260,4
50%	233,4	242,4	252,4
30%	222,4	227,4	238,4

9.3 Cálculos

9.3.1 Tratamiento de datos curvas corriente-potencial

Los datos entregados por el equipo en que se trabajó no se encontraban en regla con las unidades que se necesitaban trabajar por lo tanto se les realizó un tratamiento previo antes de comenzar con los cálculos en sí.

En primer lugar el potencial era calculado en relación al electrodo de Ag/AgCl y se llevó en relación al electrodo de hidrógeno estándar (EHE), para ello a todos los valores se les adiciona +222,4 [mV]. Como segundo paso la corriente entregada por el equipo fue normalizada (para expresarla como densidad de corriente) dividiendo por el área del electrodo, en vista de la Figura 7 la superficie del electrodo es igual a 0,07 [cm²].

9.3.2 Regresión lineal a curvas de Tafel

Las ecuaciones de las rectas que se obtienen a partir de las curvas de Tafel mostradas en la Figura 21 son las siguientes:

Agitación [RPM]	Regresión Lineal
60	21,6x - 0,605
300	20,68x - 0,459
1000	19,57x - 0,318

De aquí se sacan los coeficientes de posición nombrados y a partir de los cuales se calcula la constante de velocidad con la ecuación 2.11.

9.3.3 Determinación de las expresiones para curvas anódicas y catódicas

Para la curva anódica se tiene una dependencia exponencial entre el potencial aplicado y la corriente obtenida. Primero se calcula el coeficiente de intercambio i_0 a partir de los

coeficientes de posición de las curvas de Tafel. Luego se calcula el coeficiente transferencia de electrones α el cual arroja como resultado 0,5. Con esto se tiene la relación siguiente:

$$i_{Cu} = 0,346 \cdot \exp\left(\frac{0,32F}{RT} \eta\right) \left[\frac{mA}{cm^2}\right]$$

Luego para la reducción de ión férrico se tiene una relación más complicada dado que existe control mixto, por lo tanto primero se saca la relación que hay de dependencia de la agitación y las concentraciones de ión férrico e ión ferroso con la densidad de corriente límite, esta queda dada por:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_o}{i_L}\right) + \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i_L - i_{Fe}}{i_{Fe}}\right) \quad [V \text{ v/s EHE}]$$

$$i_o^{cat} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

$$i_L = 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19) [A * cm^{-2} * mol^{-1}]$$

Para encontrar el potencial mixto se igualan las corrientes anódicas y catódicas, con lo que la ecuación resultante queda como,

$$E_{mixto} = 1347,1 * [Fe^{+3}]^{0,7} * [Fe^{+2}]^{0,3} + 1,21 * 10^{-5} \frac{[0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19)]}{0,038 - 0,48\Omega^{0,4} * (8,03[Fe^{+3}] + 1,19)} \quad [V]$$

Se requiere despejar esta ecuación de modo que quede una función $i([Fe^{+3}], [Fe^{+2}], \Omega)$ y luego igualarla con la de disolución de cobre. Haciendo esto queda la siguiente ecuación:

$$i_{Cu} = 0,346 * \exp\left(11,15 \left(i_o^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right) [A/cm^2]$$

9.3.4 Determinación de la corriente de disolución de cobre y velocidad de disolución de cobre

Finalmente usando la ecuación (2.4) se obtiene la velocidad de disolución de cobre como función de la agitación, y las concentraciones de ión férrico y ferroso.

$$r_{Cu} = \frac{0,346 * \exp\left(11,15 \left(i_o^{cat} + \frac{1,21 * 10^{-5} * i_L}{0,038 - i_L} - 0,1985\right)\right)}{2 * F} \left[\frac{mol}{cm^2s}\right]$$

9.4 Matemática Software Scan

Proyección a Estructuras Latentes (PLS)

El análisis PLS se utiliza cuando se requiere conectar la información de una matriz- X de datos de entrada a un proceso, con una Matriz $-Y$ de datos de salida, a través de un modelo lineal multivariable. Figura 2.16.

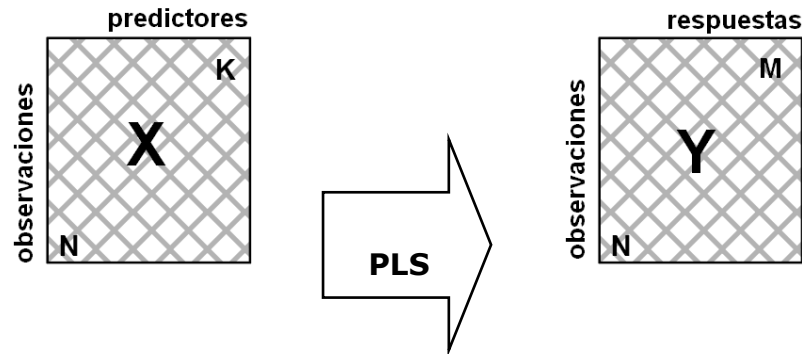


Fig. 2.16: Para un determinado proceso, el análisis PLS relaciona el conjunto de datos de entrada X con el conjunto de datos de salida Y . El conjunto de datos de entrada X , corresponde a la matriz X de datos con K variables predictoras y el conjunto de datos de salida Y corresponde a la matriz Y de datos con M variables de respuesta. Así, a cada observación le corresponde una fila en X y otra en Y .

PLS es el acrónimo (en Inglés) de *proyección a estructuras latentes por el método de mínimos cuadrados parciales*. El análisis fue creado alrededor de 1975 por Herman Wold y co-autores para la modelación de complicados set de datos en términos de conectar o encadenar información entre matrices de datos. Wold desarrollo una manera eficiente de estimar parámetros en estos modelos a través de un método (algoritmo) llamado NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) [Rencher, 2002; Eriksson et al., 1999].

PLS puede ser visto como una efectiva técnica de regresión general para modelar la asociación entre X e Y . PLS tiene propiedades similares a los modelos termodinámicos, formando modelos entre variables macroscópicas sin la necesidad de usar directamente en forma detallada la teoría microscópica en el modelo. Esto no quiere decir que sea inconsistente con la teoría fenomenológica de un determinado proceso, ya que el análisis PLS usa la regularidad en la data para construir relaciones estructurales dentro de los modelos, en vez de formar funciones hipotéticas derivadas de alguna teoría fundamental.

Esta manera de generar modelos tal como el análisis PLS, funciona también en casos donde no existe una buena teoría de principios fundamentales y además sirve para proveer un chequeo independiente de la validez de los modelos derivados de la teoría existente en el campo de la aplicación en estudio.

A continuación, se dará una interpretación geométrica del análisis PLS de forma similar a la interpretación anterior para el análisis VFA. Por simplicidad se considerará la modelación en el caso de una respuesta única ($M=1$) y tres variables de entrada predictoras ($K=3$). La Figura 2.17 muestra el sistema de coordenadas y la representación gráfica de las observaciones escaladas y centradas tanto en el espacio X como en el espacio Y .

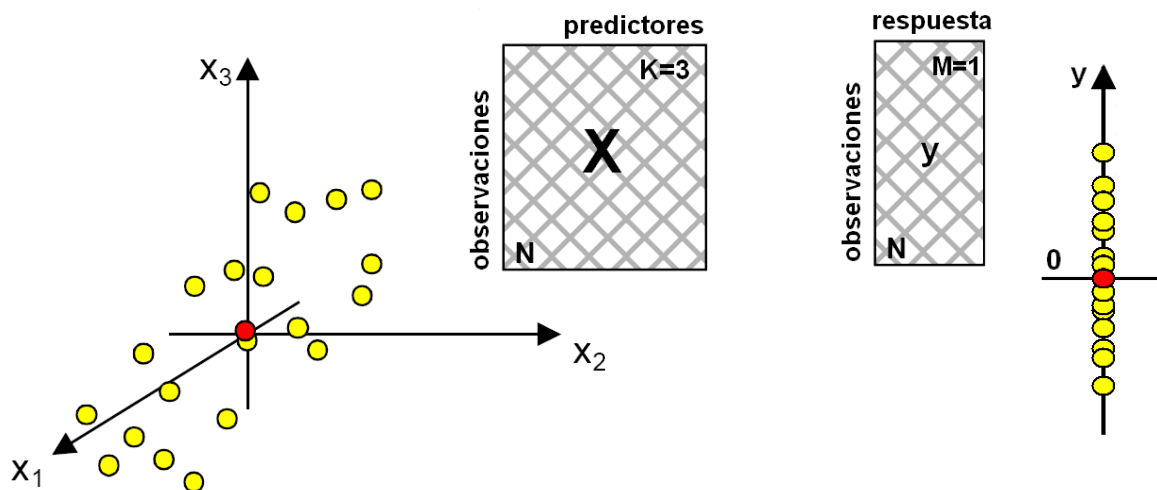


Fig. 2.17: Sistema de coordenadas para el espacio K -dimensional de X y para el espacio unidimensional de Y .

Al igual que VFA cada observación puede ser representada como un punto en el espacio, sin embargo, la gran diferencia en PLS es que a cada observación de la tabla de datos le corresponde dos puntos; uno en el espacio X y otro en el espacio Y . Luego para una gran cantidad de observaciones se generan dos nubes de puntos, cada una ubicada en el correspondiente espacio dimensional. Una vez representado los espacios dimensionales de ambas matrices el problema a resolver es como descubrir la relación entre la forma en que las observaciones se agrupan en el espacio X predictor y la manera en que ellas se propagan en el espacio Y de respuestas.

La manera en que PLS relaciona la forma en que las observaciones se agrupan en el espacio X y la forma en que la(s) variable(s) de respuesta(s) se propaga(n) en el espacio Y , es como sigue. PLS al igual que VFA calcula componentes principales que indican la dirección de máxima variabilidad en la matriz X de datos, llamadas *Vectores Latentes (VL)*, pero escoge para el análisis sólo aquellas cuya covarianza con la variable de respuesta a predecir sea máxima. Así, PLS define variables latentes VL's que mejor describen la distribución de datos en el espacio X y a la vez predicen de mejor manera el valor de la variable de respuesta y en el espacio Y .

Cálculo del primer vector latente (VL1).

El primer vector latente, geoméricamente se puede interpretar en el espacio X , como la línea que pasando por el origen mejor ajusta la distribución de la nube de puntos y a la vez correlaciona de mejor manera la variable y en el tiempo. Al igual que en VFA, la proyección de las observaciones sobre esta línea generan nuevas coordenadas llamadas scores t_i , tal como lo muestra la Figura 2.18.

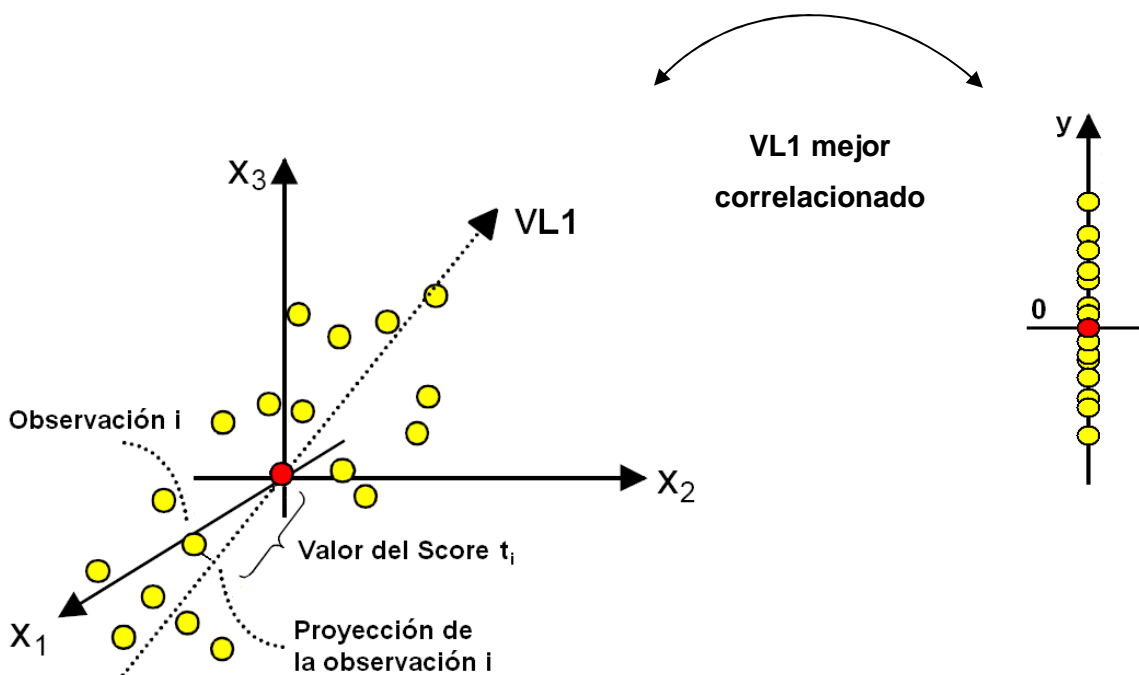


Fig. 2.18: Interpretación geométrica del primer VL. Es el componente principal que mejor describe la distribución de la variabilidad de la nube de puntos y a la vez predice de mejor manera la variable de respuesta y .

Los scores de todas las observaciones obtenidas desde el primer VL forman el primer vector score t_{i1} , el que refleja sólo la información en la matriz X original que es relevante para modelar y predecir la variable de respuesta y . Este vector score t_{i1} , puede ser usado para obtener una aproximación de la variable y , la que se denominará $\hat{y}_{(1)}$. Esto se lleva a cabo multiplicando el vector t_{i1} con un vector de peso o weight c_1 de la matriz y de datos. El vector de pesos c_1 de la data y , se obtiene a partir del algoritmo de NIPALS. Ver Apéndice I. La Figura 2.19 muestra el gráfico de la data y observada versus su aproximación $\hat{y}_{(1)}$ después del cálculo del primer vector latente. Las diferencias entre las respuestas observadas y estimadas después del primer vector latente se agrupan en un vector residual f_1 , ver Figura 2.19. Se observa que tiene una longitud menor que el vector y , esto significa que el primer vector latente VL1 explica gran parte de la variabilidad de la data y .

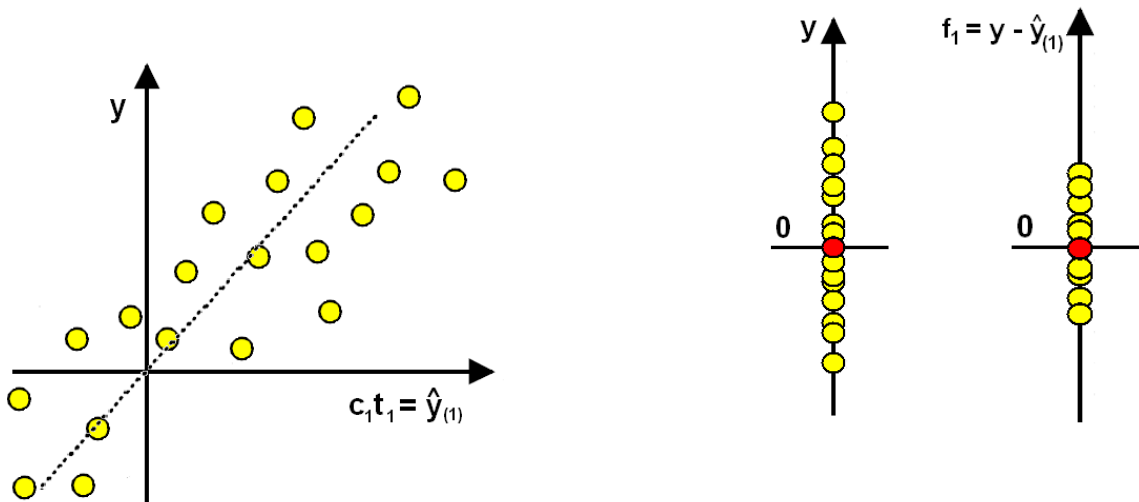


Fig. 2.19:(izquierda) Gráfico de la data y observada versus su aproximación $\hat{y}_{(1)}$ estimada después del cálculo del primer VL1. La dispersión de puntos alrededor de la línea diagonal ideal permite estimar el nivel de ajuste del modelo PLS con el primer VL1. Fig. 2.20:(derecha) Comparación entre la data y observada y los residuos f_1 resultados después de calcular el primer VL1. El vector residual f_1 se obtiene substrayendo $\hat{y}_{(1)}$ a y , y tiene una longitud menor que el vector y , por lo que se concluye que el primer VL explica gran parte de la variabilidad de la data y .

Cálculo del segundo vector latente (VL2)

Normalmente un vector latente es insuficiente para representar adecuadamente la variabilidad de la respuesta y . Es posible aumentar la capacidad predictiva del Modelo PLS expandiendo el modelo con un segundo vector latente. El VL2 se interpreta como una línea que pasa través del origen en el espacio X , mejor describe la distribución de la variabilidad de la nube de puntos en forma ortogonal al primer VL1 y entrega la mejor correlación con los residuos \mathbf{f}_1 resultantes después de la substracción de la primera aproximación $\hat{\mathbf{y}}_{(1)}$ a la data \mathbf{y} observada, tal como lo muestra la Figura 2.21.

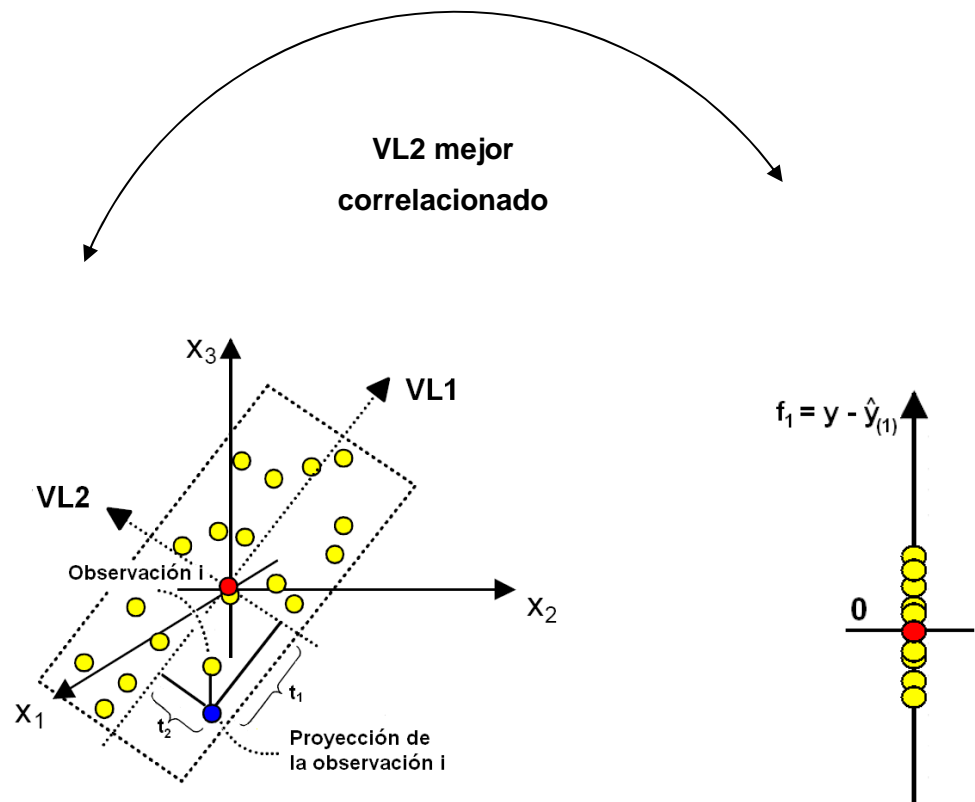


Fig. 2.21: Interpretación geométrica del segundo VL. Es el componente principal que mejor describe la distribución de la variabilidad de la nube de puntos en forma ortogonal a $VL1$ y a la vez predice de mejor manera el vector de residuos \mathbf{f}_1 .

Para obtener los valores de los scores de las observaciones una vez calculado el segundo vector latente, todas las observaciones deben ser proyectadas sobre el plano definido por $VL1$ y $VL2$, tal como lo muestra la parte izquierda de la Figura 2.20. Una vez calculado el vector t_{i2} , en forma análoga al caso anterior, es posible aproximar el vector de residuos \mathbf{f}_i , a través de la multiplicación del vector score t_{i2} con el nuevo vector de pesos

(weight) c_2 de la matriz y de datos. La Figura 2.22 muestra el gráfico del vector de residuos calculado f_1 versus su aproximación calculada después del cálculo del segundo componente principal. Las diferencias entre los residuos calculados y su aproximación después del primer vector latente se agrupan en un vector residual f_2 , ver Figura 2.23. Se observa que el vector de residuos f_2 tiene una longitud menor que el vector de residuos original f_1 , lo que significa que el segundo vector latente explica gran parte de los residuos que el primer vector latente no pudo explicar, aumentando así el poder predictivo del Modelo PLS.

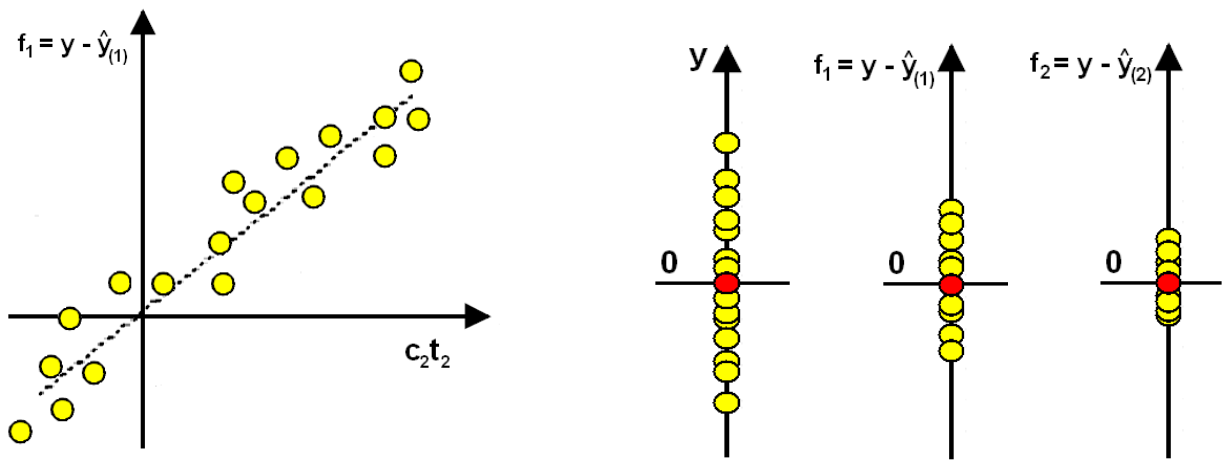


Fig. 2.23:(izquierda) Gráfico del vector de residuos f_1 obtenido después del cálculo del primer vector latente versus su aproximación calculada después del segundo vector latente. Fig.2.23: (derecha) Comparación entre las longitudes de la data y observada, la aproximación a los residuos f_1 y la aproximación a los residuos f_2 . Se observa que el vector f_2 tiene una longitud menor que el vector f_1 , lo que significa que el segundo vector latente explica gran parte de los residuos que el primer vector latente no pudo explicar.

Finalmente el análisis PLS permite combinar la capacidad predictiva de los vectores scores t_{11} y t_{12} para modelar y predecir la variable de respuesta y . Una estimación de y después de dos vectores latentes, denominada $\hat{y}_{(2)}$, se obtiene a través del cálculo de $c_1t_1 + c_2t_2$, tal como lo muestra la Figura 2.24.

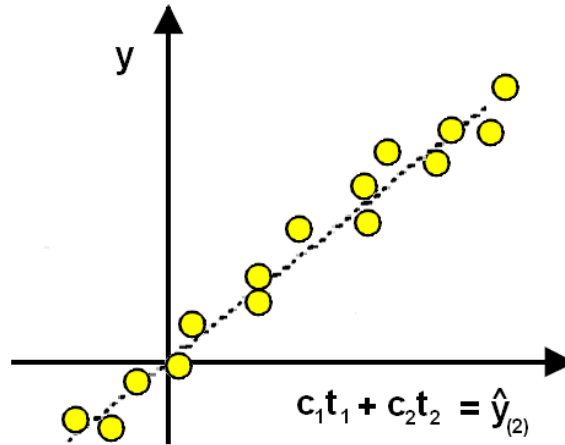


Fig. 2.24: Una estimación de y después de dos vectores latentes $\hat{y}_{(2)}$. Es obtenida por el cálculo de $c_1t_1 + c_2t_2$.

Cuando la predicción entre las variables estimada y observada de la data y es buena, la dispersión de los puntos alrededor de la línea punteada es pequeña. Si se compara con la figura 2.18 se observa que la dispersión es menor con dos vectores latentes.

Herramientas de Diagnóstico para interpretar el Modelo PLS

Una de las herramientas de diagnóstico más importantes, es la capacidad del análisis PLS de expresar la regresión multivariable de la variable de salida y , en una combinación lineal con las variables de entrada predictoras de la matriz- X de datos de acuerdo a:

$$y = b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + e$$

Donde:

y : variable de salida estimada.

X_i : variable de entrada predictor.

b_i : coeficiente de regresión de la variable de entrada X_i .

e : término constante interpretado como el error del modelo.

Si la combinación lineal, esta expresada a través de variables de entrada y salida escaladas y centradas, es posible interpretar fácilmente la influencia y la importancia de cada variable de entrada sobre la variable de salida de acuerdo al peso ponderado que muestren los coeficientes de regresión b_i para cada variable de entrada X_i , tal como lo muestra el histograma de la Figura 2.25. Se puede observar que la variable X_1 tiene una gran influencia correlacionada de forma directa con la variable de salida y ($b_1 > 0$). Le sigue en orden de importancia X_2 correlacionada inversamente ($b_2 < 0$) y X_3 que presenta un pequeño valor en b_3 lo que indicaría que es una variable poco influyente en y .

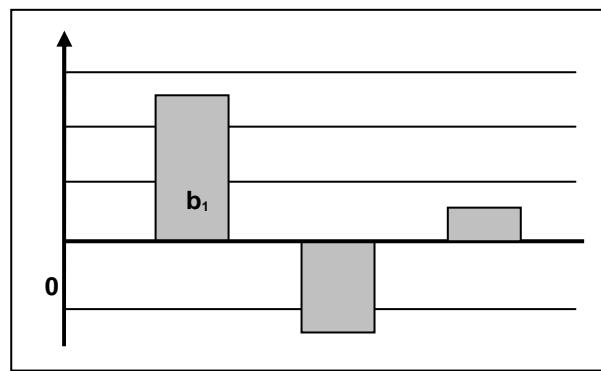


Fig. 2.25: Histograma que muestra los coeficientes de correlación b para cada una de las variables de entrada X . Se puede observar el grado de importancia que ejerce cada variable de entrada sobre la variable de salida y a partir de la magnitud de los coeficientes de correlación. Así, la variable X_1 tiene una gran influencia correlacionada de forma positiva sobre la variable de salida y ($b_1 > 0$). Le sigue en orden de importancia X_2 correlacionada negativamente con y ($b_2 < 0$). Finalmente se observa que X_3 es una variable poco influyente en y .

Los gráficos scores plots en PLS al igual que en VFA, se obtienen al proyectar todas las observaciones de la matriz- X de datos sobre el hiperplano formado por cada par de vectores latentes (Figura 2.21). Al igual que en el análisis VFA, el criterio de pertenencia de un conjunto de observaciones a un patrón característico de un determinado set de datos, se basa en el criterio de distancia límite estadística calculada a través del Hotelling. Así, a través del score plot es posible describir patrones, clusters y outliers en la matriz- X de datos (predictores) y asignarles parámetros (por ejemplo de calidad) de acuerdo al valor que asuma la variable de respuesta y en cada uno de estos patrones y clusters.

Los diagramas loadings plots en PLS tienen una interpretación algo diferente respecto a VFA. Para efectos ilustrativos se considerará la Figura 2.26. En ella se observa que la variable X_1 , es la más importante para predecir $VL1$, es decir, describe gran parte de la

variable de salida y , pero no tiene la misma capacidad para describir VL2, es decir, los residuos de la primera aproximación f_1 . X_2 tiene la misma capacidad para describir tanto VL1 (la variable y) como VL2 (residuos f_1). Finalmente X_3 posee la menor capacidad predictiva, teniendo muy poca relevancia en el modelo PLS.

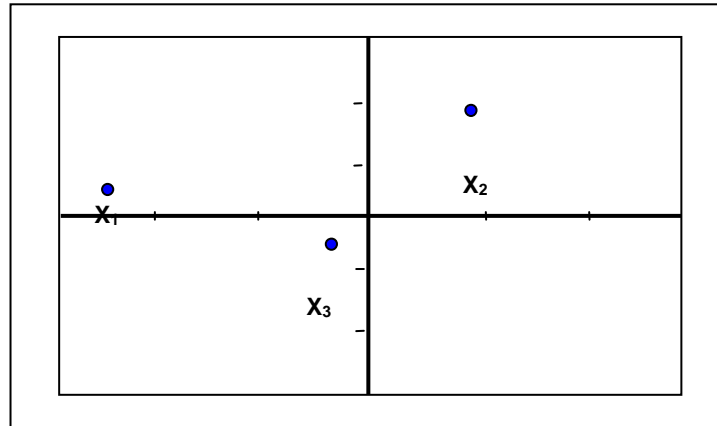


Fig. 2.26: Loading Plot PLS. X_1 explica en mayor medida la variable y , debido a que el valor de su coeficiente loading en VL1 posee la mayor magnitud numérica. Le sigue en orden de importancia X_2 , explicando tanto la variable y como f_1 . Finalmente la variable X_3 posee la menor capacidad predictiva, teniendo muy poca relevancia en el Modelo PLS.

En el análisis PLS, se tienen dos herramientas de detección del error de predicción, DmodX y DmodY. DmodX calcula el error global de modelación en el espacio X y su interpretación geométrica es similar al índice SPE del análisis VFA. Ver Figura 2.15. DmodY calcula el error de modelación entre la variable de salida estimada, y la variable real observada y . Los índices DmodX y DmodY se analizan en el tiempo de manera análoga al gráfico mostrado en la Figura 2.12 para el Hotelling VFA, luego, es posible generar una distancia crítica para el DmodX y un error crítico para el DmodY que identifique las desviaciones normales del Modelo PLS.