



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA Y BIOTECNOLOGIA

INFLUENCIA DE LA ACCION QUIMICA DEL OXIGENO EN LA LIXIVIACION  
QUIMICA Y BIOLOGICA DE CALCOPIRITA A 70°C.

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL QUIMICO  
E INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGIA

ARELY CAROLINA GONZALEZ ARAVENA

PROFESOR GUIA:

TOMAS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISION:

BLANCA ESCOBAR MIGUEL  
CRISTIAN SALGADO HERRERA

SANTIAGO DE CHILE  
ABRIL 2010

## Resumen

El presente trabajo de título tiene como objetivo esclarecer la acción química del oxígeno en la lixiviación de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) promovida por ión ferroso a  $70^\circ\text{C}$ , como agente oxidante y como posible catalizador, observando su efecto en el conjunto de reacciones que se establecen en el sistema y contrastando con los antecedentes que se tienen para la biolixiviación del mineral.

La metodología implementada consistió en experimentos de lixiviación de calcopirita molida, los que se realizaron en medio Norris a pH 1,5 variando la concentración de ión ferroso inicial. Tres series experimentales se llevaron a cabo bajo distinta presión parcial de oxígeno, con un caso anaeróbico (100%  $\text{N}_2$ ), un caso aireado (20%  $\text{O}_2$ ) y un caso enriquecido en oxígeno (100%  $\text{O}_2$ ), todos con presión total de  $\sim 1$  [atm]. Una cuarta serie experimental bajo atmósfera 100% oxígeno se realizó a pH 1 con el objetivo de eliminar la precipitación de jarositas. Se incluyó una serie de experimentos sin calcopirita para el estudio de la oxidación de ión ferroso en el seno de la solución. Para cada condición se tomaron muestras periódicamente para medición de cobre, hierro, Eh y pH. Los datos se analizaron mediante el modelo de núcleo sin reaccionar usando los datos de cobre como índice de conversión, y el mineral residual se caracterizó mediante difracción de rayos X.

El agente oxidante en la lixiviación de calcopirita con ión ferroso inicial se infiere es ión férrico, y los resultados indican que se alcanzan mayores porcentajes de recuperación en la lixiviación férrica aireada, donde se establece naturalmente un potencial electroquímico de 430 [mV vs Ag/AgCl]. A potenciales superiores, alcanzados por los sistemas con mayor poder oxidante, se desfavorece notablemente la velocidad de disolución del mineral. Esto explicaría la menor eficiencia que se tiene en la biolixiviación de calcopirita que opera a potenciales sobre los 600 [mV vs Ag/AgCl].

El mecanismo de lixiviación férrica a potenciales electroquímicos bajos (<450 mV) sería promovido por ión ferroso al reducir a la calcopirita a calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) la que luego es oxidada disolviéndose el cobre. A potenciales altos (>450 mV) el mecanismo es por oxidación directa con posible formación intermedia de covelina ( $\text{CuS}$ ), con mayor energía de activación asociada y pasivación por precipitados de jarosita.

Se reconoció un efecto catalítico del oxígeno en la lixiviación férrica, el que estaría dado por la adsorción química del oxígeno en el mineral. La polarización provocada en el sólido debilita los enlaces covalentes que sostienen la red, y la polarización del oxígeno adsorbido en la superficie aporta una lámina negativa que atrae iones positivos. La propiedad paramagnética del oxígeno también generaría inestabilidad en la banda de energía, al provocar tensión en la estructura por interacción de los electrones desapareados del oxígeno adsorbido con los electrones en el mineral. La acción catalítica resulta en el cambio de control de la velocidad global desde difusional en ausencia de oxígeno, a control por reacción química en presencia de oxígeno. Además el coeficiente cinético  $k_s$  se ve incrementado a mayor solubilidad del gas, equivalente a una relación inversa entre energía de activación y concentración de oxígeno disuelto.

La catálisis por oxígeno no se puede potenciar debido a que su presencia también repercute en el potencial electroquímico y cambio de mecanismo del ataque férrico. El aire es un buen ambiente para la lixiviación férrica a  $70^\circ\text{C}$  y pH 1,5; aunque se acumula azufre elemental, por lo que se recomienda el estudio de biolixiviación de calcopirita con microorganismos sulfooxidantes (no ferrooxidantes).

*A mi padre quien hoy me acompaña en recuerdos,  
quien me enseñó que siempre se puede ser mejor.*

## Agradecimientos

- ◆ Primero que todo agradezco a mi familia por ser mi apoyo y motivación en estos seis años de estudio.
- ◆ Agradezco a mi profesor guía Dr. Tomás Vargas por su dedicación y paciencia en largas horas de discusión en torno a este trabajo de título.
- ◆ También agradezco a mi profesora co-guía Dra. Blanca Escobar por su orientación e interés en el trabajo realizado.
- ◆ Finalmente agradezco al grupo de personas que trabajan en el laboratorio de Hidrometalurgia de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, ya que todos contribuyeron de algún modo en el desarrollo de este trabajo, en especial agradezco a Poldie Oyarzun.

# Tabla de Contenidos

1.	Introducción .....	8
1.1.	Antecedentes Generales .....	8
1.2.	Estructura química de la Calcopirita .....	9
1.3.	Lixiviación de calcopirita .....	12
1.4.	Microorganismos lixiviantes y Biolixiviación .....	14
1.5.	Química del Hierro .....	16
1.6.	Química del oxígeno .....	18
2.	Estado del Arte .....	21
3.	Objetivos .....	26
4.	Metodología .....	27
4.1.	Preparación y caracterización de la muestra de calcopirita .....	27
4.2.	Preparación del medio lixiviante .....	28
4.3.	Metodología experimental .....	28
4.4.	Tratamiento y análisis de datos .....	31
4.4.	Tratamiento y análisis del mineral residual .....	34
5.	Resultados y Discusión .....	35
5.1.	Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente aireado .....	35
5.1.1.	Cinética experimental .....	36
5.1.2.	Modelo Núcleo sin reaccionar .....	40
5.1.3.	Análisis mineral residual, DRX .....	43
5.1.4.	Discusión .....	44
5.2.	Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente anaeróbico .....	46
5.2.1.	Cinética experimental .....	47
5.2.2.	Modelo Núcleo sin reaccionar .....	49
5.2.3.	Análisis mineral residual DRX .....	51
5.2.4.	Discusión .....	52
5.3.	Lixiviación química en ambiente enriquecido en oxígeno .....	53
5.3.1.	Cinética experimental .....	53
5.3.2.	Modelo Núcleo sin reaccionar .....	56
5.3.3.	Análisis mineral residual, DRX .....	57

5.3.4.	Discusión .....	57
5.4.	Lixiviación química a pH 1 en ambiente enriquecido en oxígeno .....	58
5.4.1.	Cinética experimental .....	59
5.4.2.	Modelo Núcleo sin reaccionar .....	62
5.4.3.	Análisis mineral residual, DRX .....	64
5.4.4.	Discusión .....	65
5.5.	Comparación de las distintas condiciones experimentales .....	68
5.5.1.	Discusión .....	70
6.	Mecanismos .....	72
6.1.	Mecanismos de lixiviación de calcopirita por oxidación férrica.....	72
6.2.	Mecanismo de acción del oxígeno sobre la superficie del mineral .....	74
6.3.	Mecanismo de acción del oxígeno en la solución lixivante.....	78
7.	Discusión .....	79
8.	Conclusiones .....	82
9.	Referencias bibliográficas .....	84
10.	Anexos .....	88
A.	Protocolos .....	88
B.	Cinética de oxidación de ión ferroso mediante oxígeno disuelto.....	90
C.	Difractogramas mineral residual experimentos aireados.....	92
D.	Difractogramas mineral residual experimentos anaeróbicos. ....	95
E.	Difractogramas mineral residual experimentos 100% O <sub>2</sub> .....	96
F.	Difractogramas mineral residual experimentos 100% O <sub>2</sub> - pH 1. ....	97
G.	Tablas de datos.....	99
H.	Lixiviación química de calcopirita mediada por ión ferroso a 70°C.....	107

## Indice de Tablas

	<i>Página</i>
<b>Tabla 1.1</b> Clasificación de microorganismos lixiviantes.	15
<b>Tabla 5.1</b> Sistemas experimentales para lixiviación aireada mediada por ión ferroso a 70°C.	35
<b>Tabla 5.2</b> Sistemas experimentales para oxidación de ión ferroso en solución a 70°C.	35
<b>Tabla 5.3</b> Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ión ferroso inicial en presencia de aire a 70°C.	36
<b>Tabla 5.4</b> Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo aire a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	44
<b>Tabla 5.5</b> Sistemas experimentales para lixiviación anaeróbica a 70°C.	47
<b>Tabla 5.6</b> Porcentajes de recuperación de cobre bajo atmósfera anaeróbica a 70°C. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	48
<b>Tabla 5.7</b> Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera anaeróbica a 70°C. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	51
<b>Tabla 5.8</b> Sistemas experimentales para lixiviación en ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C.	53
<b>Tabla 5.9</b> Porcentajes de recuperación de cobre bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.	54
<b>Tabla 5.10</b> Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.	57
<b>Tabla 5.11</b> Sistemas experimentales para lixiviación en ambiente enriquecido en oxígeno y pH 1 a 70°C.	59
<b>Tabla 5.12</b> Porcentajes de recuperación de cobre a 10 días de lixiviación, para distintas concentraciones de ión ferroso inicial en atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1.	60
<b>Tabla 5.13</b> Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera 100% oxígeno a pH 1 y 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	64
<b>Tabla 5.14</b> Potencial electroquímico de equilibrio en lixiviación bajo distintas presiones parciales de oxígeno.	69

# Indice de Figuras

	<i>Página</i>
<b>Figura 1.1</b> Estructura de la calcopirita	9
<b>Figura 1.2</b> Ordenamiento magnético de la calcopirita.	10
<b>Figura 1.3</b> Formación de agujeros vía extracción de electrón desde la banda de valencia (A) o desde la banda de conducción (B) hacia el par redox en solución.	11
<b>Figura 1.4</b> Representación de los niveles energéticos de la calcopirita relativo al potencial de reducción de varios pares redox, incluyendo el par Fe(III)/Fe(II).	11
<b>Figura 1.5</b> Estructura de bandas de la calcopirita.	12
<b>Figura 1.6</b> Esquematación de los posibles mecanismos de acción de microorganismos en la biolixiviación.	16
<b>Figura 1.7</b> Estructura de una unidad de jarosita.	18
<b>Figura 1.8</b> Tabla de electronegatividad de Pauling.	18
<b>Figura 1.9</b> Diagrama de orbitales moleculares del dioxígeno.	19
<b>Figura 1.10</b> Estados electrónicos de la molécula de O <sub>2</sub> .	19
<b>Figura 2.1</b> Comparación de la disolución de cobre con microorganismos mesófilos y termófilos.	21
<b>Figura 2.2</b> Esquema de mecanismos de disolución de minerales sulfurados, con catálisis bacteriana en la oxidación de ión ferroso a férrico y azufre a sulfato.	22
<b>Figura 2.3</b> Recuperación de cobre en lixiviación de calcopirita. M1: abiótico-aeróbico, M2: en presencia de <i>S.metallicus</i> , M3: abiótico-anaeróbico, M4: abiótico-aeróbico en presencia de Fe <sup>+3</sup> , M5: <i>S.metallicus</i> en presencia de Fe <sup>+3</sup> , M6: abiótico-anaeróbico en presencia de Fe <sup>+3</sup>	24
<b>Figura 4.1</b> Difractograma de la muestra purificada de calcopirita.	27
<b>Figura 5.1</b> Recuperación de cobre desde calcopirita bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	36
<b>Figura 5.2</b> Evolución de Eh y pH bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	37
<b>Figura 5.3</b> Cinética de fierro en solución lixiviante bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	38
<b>Figura 5.4</b> Evolución de Eh y pH en la oxidación aeróbica de ión ferroso para distintas concentraciones iniciales del ión a 70°C y pH 1,5. A1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; A2: 1 g/l de Fe(II) inicial; A3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	39
<b>Figura 5.5</b> Cinética de fierro en solución en la oxidación aireada de ión ferroso a 70°C. A1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; A2: 1 g/l de Fe(II) inicial; A3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	40
<b>Figura 5.6</b> Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto (blanco experimental) a 70°C.	41
<b>Figura 5.7</b> Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente aireado a 70°C. F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	42
<b>Figura 5.8</b> Relación lineal entre la constante cinética y la concentración de fierro total en solución para la lixiviación férrica de calcopirita a 70°C.	43



<b>Figura 5.9</b>	Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	47
<b>Figura 5.10</b>	Evolución de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	48
<b>Figura 5.11</b>	Cinética de fierro en solución lixivante bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5. N1: 0,5 g/l de ión ferroso inicial; N2: 1 g/l de ión ferroso inicial; N3: 2 g/l de ión ferroso inicial.	49
<b>Figura 5.12</b>	Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente anaeróbico a 70°C. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	50
<b>Figura 5.13</b>	Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.	54
<b>Figura 5.14</b>	Evolución en el tiempo de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial.	55
<b>Figura 5.15</b>	Cinética de fierro en solución lixivante bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.	55
<b>Figura 5.16</b>	Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la oxidación de calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.	56
<b>Figura 5.17</b>	Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1. O2-pH1: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.	59
<b>Figura 5.18</b>	Evolución de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1. O2-pH1: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.	60
<b>Figura 5.19</b>	Cinética de fierro en solución lixivante bajo atmósfera 100% oxígeno a pH 1 y 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.	61
<b>Figura 5.20</b>	Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto bajo ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C y pH 1.	62
<b>Figura 5.21</b>	Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C y pH 1. F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.	63
<b>Figura 5.22</b>	Relación lineal entre la constante cinética y la concentración de fierro total en solución para la lixiviación férrica de calcopirita a 70°C. Atmósfera 100% O <sub>2</sub> y pH 1.	64
<b>Figura 5.23</b>	Comparación de las curvas de extracción de cobre para las distintas condiciones de presión de oxígeno y pH. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial.	68
<b>Figura 5.24</b>	Relación lineal entre la presión parcial de oxígeno y razón de iones de fierro en el equilibrio.	69
<b>Figura 6.1</b>	Esquema de disolución de calcopirita por microorganismos azufre-oxidantes (no fierro-oxidantes).	74
<b>Figura 6.2</b>	Esquema de la acción catalítica del oxígeno en la lixiviación férrica de calcopirita.	75
<b>Figura 6.3</b>	Efecto polarizador de la adsorción de oxígeno en la superficie de minerales sulfurados.	77

# **1. Introducción**

## **1.1. Antecedentes Generales**

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es de gran interés para la industria minera por ser este mineral el más abundante en las reservas de cobre mundial en la actualidad. Convencionalmente la calcopirita se ha tratado mediante pirometalurgia, proceso altamente contaminante debido a la inevitable producción de dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), entre otras impurezas y compuestos tóxicos. Si bien se ha avanzado en tecnologías para la captura de  $\text{SO}_2$ , aun existen problemas medio ambientales relativos a la emisión de gases.

El tratamiento mediante hidrometalurgia se aplica alternativamente en la disolución de minerales sulfurados, en donde en una etapa de lixiviación se ataca al mineral removiendo electrones de la red cristalina lo que provoca la disolución de los iones, seguido de la recuperación del elemento de interés vía extracción por solventes y electrodeposición, proceso que conlleva una mínima contaminación atmosférica. La hidrometalurgia opera en pilas de lixiviación, botaderos, o reactores agitados. En este último tipo de operación se tiene mayor manejo de factores como temperatura, aireación y agitación, a expensas de un mayor costo de inversión y operación, pero con menores tiempos de residencia. La ventaja de la lixiviación radica en su bajo impacto medioambiental y en la posibilidad de tratar minerales de baja ley. Sin embargo, con la calcopirita se presenta la problemática de que ésta resulta ser refractaria frente a los agentes lixiviantes comúnmente utilizados a temperatura ambiente, y la inevitable formación de precipitados de fierro que crean un capa pasivante.

La biohidrometalurgia en particular, se vale de la acción catalítica de microorganismos en la lixiviación de minerales, conocida como biolixiviación o lixiviación biológica, aumentando la eficiencia del proceso hasta 1000 veces. Sin embargo, en la lixiviación de calcopirita incluso bajo catálisis biológica se alcanzan bajas tasas de recuperación. Es por esto que el uso de arqueas termófilas, como *Sulfolobus metallicus*, ha sido explotado para alcanzar mayores tasas de recuperación en bioreactores que trabajan a temperaturas entre los  $60^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$ , aunque a estas temperaturas el problema de formación de precipitados se acentúa.

En la lixiviación de calcopirita a altas temperaturas, ya sea química o biológica, se ha visto que la presencia de oxígeno disuelto provoca por sí sola mejores tasas de disolución, y que participaría no sólo como agente oxidante sino también como agente catalizador de la reacción de disolución. Este trabajo se centra en el rol del oxígeno en el proceso de lixiviación de calcopirita, con el fin de entender el efecto que ejerce sobre los distintos componentes del sistema, y proponer condiciones de operación eficientes respecto a su uso en la lixiviación química y biolixiviación.

## 1.2. Estructura química de la Calcopirita

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es un mineral sulfurado con una estructura cristalina en donde los iones de hierro y de cobre están en coordinación tetraédrica con el azufre. El ordenamiento de los átomos en la red es tal que cada átomo metálico está unido a cuatro átomos de azufre, mientras que cada átomo de azufre se une a un par de átomos de cobre y a un par de átomos de hierro; los átomos de azufre están dispuestos en un arreglo centrado en las caras, como se ilustra en la Figura 1.1, los parámetros de celda toman los valores  $c=10,43$  [Å] y  $a=5,29$  [Å], con  $c/a=1,97$  perteneciendo a la familia de estructura tipo blenda.

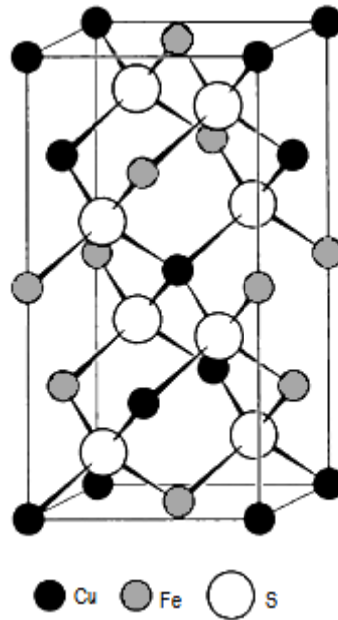


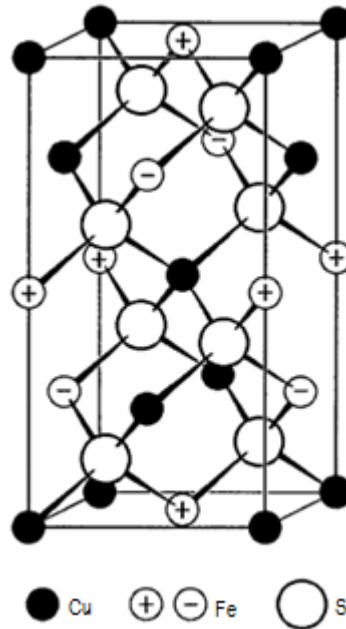
Figura 1.1 Estructura de la calcopirita.

El peso molecular de una unidad de calcopirita estequiométrica es  $PM=183,52$  [gm/mol], aportando cada átomo según su peso atómico %Cu=34,62; %Fe=30,43 y %S=34,94.

Las mediciones espectroscópicas han mostrado que los átomos de hierro estarían en estado Fe(III), mientras que los átomos de cobre estarían probablemente en estado monovalente Cu(I), llegándose a la conclusión que la estructura electrónica del mineral es  $\text{Cu}^{+1}\text{Fe}^{+3}(\text{S}^{-2})_2$  [Pearce *et al*, 2006; Mikhlin *et al*, 2004]. Aunque los mismos autores sugieren más tarde que es una mezcla de esta estructura con una en donde el hierro está en estado Fe(II) y el cobre Cu(II) [Mikhlin *et al*, 2005].

Se ha determinado que el material de calcopirita es antiferromagnético a temperatura ambiente, con Néel Point de 823 K, superior a 663 K correspondiente a la temperatura de descomposición. Los átomos de hierro que están unidos a un mismo átomo de azufre tienen momento magnético opuesto dando la propiedad antiferromagnética al mineral. El ordenamiento implica que aquellos átomos de hierro que comparten superficie (001) están en arreglo ferromagnético, siendo a la vez antiferromagnético respecto

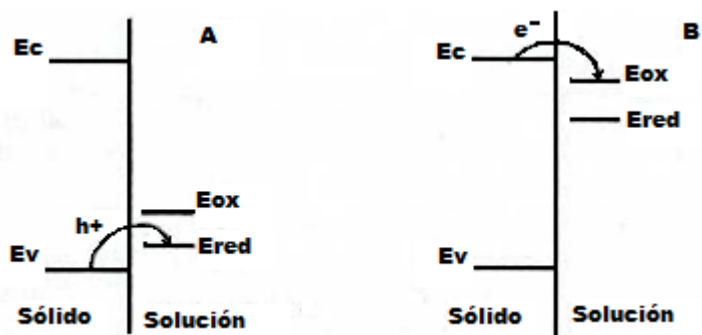
a la siguiente capa, como se puede ver en la Figura 1.2. Los átomos de cobre no contribuyen con momento magnético. Este tipo de ordenamiento implica que hay más de un tipo de interacción entre los átomos vecinos, lo que en la calcopirita podría resultar en una participación parcial de los electrones 3d de los átomos de hierro en el enlace covalente con los átomos de azufre, lo cual explicaría el menor momento magnético medido que el esperado para Fe(III) [Wold y Dwight, 1993].



**Figura 1.2** Ordenamiento magnético de la calcopirita.

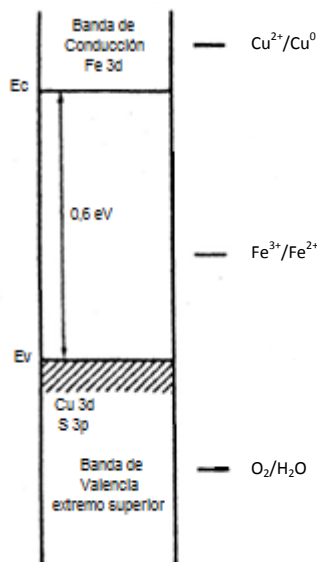
La calcopirita es un material semiconductor como casi todos los minerales sulfurados. La estructura de banda para semiconductores se caracteriza por un gap de energía entre la banda de valencia (con electrones que contribuyen a enlaces covalentes) y la banda de conducción (orbitales antienlazantes sin electrones) no mayor a 2 [eV], gap que determina estados prohibidos de energía. El gap de energía  $E_g$  para la calcopirita es 0,6 [eV] [Crundwell, 1988].

Para la disolución del mineral, es necesario extraer electrones desde la banda de valencia con el fin de debilitar la estructura, al provocar agujeros ( $h^+$ ) en dicha banda [Osseo-Asare, 1992]. La formación de agujeros puede suceder de dos formas y está determinado por el potencial de la solución lixivante. En la Figura 1.3 se describen los métodos para la formación de agujeros; cuando el potencial electroquímico del par redox está en el rango de la banda de valencia los electrones pasan directamente al oxidante, mientras que si el potencial redox está en el rango de la banda de conducción, los electrones deben ser excitados a este nivel de energía para luego pasar al oxidante, causando la formación de agujeros en la banda de valencia.



**Figura 1.3** Formación de agujeros vía extracción de electrón desde la banda de valencia (A) o desde la banda de conducción (B) hacia el par redox en solución. [tomado de M B Scott, 2002; adaptado de Osseo-Asare, 1992]

El potencial redox del par Fe(III)/Fe(II) está situado dentro del gap de energía de la calcopirita (Figura 1.4), un estado de energía prohibido, por lo que la disolución por ataque férrico procedería por ambos métodos de formación de agujeros, siendo una explicación de la baja reactividad de la calcopirita frente a este tipo de lixiviación.



**Figura 1.4** Representación de los niveles energéticos de la calcopirita relativo al potencial de reducción de algunos pares redox, incluyendo el par Fe(III)/Fe(II) [adaptado de Crundwell, 1988].

En la banda de calcopirita se tienen orbitales 3d vacíos alrededor del nivel de Fermi. El extremo superior de la banda de valencia es principalmente dado por orbitales Cu 3d, mientras que los primeros estados vacíos son puramente orbitales Fe 3d. Sobre el nivel de Fermi existe una banda de carácter Fe 3d - S 3p hibridados. El estudio del estado de las bandas de calcopirita han demostrado que existe una fuerte hibridación entre los orbitales S 3p-simétricos con los orbitales 3d-simétricos de ambos cationes, como

se puede ver en la Figura 1.5, lo que conlleva un alto grado de resonancia junto al nivel de Fermi [Petiau *et al*, 1988]. Dado que la resonancia de electrones confiere alta estabilidad a la estructura, esta sería otra explicación para la alta refractariedad de la calcopirita.

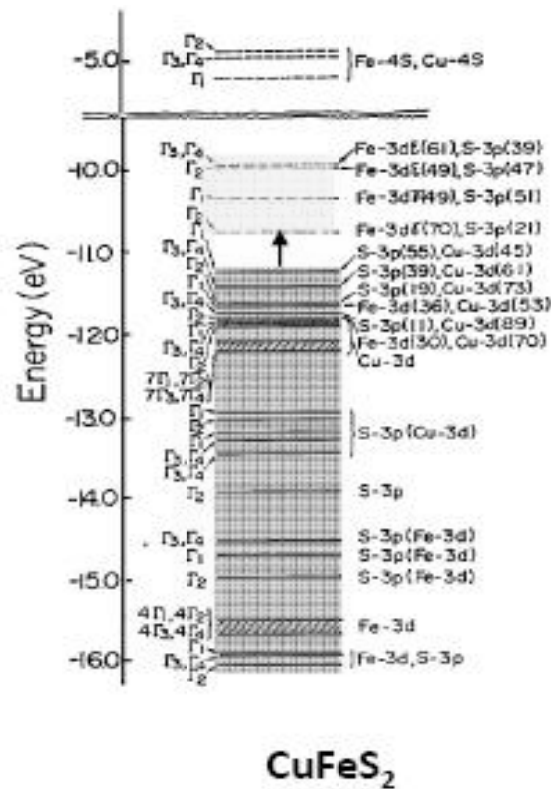
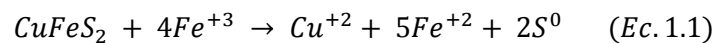


Figura 1.5 Estructura de bandas de la calcopirita [K. Sato *et al*, 2009].

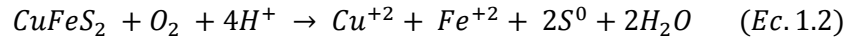
### 1.3. Lixiviación de calcopirita

El tratamiento de calcopirita clásico mediante hidrometalurgia consiste en una oxidación férrica ácida, que produce la disolución de los iones metálicos además de una capa de azufre elemental que puede ser oxidada a sulfato mediante oxígeno disuelto o ión férrico. Aunque recientemente han surgido líneas de investigación que se inclinan por la lixiviación de calcopirita por oxígeno disuelto como el mecanismo de oxidación principal, en base a experimentos realizados a 30°C [Joe *et al*, 2009]. Las reacciones involucradas son:

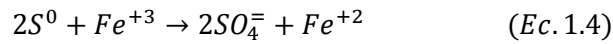
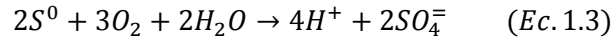
*Lixiviación férrica:*



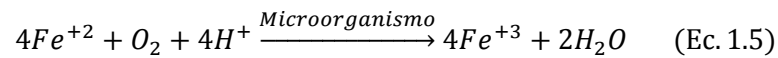
Lixiviación por oxígeno disuelto:



Oxidación de azufre elemental:

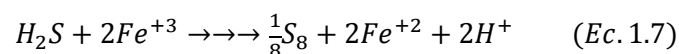
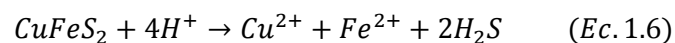


El ión férrico se usa como agente oxidante en la lixiviación de calcopirita, puesto que el mismo mineral es fuente de hierro en forma de ión ferroso que luego puede ser oxidado mediante oxígeno disuelto (Ec. 1.5), lo que permite un proceso en donde no se debe suplir el agente oxidante periódicamente. La reacción de oxidación de ión ferroso a ión férrico puede ser catalizada biológicamente, alcanzándose en tiempos cortos una alta proporción de hierro total en la forma de ión férrico.



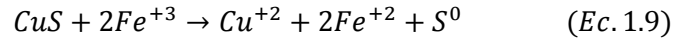
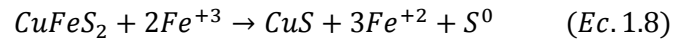
En la biolixiviación de calcopirita, el rol del microorganismo es la regeneración de ión férrico usando oxígeno disuelto como aceptor final de electrones, y en algunos casos la generación de ácido sulfúrico al catalizar la oxidación de azufre elemental (Ec. 1.3) permitiendo mantener el pH de trabajo y eliminar el azufre de la superficie del mineral.

De acuerdo a la cinética de disolución de la calcopirita han surgido distintas teorías sobre posibles mecanismos en que se lleva a cabo la reacción global de oxidación (Ec. 1.1). Clásicamente se ha propuesto el llamado mecanismo del polisulfuro [Sand *et al*, 2001; Handsford G.S. y Vargas T, 2001], que consiste en una lixiviación férrica en medio ácido, en el cual ocurre en un primer paso una disolución física por desestabilización de la estructura del mineral por interacción con protones del medio. Producto de esta disolución se extraen los iones metálicos y se genera un polisulfuro ( $\text{H}_2\text{S}_{(n<9)}$ ) que luego se oxida a azufre elemental, como se resume en las Ecuaciones 1.6 y 1.7.

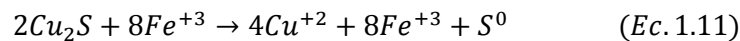
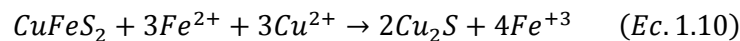


También se ha propuesto la oxidación de calcopirita a covelina ( $\text{CuS}$ ), un mineral sulfurado secundario, que luego se oxida a azufre elemental, resultando en mecanismo de disolución por etapas [Córdoba *et*

*al*, 2008]. Las Ecuaciones químicas 1.8 y 1.9 describen la lixiviación de calcopirita mediante este mecanismo.



En estos últimos años se ha propuesto un nuevo mecanismo de lixiviación férrica, el cual es promovido por ión ferroso [Hiroyoshi *et al*, 2001]. Este mecanismo nace de la evidencia encontrada ya por varios autores de tasas de extracción mayores a potenciales electroquímicos bajos, es decir, frente a una mayor concentración de ión ferroso en solución, siendo el potencial umbral 450 [mV vs Ag/AgCl] sobre el cual se ve desfavorecida la eficiencia del proceso. En base a estas observaciones Hiroyoshi *et al* (2001) proponen que a bajos potenciales electroquímicos la calcopirita se reduce a calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), un mineral sulfurado secundario, usando ión ferroso como agente reductor. Luego la calcosina es oxidada a ión cúprico y azufre elemental rápidamente puesto que es más reactiva al ataque férrico. Este mecanismo, que se resume en las Ecuaciones 1.10 y 1.11, conlleva la oxidación de ión ferroso a férrico en la superficie de la calcopirita, posicionando al mineral como agente oxidante en la primera reacción, produciéndose al mismo tiempo ión férrico que será el agente oxidante final.



#### **1.4. Microorganismos lixiviantes y Biolixiviación**

Los microorganismos lixiviantes, bacterias o arqueas, son aquellos capaces de usar como sustrato productos de la disolución del mineral sulfurado para obtención de energía. Son acidófilos, en general autotrofos, quimiolitotrofos y se ha determinado que algunos son aeróbicos facultativos. El rango de pH en el que se desarrollan va de 1,5 – 2,5; el pH óptimo depende del sustrato usado. De acuerdo a la temperatura en que se desarrollan se clasifican en mesófilos (21-40°C), termófilos moderados (40-60°C) y termófilos extremos (60-85°C), dentro de este último grupo sólo se encuentran arqueas. Los microorganismos mejor conocidos y utilizados en biolixiviación se resumen en la Tabla 1.1.

La biolixiviación es un proceso natural que se vale de acción de estos microorganismos para disminuir el tiempo del proceso y a la vez incrementar la eficiencia de extracción total con fines industriales. El papel que juega la parte biológica en el sistema es regenerar el agente lixiviante y, en algunos casos mantener el pH de la solución. La catálisis positiva es en las reacciones de oxidación de ión ferroso a férrico, y/o en la oxidación de azufre elemental a sulfato, usando oxígeno como aceptor final de electrones, aunque



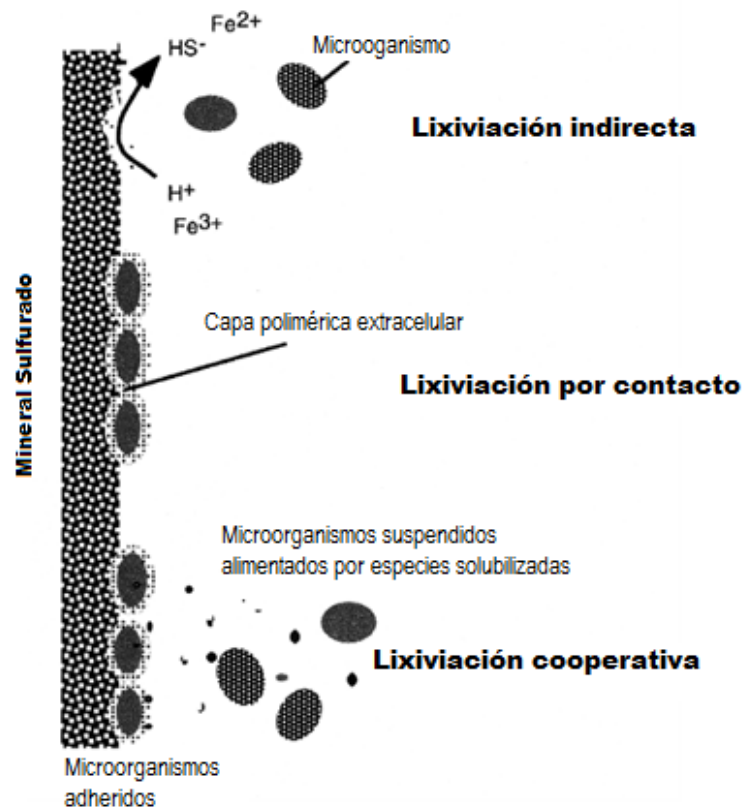
también hay microorganismos que en anaerobiosis oxidan azufre elemental usando ión férrico como aceptor final de electrones.

**Tabla 1.1** Clasificación de microorganismos lixiviantes. [adaptado de M B Scott, 2002]

	<b>Microorganismo</b>	<b>Dominio</b>	<b>Metabolismo</b>	<b>CuFeS<sub>2</sub></b>
<b>Mesófilos</b>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Bacteria	S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Acidithiobacillus albertus</i>	Bacteria	S <sup>0</sup>	
	<i>Thiobacillus plumbophilus</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , MS	
	<i>Thiobacillus prosperus</i>	Bacteria	S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Thiomonas cuprina</i>	Bacteria	S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Sulfobacillus disulfidooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	
	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , MS	✓
	<i>Acidiphilium acidophilum</i>	Bacteria	S <sup>0</sup>	
	<i>Ferromicrobium acidiphilum</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , MS	
	<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , MS	
<b>Termófilos Moderados</b>	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Sulfobacillus acidophilum</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup> , MS	✓
	<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup>	
	<i>Acidithiobacillus caldus</i>	Bacteria	Fe <sup>+2</sup>	
	<i>Sulfobacillus-like strain</i>	Bacteria	S <sup>0</sup> , MS	
	<i>Ferroplasma acidarmanus</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , MS	
<b>Termófilos extremos</b>	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	
	<i>Sulfolobus metallicus</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Sulfolobus yangmingensis</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
	<i>Sulfolobus solfataricus</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
	<i>Sulfolobus hakonensis</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
	<i>Sulfolobus shibitae</i>	Arquea	S <sup>0</sup> , MS	
	<i>Acidianus brierleyi</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
	<i>Acidianus infernus</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Acidianus ambivalens</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
	<i>Metallosphaera sedula</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Metallosphaera prunae</i>	Arquea	S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Sulfurococcus yellowstonii</i>	Arquea	Fe <sup>+2</sup> , S <sup>0</sup> , MS	✓
	<i>Sulfurococcus mirabilis</i>	Arquea	S <sup>0</sup>	
<i>Sulfurisphaera ohwakuensis</i>	Arquea	S <sup>0</sup>		

Se han propuesto tres mecanismos de acción de los microorganismos lixiviantes en la disolución de sulfuros [Tributsch H., 2001], estos se ilustran en la Figura 1.6. En la denominada lixiviación indirecta el microorganismo no interacciona con la superficie del mineral, y se remite a oxidar los iones ferroso en el seno de la solución a iones férrico, que son los que finalmente oxidan el mineral. En el mecanismo de contacto, los microorganismos se adhieren a la superficie del mineral mediante una capa polimérica

extracelular creando un biofilm, aunque se ha sido visto que arqueas que carecen de esta capa también se adhieren a la superficie [Davis Carol, 2005]; en dicha capa se formarían complejos con los iones metálicos, así como con azufre elemental impidiendo su decantación en la superficie del mineral. Finalmente, el mecanismo cooperativo es una suma de los dos mecanismos ya descritos, en donde se tienen células suspendidas que usarían como fuente de energía compuestos solubilizados por las células adheridas así como ión ferroso en solución, los cuales se han detectado como compuestos intermedios de azufre, probándose que la oxidación a sulfato ocurre a través de oxidaciones sucesivas [Gautier V. *et al*, 2008].



**Figura 1.6:** Esquematación de los posibles mecanismos de acción de microorganismos en la biolixiviación [tomado de Tributsch H., 2001].

## 1.5. Química del Hierro

El átomo de hierro ( $Z=26$ ) pertenece al grupo de los elementos metálicos y se presenta en dos estados de oxidación, +2 y +3, en los compuestos que forma parte o como iones disueltos. Como se ve en la ecuación de Nernst correspondiente (Ec. 1.12) posee un alto potencial electroquímico estándar positivo asociado a la semi-reacción de reducción del estado +3 al +2, que se incrementa con una razón  $\text{Fe(III)/Fe(II)} \gg 1$ , dándole al ión férrico característica de buen agente oxidante frente a los minerales

sulfurados que tienen potencial electroquímico estándar menos positivo asociado a la semi-reacción de disolución.

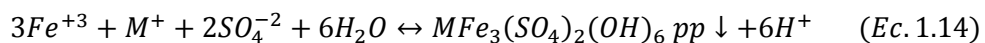
$$E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}} = +0,671 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (Ec. 1.12)$$

$$E_{O_2/H_2O} = +1,229 + \frac{RT}{4F} \ln(p_{O_2} * [H^+]^4) \quad (Ec. 1.13)$$

El hierro en estado reducido puede ser oxidado a ión férrico mediante oxígeno, puesto que éste tiene un mayor potencial estándar positivo (Ec. 1.13), sin embargo esta reacción es lenta cinéticamente. Del mismo modo el oxígeno puede oxidar directamente el mineral sulfurado, pero la velocidad de reacción es igualmente desfavorecida. Por lo tanto, el poder oxidante del ión férrico es el mejor candidato para la lixiviación del mineral, que al oxidar el sulfuro se reduce a ión ferroso, el cual puede ser re-oxidado favorablemente mediante la oxidación biológica de microorganismos que obtienen energía a partir de esto usando oxígeno como agente oxidante final.

Por otro lado, durante la lixiviación se producen las condiciones para otras reacciones en las que participan los iones de hierro, las interacciones de ciertas especies en solución forman complejos que conducen a la precipitación de iones férricos. Al pH de la solución lixivante (pH=1,5) no se tiene precipitación de ión ferroso, por lo que todo el hierro precipitado estará en estado de oxidación +3.

Dentro de los precipitados de hierro que se han detectado en los procesos de lixiviación están los siguientes compuestos: hidróxido de hierro ( $Fe(OH)_3$ ); óxido de hierro ( $Fe_2O_3$ ); goetita ( $FeOOH$ ); jarositas ( $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) entre otros. La reacción global de formación de jarositas es la siguiente:



Donde  $M^+ = H_3O^+$ ;  $Na^+$ ;  $K^+$ ;  $NH_4^+$  o  $Ag^+$

La precipitación de jarositas constituye un objeto de estudio en la lixiviación debido a que puede cubrir la superficie de los minerales y por su gran tamaño molecular y estructura (Figura 1.7), forma una barrera física para la difusión de iones, retardando o incluso reprimiendo la disolución de los metales de interés. Además en la biolixiviación se tiene otra problemática, en la reacción de precipitación se consumen nutrientes como  $K^+$  y  $NH_4^+$ , lo que puede derivar en una disminución de la actividad de los microorganismos [Paipa Gómez C., 2004].

Los factores que determinan la precipitación de jarositas son termodinámicos y cinéticos. La reacción se afecta por la temperatura, pH, concentración de iones, nucleación, etc. La presencia de calcopirita provee un sistema heterogéneo favoreciendo la nucleación y por ende formación de jarositas. Se ha

calculado [Baron D. y Palmer C., 1996] a 25°C un producto solubilidad  $k_{ps}=10^{-11}$  y una energía libre de formación  $\Delta G_f^0 = -3309,8$  [kJ/mol], indicando la baja solubilidad y alta estabilidad de las jarositas. El aumento de temperatura promueve la precipitación al disminuir la solubilidad, mientras que a pH bajo ( $\sim 1$ ) la reacción se inhibe cinéticamente debido a la alta concentración de protones no formándose precipitados [Kinnunen M., 2003], pero a estos pHs bajos no se desarrollan los microorganismos lixiviantes.

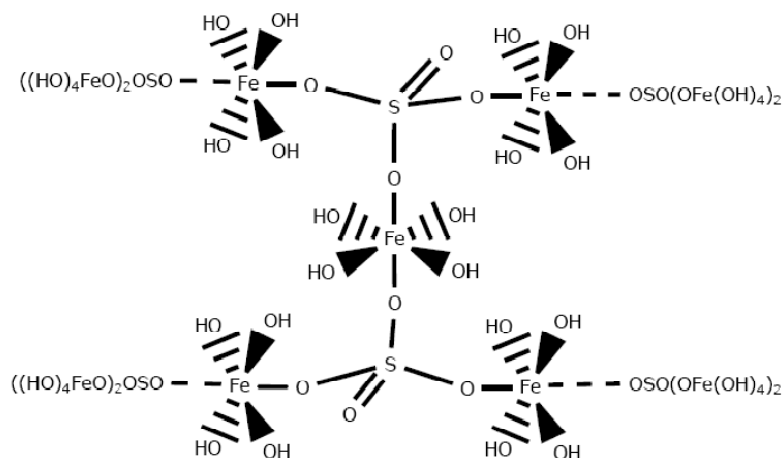


Figura 1.7 Estructura de una unidad de jarosita [Paipa Gómez C., 2004].

## 1.6. Química del oxígeno

El oxígeno atómico ( $Z=8$ ) con configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$  presenta dos electrones desapareados y tiene un bajo peso atómico ( $PA=16$ ), características que le conceden alta electronegatividad siendo superado sólo por el flúor; en la Figura 1.8 se puede comparar la electronegatividad en escala de Pauling con la de otros átomos.

H						
2.1						
Li	Be	B	C	N	O	F
0.97	1.5	2.0	2.5	3.1	3.5	4.0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
1.0	1.2	1.5	1.7	2.1	2.4	2.8
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0.9	1.0	1.8	2.0	2.2	2.5	2.7
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0.89	1.0	1.5	1.72	1.82	2.0	2.2
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.86	0.97	1.4	1.5	1.7	1.8	1.9

Figura 1.8 Tabla de electronegatividad de Pauling.

El dioxígeno, u oxígeno molecular, constituye el 21% de la atmósfera terrestre, es un gas incoloro, e inodoro con puntos de fusión y ebullición muy bajos. Es una molécula homonuclear y por ende apolar, es decir, con distribución de densidad electrónica homogénea alrededor de los núcleos. Es una molécula paramagnética que, de acuerdo a la teoría de orbitales moleculares, tiene dos electrones desapareados en los orbitales  $\pi$  antienlazantes, como se describe en la Figura 1.9, lo que le confiere características de diradical.

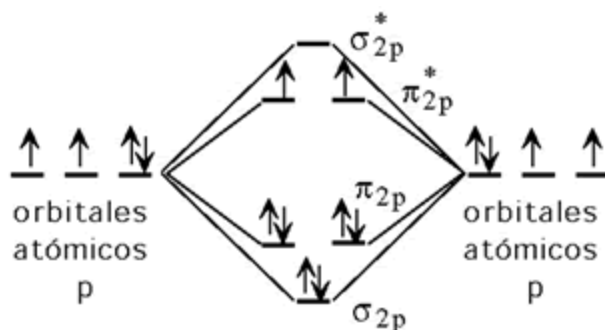


Figura 1.9 Diagrama de orbitales moleculares del dioxígeno.

Termodinámicamente el oxígeno molecular tiene gran poder oxidante en su reducción a agua (Ec. 1.5) dado por el alto potencial estándar de +1,229 [V vs EEH], además como deduce de la ecuación de Nernst (Ec. 1.13) el poder oxidante del oxígeno depende fuertemente del pH. Sin embargo, la reactividad química del oxígeno a temperatura ambiente es baja en su estado fundamental incluso a pH ácidos, y los estados excitados con mayor reactividad requieren de alta energía de activación. El diagrama de los estados electrónicos del oxígeno se observa en la Figura 1.10; como se ve, para alcanzar los estados superiores se requiere invertir el spin de un electrón, lo cual es un proceso lento (entre  $1 \cdot 10^{-9}$  segundos) y con alto consumo de energía [Simándi L., 1992].

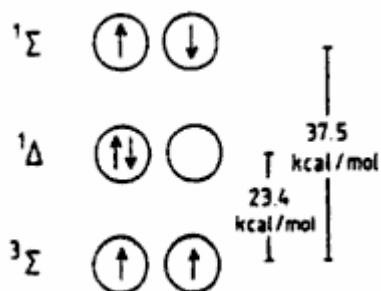


Figura 1.10 Estados electrónicos de la molécula de O<sub>2</sub> [tomado de Simándi L., 1992].

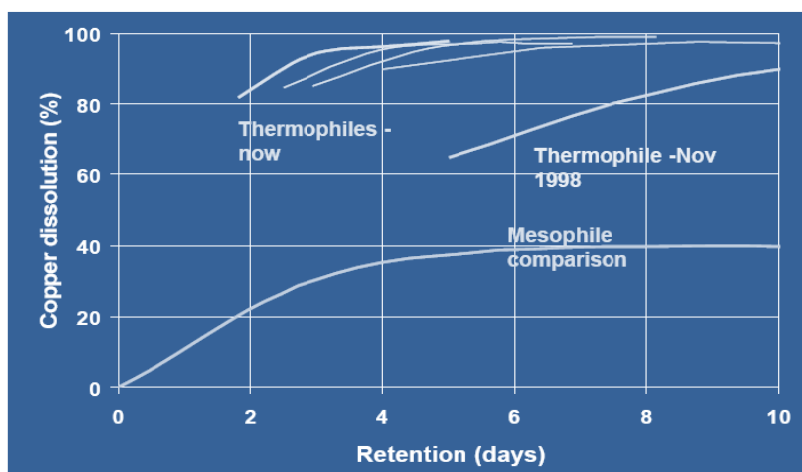
La baja reactividad del estado fundamental ( $^3\Sigma$ ) se debe a sus dos electrones desapareados con spin paralelo, lo que implica que para reaccionar al siguiente estado de oxidación estable (-2) se debe

encontrar con dos electrones con spin paralelo entre ellos, y antiparalelo respecto al oxígeno, lo que resulta en bajas velocidades de reacción. La catálisis enzimática mediante oxigenasas supera esta barrera logrando alta reactividad en la oxidación mediante oxígeno molecular haciendo posible la vida.

La catálisis biológica de la reacción de oxidación por oxígeno permite su aplicación a procesos industriales como lo es la biolixiviación de minerales sulfurados.

## 2. Estado del Arte

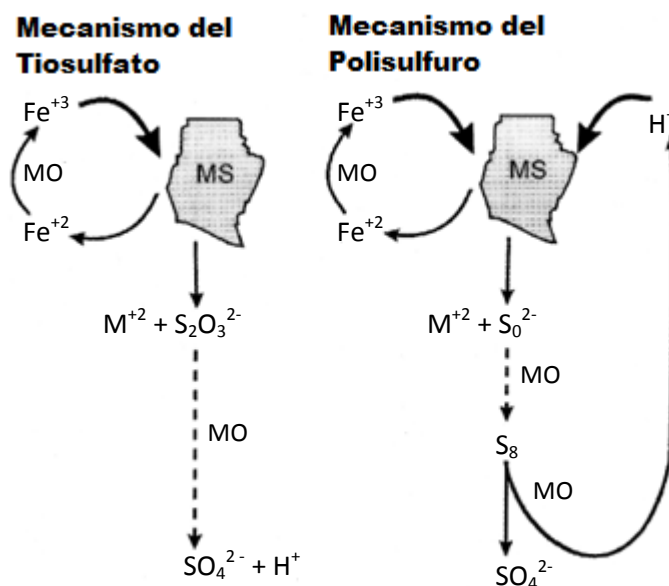
La calcopirita, especie mineral de cobre más abundante en la reservas mundiales, es refractaria a la lixiviación tanto química como bacteriana a temperatura ambiente, y se ha determinado que se obtienen mayores velocidades de recuperación con microorganismos termófilos como *Sulfolobus metallicus* (ver Figura 2.1) [Horward y Crundwell, 1999; River-Santillán *et al*, 1999]. Aunque como se ha sugerido, este aumento en la velocidad de disolución del mineral puede ser debido a la alta temperatura de incubación más que a una propiedad intrínseca del microorganismo, lo que concuerda con la ley de Arrhenius que establece que a mayores temperaturas las tasas de velocidad de reacción en general crecen, sin embargo en ambientes bióticos la temperatura se restringe por los rangos de temperatura a los que éstos son capaces de desarrollarse.



**Figura 2.1** Comparación de la disolución de cobre con microorganismos mesófilos y termófilos [Codelco, 2005].

Tradicionalmente se han propuesto dos mecanismos de lixiviación férrica para minerales sulfurados, el mecanismo del tiosulfato ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) y el mecanismo del polisulfuro ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ) [Sand *et al*, 2001], los cuales pueden ser catalizados biológicamente como se aprecia en la Figura 2.2. Los productos que se obtienen son comunes, no así los intermediarios. Con el fin de esclarecer la ruta del oxígeno disuelto Lawson *et al*. [1993] realizaron experimentos de lixiviación de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) usando oxígeno marcado ( $^{18}\text{O}_2$ ), encontrando que, a  $70^\circ\text{C}$ , pH 1 y ausencia de ión férrico inicial, el oxígeno molecular se integraba mayormente a agua y el oxígeno del agua a sulfato. De todos modos se detectaron trazas significativas de los isotopos de sulfato  $\text{S}^{16}\text{O}_3^{18}\text{O}^{2-}$  y  $\text{S}^{16}\text{O}_2^{18}\text{O}^{2-}$ . Este mismo resultado se obtuvo por Balci *et al*. [2007] para la lixiviación biológica de pirita con microorganismos mesófilos, a través de experimentos con tres tipos de agua respecto a la fracción isotópica de oxígeno ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Recientemente se publicaron resultados similares para la lixiviación biológica de calcopirita, también

mediante experimentos con tres tipos de agua respecto a la fracción isotópica de oxígeno. Los autores concluyeron que el oxígeno del ión sulfato generado en la lixiviación de calcopirita proviene en gran parte (97%) de agua [Thurston *et al*, 2009]. Estos resultados ponen en claro que el oxígeno molecular, como agente oxidante de azufre elemental, se reduce a agua (Ec. 1.3), aunque dejan un margen de posibilidad para un mecanismo desconocido donde el oxígeno se reduce a sulfato. Por otro lado, a la luz de estos trabajos no se puede discernir si la oxidación de azufre elemental por ión férrico (Ec. 1.4) tiene mejores velocidades de reacción cuando se está en presencia de ambos agentes oxidantes. Distintos compuestos de azufre intermedios han sido detectados mediante HPLC en experimentos de biolixiviación de calcopirita [Gautier *et al*, 2008]. Aunque no se ha determinado el origen del oxígeno integrado a estos intermediarios, los autores sugieren que la oxidación de azufre elemental a sulfato es una reacción que ocurre en etapas bajo la catálisis de microorganismos que oxidan compuestos reducidos de azufre, como *S. metallicus*.



**Figura 2.2** Esquema de mecanismos de disolución de minerales sulfurados, con catálisis bacteriana en la oxidación de ión ferroso a férrico y azufre a sulfato. [tomado de Sand *et al*, 2001].

*Sulfolobus metallicus* es un aqueea termófila ampliamente estudiada en biolixiviación, crece óptimamente a 68°C y preferentemente en un rango de pH de 1,3-1,7. La actividad catalítica de *S. metallicus* en calcopirita se debe a la catálisis de la oxidación de ión ferroso y de compuestos reducidos de azufre. Ha quedado demostrado que la sola oxidación catalizada de compuestos reducidos de azufre es eficiente y contribuye a un incremento importante en la velocidad de disolución de cobre [Jordan *et al*, 2006].

El estudio de la cinética de *S. metallicus* es importante para entender los procesos de biolixiviación en que participa. Se ha estudiado en particular la cinética de oxidación de ión ferroso a 70°C determinándose los parámetros cinéticos velocidad específica máxima de oxidación ( $V_{MAX}$ ), la constante de afinidad por ión ferroso ( $K_s$ ), y la constante de inhibición ( $K_i$ ). Estos valores fueron comparados con

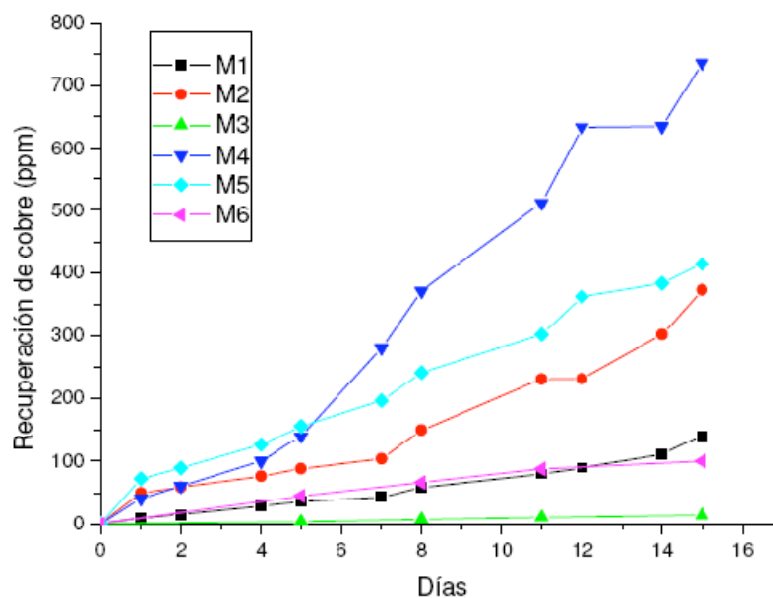


aquellos de *At. ferroxidans*, microorganismo mesófilo largamente caracterizado, encontrándose para *S. metallicus* que la velocidad específica máxima de oxidación es sólo la mitad que para *A. ferroxidans*,  $K_s$  seis veces menor y  $K_i$  seis veces mayor, indicando que *S. metallicus* alcanzaría su óptimo a mayores concentraciones de ión ferroso y bajas concentraciones de ión férrico, producto de la oxidación que al mismo tiempo es un inhibidor [Meruane *et al*, 2003]. La caracterización cinética de *S. metallicus* deja ver dos posibles explicaciones para la mejor eficiencia que presenta en la lixiviación respecto a sus pares mesófilos; primero, la alta temperatura a la que se desarrolla es la causante de la mejoría y no el microorganismo en sí, que como se ha determinado es menos eficiente en la oxidación de ión ferroso que es la base del método indirecto de biolixiviación; y segundo, las velocidades de oxidación catalizadas por el microorganismo mantienen una menor razón Fe(III)/Fe(II) que favorece la disolución del mineral.

El comportamiento del microorganismo con respecto al oxígeno disuelto es de interés, ya que como es sabido los gases son menos solubles a altas temperaturas. *S. metallicus* es un microorganismo aeróbico facultativo, y puede catalizar la oxidación de sulfuros anaeróbicamente al igual que otras arqueas y bacterias [Shippers, 2005]. S. H. de Kock *et al* [2005]. Estos autores estudiaron la actividad del arquea bajo distintas concentraciones de oxígeno disuelto, en la oxidación de ión ferroso, a partir de lo cual determinaron que *S. metallicus* es sensible a altas concentraciones de oxígeno, por lo que el mejorar la baja solubilidad de oxígeno en los bioreactores está restringido a un corto rango en el que el microorganismo permanece con alta actividad. Este mismo trabajo demostró, que en el caso del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) fuente de carbono, se alcanza un crecimiento de la biomasa en un rango mayor al provisto por aire.

Un resultado notorio que se ha obtenido en algunos trabajos que estudian la influencia catalítica de *S. metallicus*, es que experimentos abióticos en presencia de oxígeno disuelto han arrojado altas velocidades de disolución de cobre, cercana o inclusive superior a la alcanzada por los casos inoculados. V. Gautier *et al*. [2008] determinaron que en la biolixiviación aeróbica de calcopirita con *S. metallicus* en un medio basal libre de fierro, una fracción importante del cobre y fierro extraído serían resultado de la acción química directa del oxígeno disuelto, y en presencia de ión férrico inicial la velocidad de disolución en el caso abiótico superaría a la inoculada de modo significativo (Figura 2.3) [Gautier, 2009<sup>21</sup>]. Se observó que el ión férrico rápidamente se reduce a ión ferroso y se establece un potencial electroquímico bajo, por lo que se descarta que la acción del oxígeno sea, como en la biolixiviación, mantener altas concentraciones de ión férrico, sino que participa en un mecanismo en que el ión ferroso también tome lugar. También, recientes estudios [Vilcáez *et al*, 2009; Joe *et al*, 2009] muestran que en condiciones de pH bajo ( $\sim 1,0$ ), temperaturas altas, presencia de ión ferroso y aireación, la lixiviación química tendría mejores resultados que la biológica. Este no sería un resultado importante si no fuese que a pH más cercanos al óptimo del arquea la tasa de recuperación de cobre resultó ser de todos modos más baja. Menores concentraciones de ión férrico y bajo pH ( $\sim 1$ ) desfavorecen la formación de jarosita [Kinnunen *et al*, 2003], por lo que las condiciones para las cuales se han obtenido resultados favorables podrían estar relacionadas con este hecho. Altas temperaturas por el contrario, activan la formación de jarosita, lo que se ha tornado en una problemática en la biolixiviación, donde el fenómeno pareciese aumentar.

Trabajos en lixiviación química han determinado que la presencia de ión ferroso promovería la lixiviación de calcopirita, y no así altas concentraciones de ión férrico. Se ha determinado que incluso a 30°C la



**Figura 2.3** Recuperación de cobre en lixiviación de calcopirita. M1: abiótico-aeróbico, M2: en presencia de *S. metallicus*, M3: abiótico-anaeróbico, M4: abiótico-aeróbico en presencia de  $Fe^{+3}$ , M5: *S. metallicus* en presencia de  $Fe^{+3}$ , M6: abiótico-anaeróbico en presencia de  $Fe^{+3}$  [tomado de Gautier V., 2009]

lixiviación química de calcopirita es promovida por presencia del ión ferroso en condiciones aireadas [Hiroyoshi *et al*, 1998], en donde los autores proponen que el oxígeno actuaría como oxidante directo sobre la superficie del mineral catalizado por ión ferroso, cuyo efecto sería inhibido por ión férrico. Los mismos autores posteriormente [Hiroyoshi *et al*, 2001] encontraron que el mismo fenómeno ocurría en anaerobiosis si habían altas concentraciones de ión cúprico que actuaría como catalizador, proponiendo un mecanismo en el que el ión ferroso reduce la calcopirita a un intermediario más susceptible a lixiviación ( $Cu_2S$ ) el que en un siguiente paso sería oxidado por ión férrico, el cual es un producto de la oxidación de ión ferroso en la superficie de calcopirita por lo que no se necesita en altas concentraciones iniciales. Estudios voltamétricos hechos para electrodos de calcopirita mostraron que la reducción de calcopirita produce directamente calcosita [Arce y González, 2002], resultados que apoyan la teoría de Hiroyoshi *et al*.

Los resultados de lixiviación promovida por ión ferroso están acorde con resultados obtenidos por varios trabajos [Vilcaez *et al*, 2009; Córdoba *et al*, 2008] que han encontrado que la lixiviación de calcopirita se favorece a bajo potencial electroquímico ( $<450$  [mV vs Ag/AgCl]), dependiente de la razón  $Fe(III)/Fe(II)$ , y no con alta concentración de ión férrico y ausencia de ión ferroso como se promueve en la biolixiviación. Sin embargo, Córdoba *et al* [2008] postulan que esto se explicaría por la alta formación de precipitados de jarositas que se tiene a potenciales electroquímicos mayores, fenómeno favorecido por elevadas temperaturas, que al cubrir la superficie del mineral se genera una capa pasivante provocando menores tasas de disolución.

Vilcaez *et al* [2009] también realizaron experimentos de oxidación de ión ferroso en ausencia de calcopirita en ambiente abiótico a  $65^{\circ}C$ , encontrando que la concentración del ión permanecía constante luego de varios días de incubación, lo mismo ocurría al agregar iones cúprico al sistema, sin embargo, el ión ferroso era completamente oxidado en presencia de sulfuros de cobre en polvo ( $CuS$  y  $Cu_2S$ ), por lo

que concluyeron que estos compuestos de azufre intermedios serían relevantes en la oxidación de ión ferroso pero la interacción de oxígeno-Fe(II) se desconoce.

Debido a la baja velocidad por lixiviación férrica, y la mayor eficiencia alcanzada a bajo potencial electroquímico, hay líneas de tendencia que proponen que es el oxígeno disuelto el agente oxidante directo de la calcopirita, y que se promovería a altas concentraciones de ácido [Joe *et al*, 2009]. La lixiviación química por oxígeno disuelto ha sido estudiada en sistemas de alta presión parcial de oxígeno (5-12 atm) y alta temperatura (125-150°C) [Padilla *et al*, 2008], obteniéndose que la energía de activación de la oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto es 93,5 [kJ/mol] y que la velocidad de disolución de cobre es de primer orden respecto a la presión parcial de oxígeno. A menor presión (2-5 atm) y 100°C aun se aprecia el efecto positivo de la presión parcial de oxígeno [Ting-sheng *et al*, 2007].

Otro resultado importante referente a la acción del oxígeno disuelto en la lixiviación de calcopirita obtenido por H. Jordan *et al*. [2006] es aquel en que a potencial constante se midió la corriente anódica y resultó ser que para el caso abiótico en presencia de oxígeno este aumento de forma similar al caso inoculado con *S. metallicus*, resultado que se confirmó con recuento de electrones. Estos resultados ponen en evidencia que la acción química que el oxígeno estaría ejerciendo no sería una oxidación directa de la superficie del mineral ya que esto no implicaría un aumento de la corriente anódica, sino que estaría catalizando otro mecanismo de disolución.

Con el fin de validar los mecanismos de lixiviación que se proponen en la literatura, se ha caracterizado la superficie de calcopirita lixiviada bajo distintas condiciones de operación. En la biolixiviación con *Acidithiobacillus ferrooxidans* se identificó acumulación de covelina (CuS) en la superficie del mineral, así como azufre elemental, viéndose que los microorganismos no catalizaban efectivamente la oxidación de estas especies [Sasaki *et al*, 2009]. El sulfuro de cobre CuS y azufre elemental ha sido también detectado por Córdoba *et al* [2008] bajo condiciones de alta concentración de ión ferroso, en donde finalmente se propone que la lixiviación férrica de calcopirita es a través de la formación de CuS y el rol de una alta concentración relativa de ión ferroso sería controlar la precipitación de jarositas. En estos trabajos se detecta la formación de una capa pasivante compuesta por potasio jarosita y amonio jarosita. De acuerdo a la morfología porosa del azufre elemental en la superficie del mineral, se descarta que este sea parte de la capa pasivante [Joe *et al*, 2009; Córdoba *et al*, 2008]. El sulfuro de cobre Cu<sub>2</sub>S propuesto por Hiroyoshi *et al* [2001] en la lixiviación de calcopirita no ha sido reportado en la superficie del mineral residual.

Determinar los diversos parámetros que promueven la extracción de cobre desde calcopirita tiene como objetivo su aplicación a nivel industrial, que en el caso de microorganismos termófilos es en bioreactores agitados, de los cuales ya estuvieron funcionando a gran escala en Chuquicamata, Chile [Batty y Rorke, 2007].

La literatura relativa a lixiviación de calcopirita no llega a un acuerdo respecto a la razón de la mejora en las tasas de disolución a bajos potenciales electroquímicos (<450 [mV] vs Ag/AgCl) en relación al papel que juega el ión ferroso en el sistema. Tampoco queda claro la participación del oxígeno molecular en la lixiviación, en particular la acción catalítica detectada en los experimentos electroquímicos carece de explicación y no hay un mecanismo propuesto. Además, no hay claridad acerca de la eficacia del proceso de biolixiviación en la disolución de calcopirita.

### **3. Objetivos**

El principal objetivo de este trabajo de tesis es obtener un mayor entendimiento de los factores que afectan la eficiencia del proceso de lixiviación de calcopirita, a través de una comparación de la influencia de la acción química del oxígeno en los mecanismos implicados en la lixiviación química y biológica del mineral a 70°C. Para esto se han trazado los siguientes objetivos específicos:

- ◆ Determinar el principal agente oxidante de la calcopirita en la lixiviación promovida por ión ferroso.
- ◆ Identificar mecanismos de disolución en la lixiviación de calcopirita.
- ◆ Dilucidar la acción catalítica del oxígeno sobre la lixiviación de calcopirita.
- ◆ Proponer mecanismos de acción del oxígeno molecular en la lixiviación de calcopirita.
- ◆ Comparar la lixiviación promovida por ión ferroso con la biolixiviación de calcopirita.
- ◆ Proponer una metodología de biolixiviación de calcopirita que mejore la eficiencia de disolución.

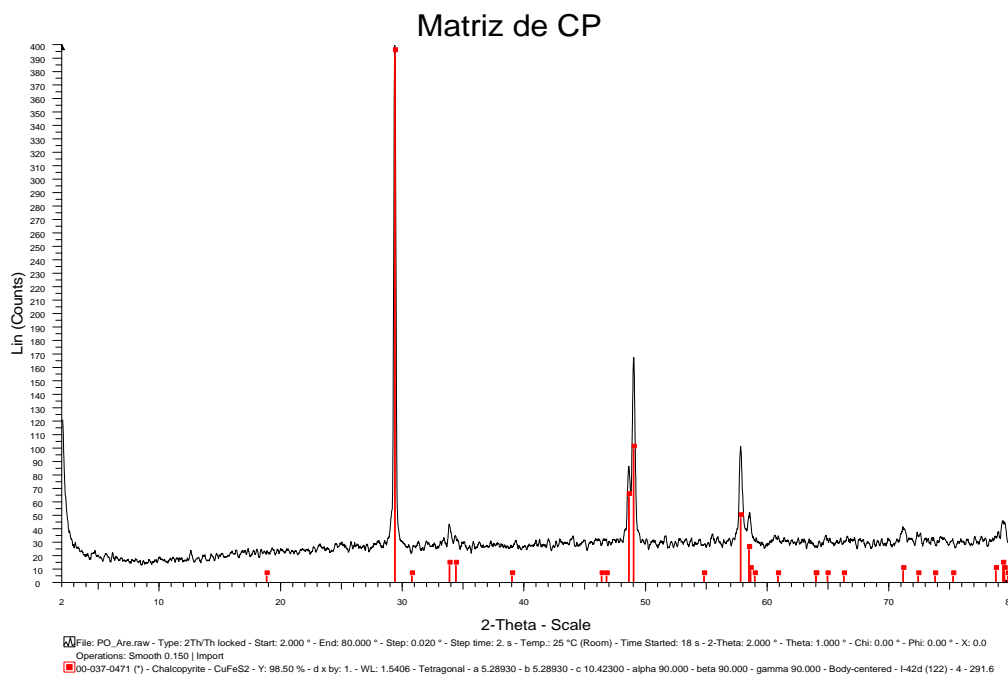
## 4. Metodología

### 4.1. Preparación y caracterización de la muestra de calcopirita

Para los experimentos de lixiviación se usó calcopirita natural, la cual se utilizó en forma de granos, con tamaño entre #80 a #120, equivalente a un diámetro promedio de  $1,52 \cdot 10^{-2}$  [cm]. Se preparó siguiendo los siguientes pasos:

- *Molienda*: la muestra de calcopirita es chancada en un chancador de mandíbula y luego molida en un molino de dos discos.
- *Tamizaje*: la muestra se tamiza y se recupera la fracción retenida entre las mallas #80 - #120.
- *Separación de otros minerales*: mediante un separador magnético se purifica la muestra de calcopirita. La muestra fue pasada cuatro veces, cada vez con distintos amperajes, 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3. Con 15 grados de inclinación (+) retiene la parte de interés.
- *Purificación*: mediante observación bajo microscopio se separan granos contaminantes de la muestra de calcopirita molida.

La caracterización de la muestra obtenida se hizo mediante difracción de rayos X (DRX) obteniéndose el difractograma de la Figura 4.1.



**Figura 4.1** Difractograma de la muestra purificada de calcopirita.

Sólo se identificó calcopirita en la matriz a utilizar, por lo que se deduce una composición de 99% de pureza. Otros compuestos están presentes a nivel de trazas no detectables.

## **4.2. Preparación del medio lixivante**

Se utilizó medio Norris como matriz de la solución lixivante, con composición  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,4 g/lit;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,5 g/lit;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,2 g/lit; pH 1,5; que se utiliza como medio de cultivo de arqueas termófilas que se desarrollan a 70°C y pH 1,5 en biolixiviación de calcopirita. El medio se preparó disolviendo las sales en agua destilada y ajustando pH por goteo de ácido sulfúrico concentrado.

Como fuente de hierro en estado reducido se utilizó sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), y se preparó en solución al 33% disolviendo 16,5 [g] de la sal en medio Norris hasta 50 [ml] de aforo.

La solución lixivante se preparó por adición de medio Norris y sulfato ferroso al 33% de acuerdo a la concentración de ión ferroso inicial requerida.

## **4.3. Metodología experimental**

Se realizaron cuatro series experimentales con distintas condiciones iniciales respecto a la composición de oxígeno en el ambiente bajo el que se llevan a cabo los experimentos. Dentro de cada serie experimental se varían las condiciones iniciales respecto a la concentración de ión ferroso, usando un blanco experimental de 0 [g/lit]. A continuación se describe la metodología que se aplicó en todos los experimentos realizados.

### *Lixiviación química de calcopirita mediada por ión ferroso inicial en ambiente aireado*

Se prepararon cuatro sistemas experimentales en duplicado como sigue:

- *Exp O2 (0 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita y 100 [ml] de medio Norris.
- *Exp F1 (0,5 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 0,75 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 99,25 [ml] de medio Norris.
- *Exp F2 (1 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer se agregan de 250 [ml] 0,5 [gr] de calcopirita, 1,5 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 98,5 [ml] de medio Norris.
- *Exp F3 (2 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 3 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 97 [ml] de medio Norris.

Se agregaron a esta serie tres experimentos sin calcopirita para estudio de la oxidación de ión ferroso a férrico en solución. Los sistemas experimentales se prepararon en duplicado como sigue:

- *Exp A1 (0,5 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,75 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 99,25 [ml] de medio Norris.
- *Exp A2 (1 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 1,5 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 98,5 [ml] de medio Norris.

- *Exp A3 (2 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 3 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 97 [ml] de medio Norris.

Los matraces se tapan con tapón de algodón y se incuban en Shaker a 70°C con velocidad de agitación de 125 rpm. Periódicamente se toman muestras de 3 [ml] para los siguientes análisis: pH, Eh, Ión ferroso, Fierro total y Cobre total. El protocolo de cada análisis se detalla en el Anexo A. Previamente a la toma de muestra se repone el agua pérdida por evaporación de acuerdo al peso inicial de cada sistema experimental. Posteriormente se reponen los 3 [ml] tomados con 3 [ml] de medio fresco (medio Norris pH 1,5).

#### Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente anaeróbico

En esta serie experimental no se realizó un blanco experimental de 0 g/l de Fe(II) por considerarse despreciable. Se prepararon tres sistemas experimentales en duplicado como sigue:

- *Exp N1 (0,5 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 0,75 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 99,25 [ml] de medio Norris.
- *Exp N2 (1 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 1,5 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 98,5 [ml] de medio Norris.
- *Exp N3 (2 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 3 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 97 [ml] de medio Norris.

Cada matraz se tapa con septa de goma y luego se burbujea nitrógeno por 20 minutos. Se sella la septa con teflón. Los matraces se incuban en Shaker a 70°C con velocidad de 125 rpm. Periódicamente, usando una jeringa, se toman muestras de 3 [ml] para los siguientes análisis: pH, Eh, Ión ferroso, Fierro total y Cobre total. El protocolo de cada análisis se detalla en el Anexo A. Posteriormente se reponen los 3 [ml] tomados con 3 [ml] de medio fresco (medio Norris pH 1,5). Se vuelve a burbujear nitrógeno luego de un tiempo de incubación para mantener presión y eliminar posible contaminación con oxígeno.

#### Lixiviación química en ambiente enriquecido en oxígeno

Se prepararon dos sistemas experimentales en duplicado como sigue:

- *Exp O2-100 (0 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita y 100 [ml] de medio Norris.
- *Exp F2-100 (1 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 1,5 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 98,5 [ml] de medio Norris pH 1,5.

Cada matraz se tapa con septa de goma y luego se burbujea oxígeno ultra puro por 20 minutos. Se sella la septa con teflón. Los matraces se incuban en Shaker a 70°C con velocidad de 125 rpm. Periódicamente, usando una jeringa, se toman muestras de 3 [ml] para los siguientes análisis: pH, Eh, Ión ferroso, Fierro total y Cobre total, el protocolo de cada análisis se detalla en el Anexo A.

Posteriormente se reponen los 3 [ml] tomados con 3 [ml] de medio fresco (medio Norris pH 1,5) y se burbujea oxígeno ultra puro por 3 minutos para reponer el oxígeno consumido y mantener la presión del gas.

#### Lixiviación química a pH 1 en ambiente enriquecido en oxígeno

En esta serie experimental se utilizó medio Norris ajustado a pH 1. Se prepararon cuatro sistemas experimentales en duplicado como sigue:

- *Exp O2-pH1 (0 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita y 100 [ml] de medio Norris pH 1.
- *Exp F1-pH1 (0,5 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 0,75 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 99,25 [ml] de medio Norris pH 1.
- *Exp F2-pH1 (1 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 1,5 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 98,5 [ml] de medio Norris pH 1.
- *Exp F3-pH1 (2 g/lit de Fe(II) inicial):* en un matraz Erlenmeyer de 250 [ml] se agregan 0,5 [gr] de calcopirita, 3 [ml] de sulfato ferroso al 33% y 97 [ml] de medio Norris pH 1.

Cada matraz se tapa con septa de goma y luego se burbujea oxígeno ultra puro por 20 minutos. Se sella la septa con teflón. Los matraces se incuban en Shaker a 70°C con velocidad de 125 rpm. Periódicamente, usando una jeringa, se toman muestras de 3 [ml] para los siguientes análisis: pH, Eh, Ión ferroso, Hierro total y Cobre total. El protocolo de cada análisis se detalla en el Anexo A. Posteriormente se reponen los 3 [ml] tomados con 3 [ml] de medio fresco (medio Norris pH 1) y se burbujea oxígeno ultra puro por 3 minutos para reponer el oxígeno consumido y mantener la presión del gas.

Las mediciones se realizaron con los siguientes instrumentos o equipos:

- Medidor de pH Corning pH meter 540 con ajuste de temperatura automático.
- Medidor de Eh HANNA Instruments pH 211 microprocessor pH meter, con función pH/ORP y ajuste de temperatura automático.
- Espectrofotómetro de Absorción atómica 1100B Perkin-Elmer.
- Espectrofotómetro UV-visible HP modelo Agilent 8453.



#### 4.4. Tratamiento y análisis de datos

Los puntos tomados para las mediciones de cobre y hierro se ajustaron a concentración real mediante las fórmulas expresadas en las siguientes ecuaciones:

$$[Cu^{+2}]_{(t+1)}^{real} = [Cu^{+2}]_{(t+1)}^{medido} + \frac{[Cu^{+2}]_{(t)}^{real} * V_{muestra}}{V_{total}} \quad (Ec. 4.1)$$

$$[Fe^{+2}]_{(t+1)}^{real} = [Fe^{+2}]_{(t+1)}^{medido} + \frac{[Fe^{+2}]_{(t)}^{real} * V_{muestra}}{V_{total}} \quad (Ec. 4.2)$$

$$[Fe^{total}]_{(t+1)}^{real} = [Fe^{total}]_{(t+1)}^{medido} + \frac{[Fe^{total}]_{(t)}^{real} * V_{muestra}}{V_{total}} \quad (Ec. 4.3)$$

La medición de ión ferroso y hierro total por colorimetría sólo se usó para llevar un seguimiento de la lixiviación durante el tiempo de incubación. Para resultados y análisis se optó por usar la medición de hierro total por absorción atómica, deduciendo las concentraciones de ión ferroso y férrico a partir de la ecuación de Nernst asociada al par Fe(III)/Fe(II) (Ec. 1.12), de acuerdo al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = \exp \left[ \left( -E_{Fe^{+3}/Fe^{+2}}^o + \frac{E^{medido}}{1000} \right) * \left( \frac{F}{R * T^{medido}} \right) \right] \quad (Ec. 4.4)$$

$$[Fe^{total}]^{real} = [Fe^{+3}] + [Fe^{+2}] \quad (Ec. 4.5)$$

El potencial electroquímico se mide en mili-volts versus electrodo Ag/AgCl con potencial estándar de 0,2 [V vs EEH], por lo que el potencial estándar de la reducción de ión férrico usado en la Ecuación 4.4 toma el valor de 0,471 [V vs Ag/AgCl]. Los valores de las constantes son para la constante de Faraday  $F=96500$  [F], y para la constante universal de los gases  $R=8,314$  [J/mol.K], y la temperatura  $T$  en grados Kelvin.

Las tablas de datos para todos los experimentos se encuentran en el Anexo G. Los datos de los experimentos en duplicado obtenidos se tomaron como un punto experimental correspondiente al promedio geométrico. Estos valores se usaron para la confección de las gráficas cinéticas de las distintas variables medidas, como también para el análisis posterior.

Para el cálculo teórico del porcentaje de recuperación de cobre a partir de la calcopirita inicial se considera la relación dada en la Ecuación 4.6.

$$\%Cu \text{ recuperado} = \frac{[Cu^{+2}]_{final} * V_{total}}{Masa \ Cu_{total}} * 100 \quad (Ec. 4.6)$$

Donde la masa de cobre total corresponde a la masa de cobre en la calcopirita inicial, la cual resulta ser teóricamente el 34,6% de la masa total del mineral.

El análisis de la cinética de extracción de cobre, que se usó como índice de conversión de la reacción de disolución de calcopirita, se hizo a través de la teoría de Núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante en reacciones sólido-gas, el que se puede extender al caso estudiado, donde la reacción es entre iones disueltos y sólido. El modelo basado en la teoría de núcleo sin reaccionar predice la conversión del sólido en función del tiempo, dependiendo de la etapa controlante de la velocidad [Levenspiel, 2000]. Los datos de conversión se testearon según los modelos de control por difusión en la ceniza y control por reacción química.

- Difusión en la ceniza como etapa controlante

Corresponde a la etapa de penetración y difusión del reactante a través de la ceniza hasta la superficie reactiva del sólido. Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad (Ec. 4.7)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{Ag}} \quad (Ec. 4.8)$$

- Reacción química como etapa controlante

Corresponde a la etapa de reacción entre el reactante y el sólido en la superficie reactiva. Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (Ec. 4.9)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \quad (Ec. 4.10)$$

- Modelo Mixto

Corresponde a casos en que hay más de una etapa controlante. Se modela mediante la siguiente ecuación:

$$t = y * \tau_1 * \left(1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)\right) + (1 - y) * \tau_2 * \left(1 - (1 - x)^{1/3}\right) \quad (\text{Ec. 4.11})$$

Donde,

$\tau$ : tiempo de conversión total del sólido, días.

$x$ : conversión, disolución de cobre.

$R$ : radio inicial de partícula, cm.

$\rho_B$ : densidad de partícula,  $\text{mg/cm}^3$ .

$b$ : coeficiente estequiométrico de la fase sólida.

$C_{Ag}$ : concentración del reactivo en la fase líquida,  $\text{mg/lit}$ .

$D_e$ : coeficiente de difusión efectivo.

$ks$ : coeficiente cinético de reacción,  $\text{lit/cm}^2_{\text{días}}$ .

$\tau_1$ :  $\tau$  de difusión en la ceniza, días.

$\tau_2$ :  $\tau$  de reacción química, días.

El modelo supone una concentración de reactivo constante en el fluido ( $C_{Ag}$ ), sin embargo esto no necesariamente ocurre así, por lo que se para reactivo variable se debe usar la ecuación diferencial del modelo e integrar considerando la concentración de reactivo dependiente del tiempo, quedando las Ecuación 4.7 como la 4.12; y la Ecuación 4.9 como la 4.13.

- Difusión en la ceniza como etapa controlante con reactivo variable

$$\frac{\int_0^t C_{Ag}(t)dt}{1/K} = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x) \quad \text{con} \quad 1/K = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

- Reacción química como etapa controlante con reactivo variable

$$\frac{\int_0^t C_{Ag}(t) dt}{1/K'} = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad \text{con} \quad 1/K' = \frac{\rho_B R}{bk_s} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

$C_{Ag}(t)$  se conoce experimentalmente, y la integral se puede resolver de modo gráfico. Se aplicó el método del trapecio para integrar la expresión.

Los puntos experimentales se trabajaron usando el software Excel (Office 2007®). Para identificación de la etapa controlante se graficó:

- $1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$  vs tiempo
- $1-(1-x)^{1/3}$  vs tiempo
- $1-3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$  vs  $\int C_{FeIII}(t) dt$  (reactivo variable)
- $1-(1-x)^{1/3}$  vs  $\int C_{FeIII}(t) dt$  (reactivo variable)

La etapa controlante resultante es aquella con un mejor ajuste a la curva de tendencia lineal, cuya pendiente se conoce a través de regresión lineal de los datos.

#### **4.4. Tratamiento y análisis del mineral residual**

El mineral residual de cada condición experimental se recuperó del sistema a través de filtración con bomba de vacío, usando microfiltro 0,22 $\mu$ m Milipore® que retiene la calcopirita que no ha reaccionado y los sólidos precipitados. Los sólidos se lavaron con medio Norris fresco, usándolo también para recuperar por arrastre sólidos pegados a la pared del matraz. Los filtros con el sólido retenido se traspasaron a placas petri las que se dejaron en Estufa de secado a 30°C.

El análisis de la composición de los minerales residuales se hizo mediante difracción de rayos X (DRX). Las muestras de sólido se recuperaron del microfiltro y se molieron con mortero para luego depositarlas en el portamuestras. El equipo para la medición fue el Difractómetro D5000 Siemens® asociado al software Diffacplus Evaluation® para la generación de los difractogramas. Para la identificación de patrones se utilizó el software Eva versión 11.0.0.3 © Socabim.

Debido a la poca cantidad de muestra, así como por el poco tiempo de lixiviación se obtuvieron señales en general pequeñas, y no es posible cuantificar. Para cada condición experimental se clasificó en “Detectado” si la señal es clara, y “No se puede descartar” si la señal aparece a nivel de ruido.

## 5. Resultados y Discusión

El desarrollo experimental de este trabajo de tesis se ha enfocado en la lixiviación química de calcopirita a 70°C bajo condiciones variables de ión ferroso inicial y presión parcial de oxígeno con el fin de estudiar el efecto que estos tienen sobre la eficiencia en la recuperación de cobre desde el mineral, tratando de dilucidar si hay una acción conjunta y/o una acción catalítica. También se busca esclarecer las razones químicas por las que la biolixiviación de calcopirita ha resultado tener tasas de extracción menores, para lo cual se trabajó con medio Norris a pH 1,5 el cual es usado para *Sulfolobus metallicus*. Los resultados se detallan a continuación, donde cada punto experimental corresponde al promedio aritmético de los duplicados de cada condición, los datos de cada duplicado se pueden ver en el Anexo G.

### 5.1. Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente aireado

*Objetivo:* Establecer el efecto que tiene en la disolución de calcopirita el ión ferroso presente en la solución lixivante bajo atmósfera aireada, determinando el rol del oxígeno en las reacciones del sistema.

Se llevaron a cabo experimentos en lixiviación de calcopirita con distintas concentraciones iniciales de ión ferroso en presencia de aire a 70°C, usando como experimento blanco un duplicado sin fierro inicial, en donde la lixiviación será mediante oxidación por oxígeno disuelto. Se prepararon cuatro sistemas experimentales como se resume en la Tabla 5.1. Se agregaron experimentos sin calcopirita para el estudio de oxidación de ión ferroso mediante aire, los que se prepararon según la Tabla 5.2.

**Tabla 5.1** Sistemas experimentales para lixiviación aireada mediada por ión ferroso a 70°C

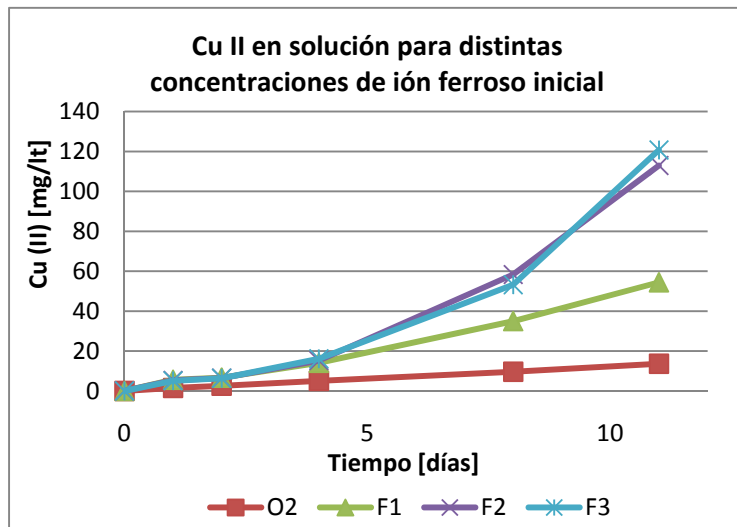
Experimento	Calcopirita [gr]	Medio Norris [ml]	Sulfato ferroso 33% [ml]	pH	Ambiente
O2: 0 g/l Fe(II)	0,5	100	0	1,5	Aire
F1: 0,5 g/l Fe(II)	0,5	99,25	0,75	1,5	Aire
F2: 1 g/l Fe(II)	0,5	98,5	1,5	1,5	Aire
F3: 2 g/l Fe (II)	0,5	97	3	1,5	Aire

**Tabla 5.2** Sistemas experimentales para oxidación de ión ferroso en solución a 70°C

Experimento	Calcopirita [gr]	Medio Norris [ml]	Sulfato ferroso 33% [ml]	pH	Ambiente
F1: 0,5 g/l Fe(II)	0	99,25	0,75	1,5	Aire
F2: 1 g/l Fe(II)	0	98,5	1,5	1,5	Aire
F3: 2 g/l Fe (II)	0	97	3	1,5	Aire

### 5.1.1. Cinética experimental

La extracción de cobre para las distintas concentraciones de ión ferroso inicial bajo ambiente aireado se observa en la Figura 5.1. Como se aprecia en la gráfica, la presencia de ión ferroso en la solución lixiviante inicial tiene un efecto positivo sobre la disolución de calcopirita, alcanzándose mayores tasas de extracción por sobre las que se obtienen en una lixiviación en condiciones aireadas sin fierro inicial. En la Tabla 5.3 se resumen los porcentajes de extracción teóricos a los once días de lixiviación para las diferentes condiciones iniciales. Los resultados experimentales muestran que el porcentaje de extracción de cobre aumenta de forma apreciable para la condición experimental F2 (1 g/l de Fe(II) inicial) en comparación a F1 (0,5 g/l de Fe(II) inicial), sin embargo los experimentos F3 (2 g/l de Fe(II) inicial) no muestran un aumento significativo sobre los experimentos F2, lo que se observa a lo largo de todo el periodo de lixiviación.



**Figura 5.1:** Recuperación de cobre desde calcopirita bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

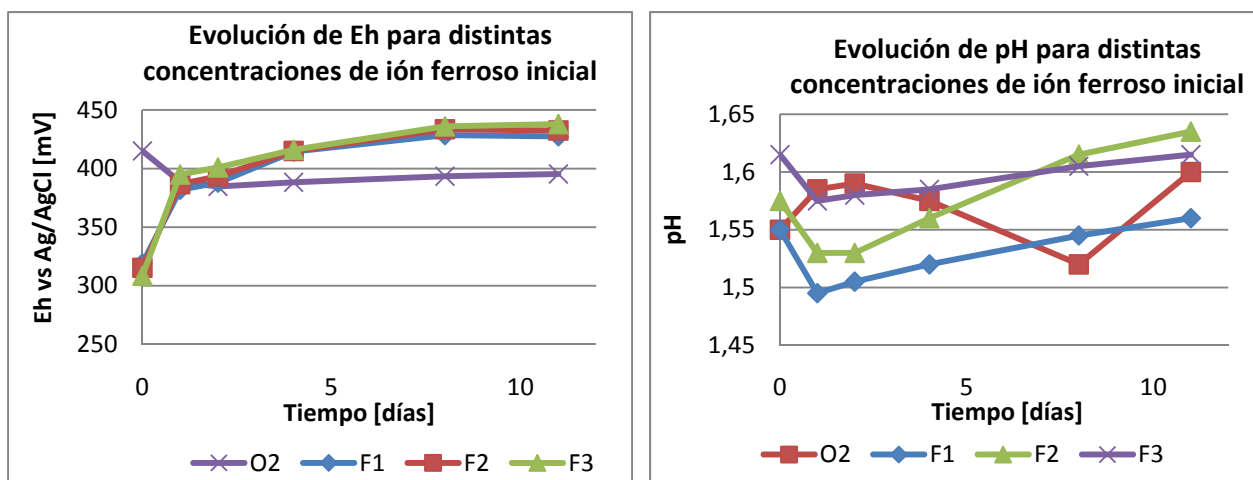
**Tabla 5.3** Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ión ferroso inicial en presencia de aire a 70°C.

Experimento	Cu recuperado [gr]	Porcentaje de recuperación %
O2	0,0014	0,8
F1	0,0054	3,1
F2	0,0113	6,5
F3	0,0121	7,0

La cinética de lixiviación encontrada para las distintas condiciones iniciales de ión ferroso, se ajustan a un crecimiento cuadrático en el tiempo, es decir, la velocidad de disolución del mineral aumenta en magnitud a medida que la reacción ocurre. Este aumento es similar los primeros días de lixiviación, pero luego se marca una clara diferencia entre aquellos experimentos con menor concentración de ión ferroso inicial (O2 y F1), los cuales presentan menores tasas de extracción de cobre, siendo la oxidación por oxígeno disuelto (O2) el blanco experimental, mientras que los experimentos con concentraciones mayores del ión (F2 y F3) alcanzan mejores tasas de disolución, en donde no se observa diferencia significativa entre el crecimiento de las curvas cinéticas de cobre respectivas a estos casos.

Las curvas de Eh y pH para estos experimentos se observan en la Figura 5.2. Notoriamente, el potencial electroquímico que se establece en el tiempo tiende a un valor constante para todos los casos con ión ferroso inicial, tomando valores ligeramente mayores a mayor concentración de fierro en solución, siendo el valor promedio experimental 430 [mV vs Ag/AgCl] aproximadamente. Las curvas de pH correspondientes muestran una disminución el primer día, para luego aumentar en el tiempo. La curva creciente de pH a partir del segundo día revela que el consumo de protones por oxidación de ión ferroso a férrico y por oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto es mayor a la generación que pueda haber por precipitados y/o por formación de ácido sulfúrico. Por otro lado, se ve que las curvas de pH para F1 y F3 son prácticamente paralelas, mientras que la curva para F2 presenta una mayor pendiente, revelando un mayor consumo de protones en esta condición experimental.

En cuanto a la curva de potencial que se obtuvo para los experimentos sin fierro inicial, se observa una disminución el primer día de lixiviación producto de la disolución de calcopirita que conlleva aparición de ión ferroso en solución. Posteriormente trazas de ión ferroso son oxidadas por oxígeno disuelto con consecuencia de un leve aumento en el potencial. La evolución de pH respectiva, muestra consumo y generación de protones lo que viene dado por la oxidación de calcopirita por oxígeno directo y posterior generación de ácido sulfúrico.

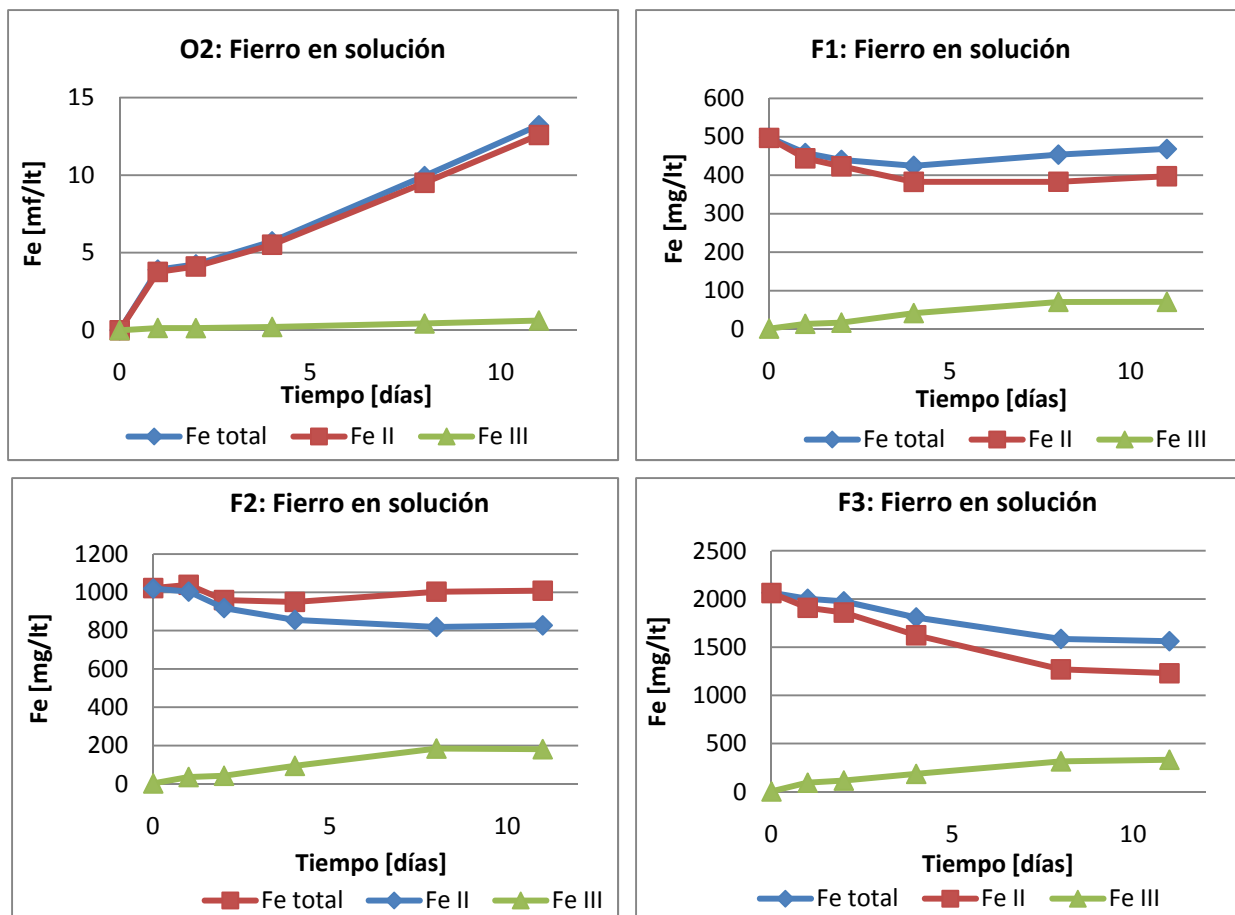


**Figura 5.2** Evolución de Eh y pH bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

La variación de hierro en solución está descrita en las gráficas de la Figura 5.3. Aquí se puede ver que en todos los casos que se parte con ión ferroso en solución hay precipitación de hierro, que por el rango de pH en el cual se llevaron a cabo los experimentos, han de corresponder a precipitados de Fe(III) en forma de jarositas [Paipa Carolina, 2004], debido a lo cual no se observó aumento en el hierro total por disolución de calcopirita, aunque se puede ver ligeros aumentos. La concentración de hierro total, así como de sus iones, tienden a un valor constante, demostrando que se establece un equilibrio dinámico en el sistema.

La variación de los iones ferroso y férrico se han deducido a partir de la ecuación de Nernts, la medición de Eh y la de hierro total, como se describe en las Ecuaciones 4.4 y 4.5, demostrándose que la cinética de oxidación de ferroso a férrico sigue la misma evolución en todos los casos, aumenta hasta un valor determinado para el cual la razón Fe(III)/Fe(II) tiende a ser constante.

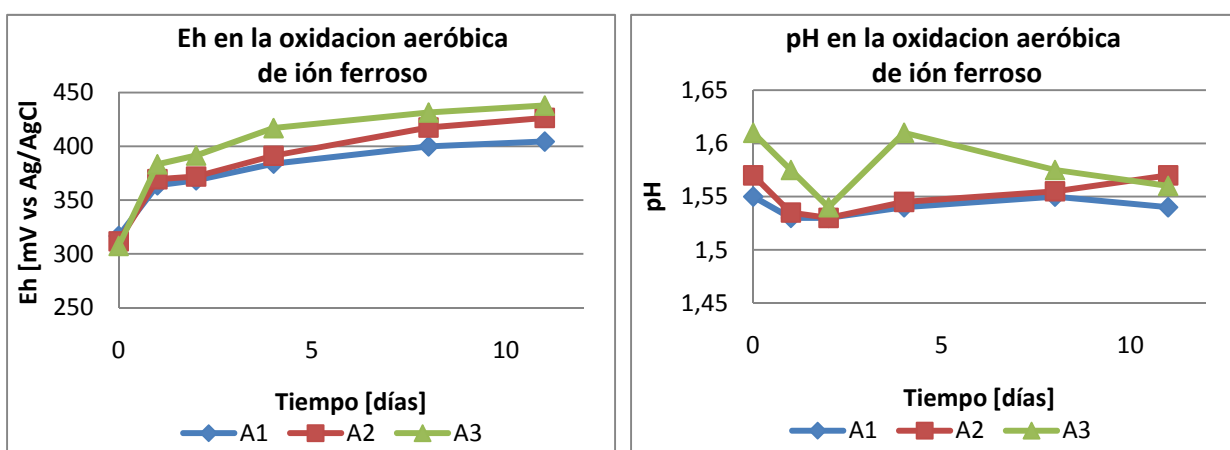
Las curvas de hierro para los experimentos sin hierro inicial concuerdan con lo ya dicho respecto al potencial electroquímico, y también muestran un aumento de hierro consecuente con el aumento de cobre para la misma condición experimental, confirmándose que la disolución de calcopirita mediante el mecanismo de oxidación directa genera ión cúprico e ión ferroso estequiométricamente.



**Figura 5.3** Cinética de hierro en solución lixivante bajo condiciones aireadas a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.



Para los experimentos de oxidación aeróbica de ión ferroso (en ausencia de calcopirita) resultó una evolución de potencial electroquímico y pH como se muestra en la Figura 5.4. Se puede ver que los potenciales aumentan al igual que los experimentos con calcopirita, aunque se aprecian diferencia. Las curvas están separadas, siendo superior el potencial a mayores concentraciones de ión ferroso inicial, además se observa que las curvas se mantienen crecientes, no tendiendo hacia un valor constante como en la lixiviación de calcopirita, pero el crecimiento es más lento alcanzándose potenciales menores que en la presencia del mineral. En cuanto al pH, muestra un comportamiento parecido al disminuir bruscamente y luego aumentar con menor pendiente, pero en este caso, la generación puede estar dada sólo por precipitación de jarositas y por oxidación de ión ferroso mediante oxígeno.



**Figura 5.4** Evolución de Eh y pH en la oxidación aeróbica de ión ferroso para distintas concentraciones iniciales del ión a 70°C y pH 1,5. A1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; A2: 1 g/l de Fe(II) inicial; A3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

El aumento en el potencial electroquímico revela aparición de ion férrico en el sistema. En la Figura 5.5 se muestran la variación de fierro en solución para cada caso experimental. En todas las condiciones se puede ver que hay precipitación de fierro, y la aparición de ión férrico es creciente sin tender a un valor constante. Al comparar con la variación de fierro en los sistemas con calcopirita, se observa que hay ligeramente mayor precipitación de fierro y las concentraciones de ión férrico alcanzadas son menores de modo significativo en este caso. Puesto que en esta condición no hay consumo de ión férrico por reducción ni generación de ión ferroso por disolución y las concentraciones de ión ferroso resultan algo mayores, resulta que la velocidad de oxidación de ión ferroso en solución es considerablemente menor respecto a la que se tiene si existe mineral en el sistema.

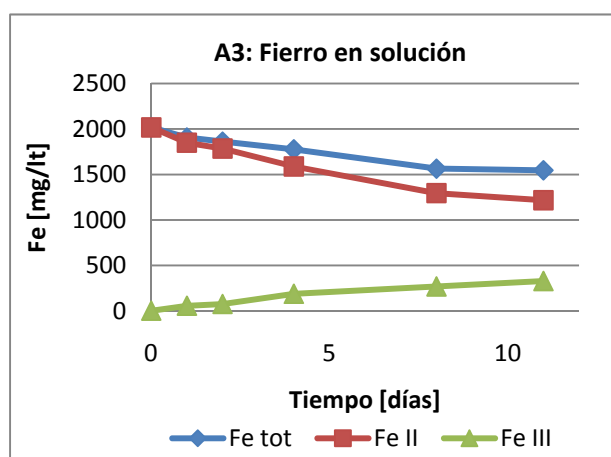
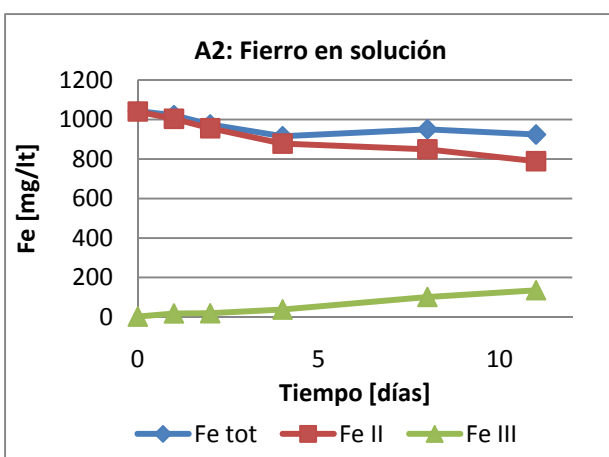
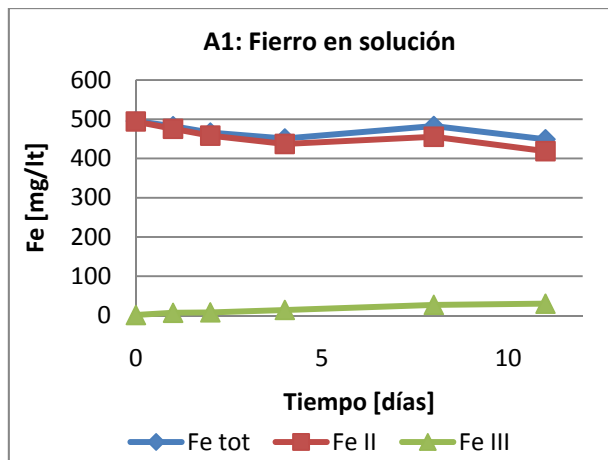
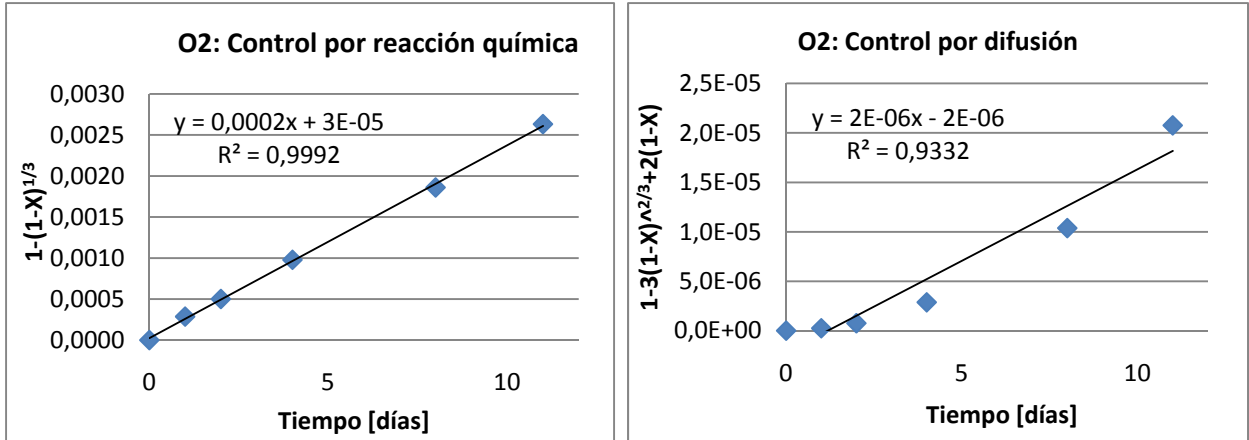


Figura 5.5 Cinética de fierro en solución en la oxidación aireada de ión ferroso a 70°C. A1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; A2: 1 g/l de Fe(II) inicial; A3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

### 5.1.2. Modelo Núcleo sin reaccionar

Los datos experimentales obtenidos se analizaron mediante el modelo de Núcleo sin reaccionar con el fin de obtener información sobre el modelo cinético de lixiviación al que se ajustan los sistemas estudiados. Se ha utilizado la extracción de cobre como índice de conversión de la reacción de lixiviación usando los experimentos O2 como caso base. Es decir, se ha restado la conversión de este caso a la de los experimentos con ión ferroso inicial. Los datos experimentales se analizaron a través de control por difusión en la ceniza y control por reacción química según la metodología descrita en la sección 4.4.

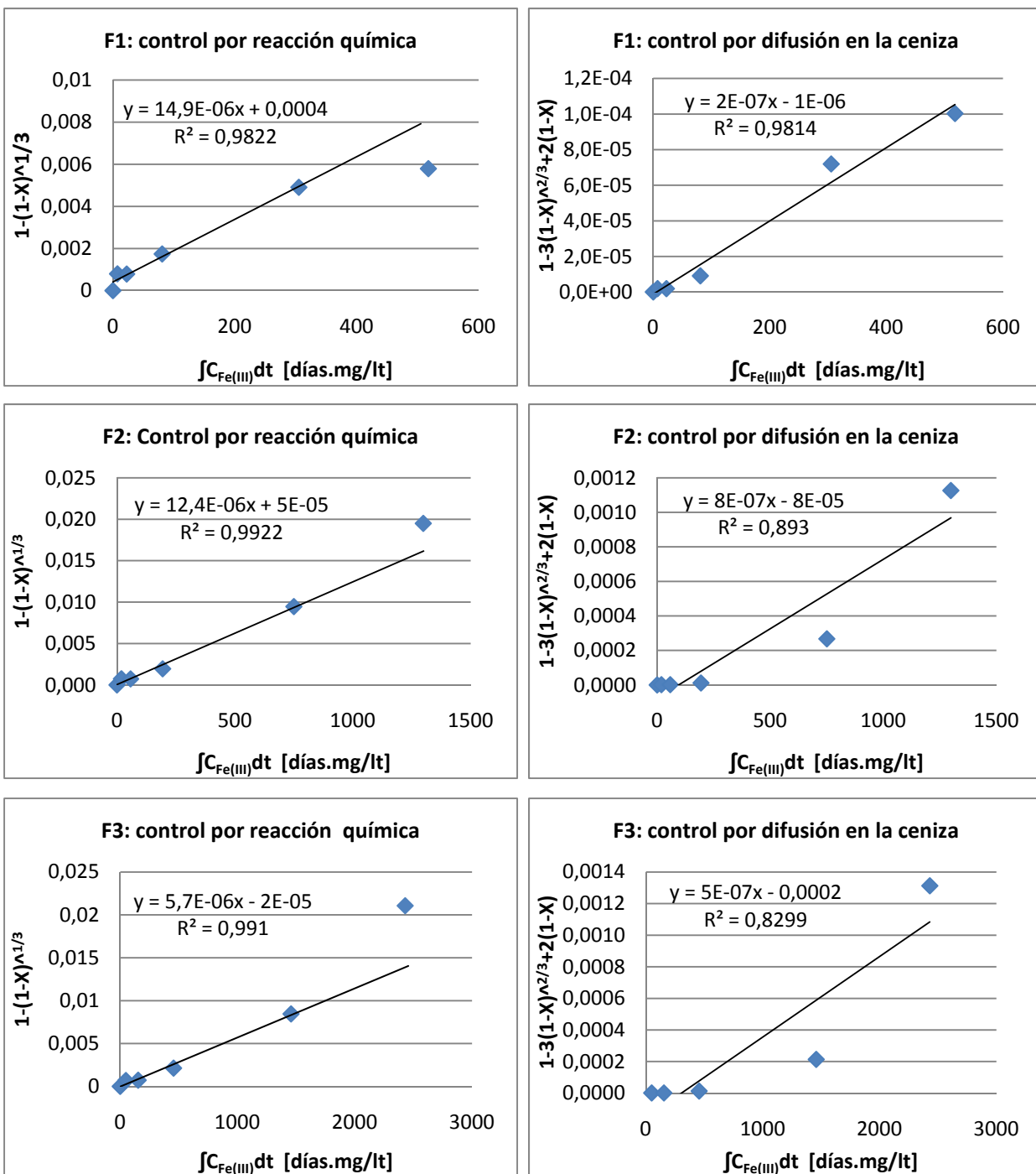
La aplicación de ambos modelos para los datos de lixiviación por oxígeno disuelto (Exp. O2) muestran que la etapa controlante es la reacción química, determinándose un  $\tau$  igual a 5000 días según el gráfico que se muestra en la Figura 5.6, donde la pendiente corresponde a  $1/\tau$ .



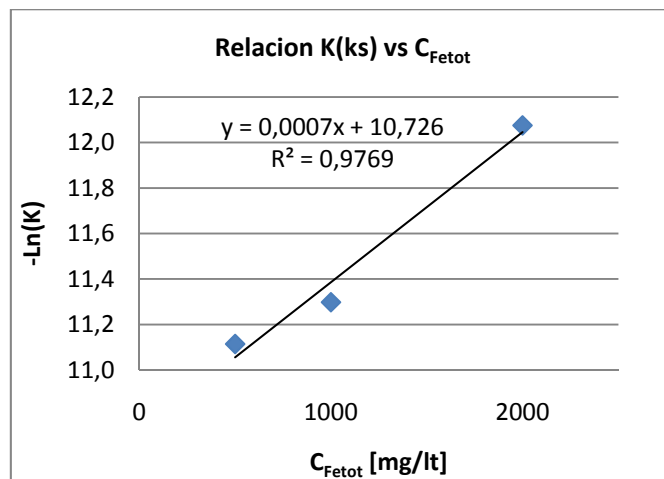
**Figura 5.6** Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto (blanco experimental) a 70°C.

El modelo al que la cinética de lixiviación ajustó con mayor precisión para los diferentes casos de ión ferroso inicial se muestra en la Figura 5.7. El modelo de núcleo sin reaccionar en estos casos se aplica para reactivo variable puesto que la concentración de ión férrico cambia en el tiempo. El modelo que mejor predice la cinética resultó ser el de reacción química como etapa controlante, como se ve en las gráficas, donde la pendiente corresponde a la constante K, la cual es proporcional a la constante cinética de reacción  $k_s$ . Para el ajuste no se consideró el último punto por no seguir la tendencia, lo que se puede deber a errores de medición. Esto queda en evidencia por la gran diferencia en la última medición de cobre entre duplicados (Tabla G.1).

En la Figura 5.8 se muestra la relación lineal encontrada para la constante K, determinada a partir de las linealizaciones del modelo de núcleo sin reaccionar (Figura 5.7), con la concentración de hierro total en solución. Si bien, el hierro total disminuye por precipitados, se respeta el orden de magnitud y se ha graficado respecto a la concentración inicial del ión.



**Figura 5.7** Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente aireado a 70°C. F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.



**Figura 5.8** Relación lineal entre la constante cinética y la concentración de hierro total en solución para la lixiviación férrica de calcopirita a 70°C.

### 5.1.3. Análisis mineral residual. DRX

En la Tabla 5.4 se resumen las especies detectadas en el mineral lixiviado bajo las distintas condiciones estudiadas. Debido a los bajos porcentajes de extracción no ha sido posible cuantificar dichas especies, sino sólo detectar su presencia. Los diagramas resultantes de la difracción para el mineral residual de cada condición experimental se encuentran en el Anexo C.

Principalmente se detectó potasio-jarosita, azufre (elemental y en formación) y calcosina  $\text{Cu}_2\text{S}$ . En los experimentos F2 (1 g/l de Fe(II) inicial) sin embargo, el mineral residual se mostró limpio, deduciéndose que para esta condición sólo hubo presencia de trazas no detectables.

En el Anexo C se puede ver los diagramas de difracción para los experimentos que se llevaron a cabo sin calcopirita, en donde se confirma que la especie de jarosita que se forma preferentemente es potasio jarosita en el medio usado, además se puede ver que para las concentraciones más bajas de hierro en solución, la morfología de estas es amorfa mientras que para concentraciones del orden de los 2 [g/lit] se define la morfología propia correspondiente.

**Tabla 5.4** Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo aire a 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

Compuesto	O2	F1	F2	F3
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> ), Tetragonal	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz
Jarosita, syn (KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ), Rombo.H.axes	-	<b>Detectado</b>	-	<b>Detectado</b>
Jarosita (K <sub>2</sub> O·3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4SO <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	-	<b>Detectado</b>	-	
Covelina, syn (CuS), Hexagonal	-	No se puede descartar	-	-
Sulfuro de cobre (Cu <sub>2</sub> S), Hexagonal	No se puede descartar	<b>Detectado</b>	-	<b>Detectado</b>
Azufre, syn (S <sub>6</sub> ), Rombo.H.axes	-	<b>Detectado</b>	-	-
Azufre, syn (alpha-S), Ortorrómico	<b>Detectado</b>	-	-	<b>Detectado</b>
Oxido de cobre (CuO), Cúbico	No se puede descartar	<b>Detectado</b>	-	-
Villamaninita, syn (CuS <sub>2</sub> ), Cúbico	-	-	-	<b>Detectado</b>
Sulfito de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), hexagonal	<b>Detectado</b>	-	-	-

#### 5.1.4. Discusión

El aumento de cobre en solución (Figura 5.1), variable que establece la conversión de la disolución del mineral, se ve acompañado del aumento de la concentración de ión férrico (Figura 5.3), agente oxidante que convencionalmente se ha usado para lixiviación de calcopirita, lo que sugiere que el mecanismo de reacción por el cual el mineral está siendo lixiviado es oxidación férrica. El crecimiento cuadrático que se encontró para las curvas de cobre daría cuenta del aumento de velocidad de reacción debido a la aparición del agente oxidante, alcanzándose diferencias crecientes respecto al blanco dado por la extracción de cobre mediante oxidación por oxígeno disuelto, lo que indica que es el ión férrico quien ataca finalmente al mineral. De todos modos se debe notar que el último tramo de las curvas respectivas no coincide con el análisis hecho ya que mientras la curva de cobre sigue la tendencia cuadrática, el ión férrico se torna constante. Se esperaría que en los siguientes puntos la curva de cobre cambie su tendencia a una lineal, al igual que como se tuvo en experimentos previos (Figura H.2), donde hay una etapa inicial cuadrática y luego lineal.

El potencial electroquímico alcanzado (~430 [mV]) está dentro del rango de aquellos estudios que muestran que bajos potenciales favorecerían la disolución de calcopirita. Esto es equivalente a una razón Fe(III)/Fe(II) << 1 (0,2 en este caso), siendo la concentración de ión ferroso significativamente mayor en

la solución lixivante. Cabe destacar que el sistema convergió naturalmente a este potencial tras la oxidación de ión ferroso a férrico. El sistema global es un conjunto de reacciones de generación y consumo de los iones de hierro, que luego de un tiempo de respuesta parecen llegar a un equilibrio químico dinámico. Esto no ocurre en los experimentos sin calcopirita, que siempre tienen tendencia creciente, aunque con pendiente baja, puesto que no hay un agente reductor en el medio.

Un bajo potencial favorecería la disolución de calcopirita debido a que conlleva bajas concentraciones de ión férrico, que a pesar de ser un agente oxidante, a altas concentraciones forma precipitados de jarositas que serían la principal causa de pasivación del mineral según Córdoba *et al* [2008], siendo este el motivo por el cual la biolixiviación de calcopirita no presenta una alta eficiencia. La formación de jarositas se ve favorecida por altas temperaturas, razón por la cual incluso a las bajas concentraciones de ión férrico que se establecieron en los sistemas experimentales, se obtuvo una disminución del hierro total acompañado de precipitados visibles de coloración amarilla (jarositas).

A través de los experimentos de oxidación de ión ferroso en solución libre de mineral, ha quedado demostrado que hay oxidación de ión ferroso por oxígeno disuelto en el seno de la solución sin necesidad de interacción con otros componentes, contrario a como se ha sugerido [Vilcáez *et al*, 2009]. También se ha deducido que la velocidad de oxidación de ión ferroso se favorece en la presencia del mineral, lo cual estaría dado por algún tipo de catálisis en la superficie del mineral.

Los resultados obtenidos también pueden explicarse a través del mecanismo de reacción que ha propuesto Hiroyoshi *et al* [2001], en donde se forma calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) como intermediario tras una reducción de calcopirita, siendo el agente reductor el ión ferroso. En este mecanismo el ión cúprico es un catalizador de la reacción por lo que su aparición promovería mayores tasas de disolución del mineral [Hiroyoshi *et al*, 2004], explicándose la cinética cuadrática del cobre en solución encontrada en este trabajo. Al depender de la concentración de ión cúprico, y éste aumentar en solución, se generan velocidades de reacción cada vez mayores. Por otro lado, el ión férrico también está aumentando en solución, y son dos factores los que desencadenan la reacción, promoviendo un crecimiento cuadrático respecto al tiempo. Por esto, una vez que la concentración de ión férrico se torna constante se espera que la aparición de cobre pierda velocidad. La calcosina es un mineral sulfurado más susceptible a lixiviación ya sea por oxidación férrica o por oxígeno disuelto, por cuanto altas concentraciones de ión ferroso, equivalente a bajos potenciales electroquímicos, conllevaría mayores tasas de recuperación de cobre. Además este mecanismo conlleva oxidación de ión ferroso en la superficie del mineral, lo que explicaría la mayor tasa de oxidación del ión respecto a la dada en solución por oxígeno disuelto.

El análisis mediante el modelo de Núcleo sin reaccionar ha mostrado que la etapa controlante de la lixiviación de calcopirita, ya sea en presencia o ausencia de ión ferroso inicial, es la reacción química. El modelo modificado que se aplicó a los experimentos con ión ferroso inicial permite conocer una constante que es proporcional a la constante cinética de reacción. Se esperaría que estas constantes fueran las mismas puesto que se trata de la constante cinética de una misma reacción, y si bien se obtuvieron constantes dentro de un mismo orden de magnitud, se aprecia una tendencia clara, la constante cinética decrece a mayor concentración de hierro. Siendo la relación entre la constante cinética  $k_s$  y la concentración de hierro en solución la que se expone en la Ecuación 5.1; donde  $n$  y  $m$  son constantes.

$$k_s = n * \exp(-m * [Fe]) \quad (Ec. 5.1)$$

Es sabido que el aumento de concentración de iones en solución desfavorece la solubilidad de gases [Millero *et al*, 2002], de lo cual se podría inferir que la correlación encontrada para la constante cinética de la disolución de cobre es inversa a la concentración de fierro en solución debido a que la mayor concentración de los iones implica menor solubilización de oxígeno proveniente del aire, y exista realmente una correlación directa con la concentración de oxígeno disuelto. Este argumento hace más sentido puesto que, en primer lugar, una mayor concentración de fierro debiera favorecer las tasas de disolución del mineral, lo cual queda demostrado al tener mayores porcentajes de recuperación cuando se tiene concentraciones de fierro inicial superiores. Sin embargo también se deja ver que las curvas de extracción de cobre empiezan a converger frente a mayores concentraciones de fierro, comportamiento cinético que es coherente con la función encontrada para  $k_s$ .

El análisis por difracción de rayos X confirma la presencia de jarosita, además de azufre elemental en la superficie del mineral, lo que revela la formación de una capa pasivante. El hecho de que el azufre permanezca como azufre elemental no oxidándose a sulfato era esperable por el aumento observado en la curva de pH (Figura 5.2). Por otro lado, se detectó formación de calcosina, respaldando el mecanismo de reducción de calcopirita a dicho compuesto por acción de ión ferroso.

La condición experimental F2, con 1 [g/l] de ión ferroso inicial, se mostró limpia de sólidos en la superficie, aunque esto no implica que estos no existan ya que pueden estar a nivel no detectable. Además la evolución de pH para este caso (Figura 5.2) revela que se está acumulando azufre elemental en la superficie del mineral. Por otro lado, si bien no se detectó jarositas mediante DRX, la observación visual confirmó su existencia.

## **5.2. Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente anaeróbico**

*Objetivo:* Determinar la eficiencia de la oxidación de ión ferroso en la superficie de calcopirita en anaerobiosis y como esto afecta en la velocidad de disolución del mineral, identificando a la vez diferencias con la lixiviación aeróbica.

Con el fin de estudiar la posible oxidación de ión ferroso a ión férrico en la superficie de calcopirita, mecanismo propuesto por Hiroyoshi *et al* [2001], se realizaron experimentos bajo ambiente anaeróbico. El excluir el oxígeno del sistema permitirá esclarecer su acción en la lixiviación aireada. La serie de experimentos con que se trabajó para el cumplimiento de los objetivos se resume en la Tabla 5.5.

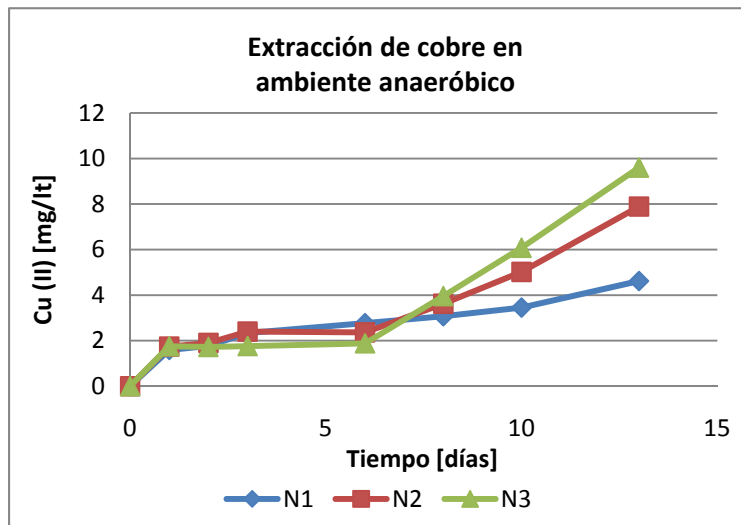


**Tabla 5.5** Sistemas experimentales para lixiviación anaeróbica a 70°C

Experimento	Calcopirita [gr]	Medio Norris [ml]	Sulfato ferroso 33% [ml]	pH	Ambiente
N1: 0,5 g/l Fe(II)	0,5	99,25	0,75	1,5	100% N <sub>2</sub>
N2: 1 g/l Fe(II)	0,5	98,5	1,5	1,5	100% N <sub>2</sub>
N3: 2 g/l Fe(II)	0,5	97	3	1,5	100% N <sub>2</sub>

### 5.2.1. Cinética experimental

Inicialmente se parte con ión ferroso, por lo que no hay un agente oxidante para lixiviar la calcopirita, sin embargo, como se observa en la Figura 5.9, tras un periodo de inducción la presencia de cobre en la solución empieza a aumentar considerablemente.



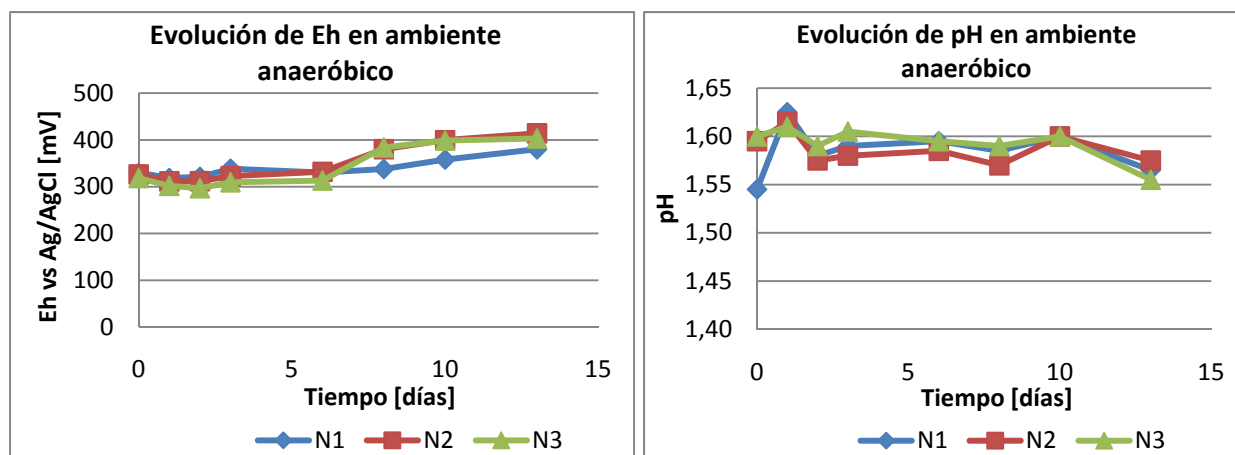
**Figura 5.9** Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

Debe notarse que la aparición de cobre al primer día sería por oxidación mediante oxígeno disuelto remanente en la solución, por lo que no ha de considerarse como parte de la cinética de disolución en ambiente anaeróbico. La recuperación de cobre a los 13 días de lixiviación se resume en la Tabla 5.6 para las distintas condiciones experimentales. En el porcentaje de recuperación calculado está incluida la extracción inicial debido a oxígeno remanente que no corresponde al sistema estudiado, por lo que para análisis posteriores este valor se tomará como blanco.

**Tabla 5.6** Porcentajes de recuperación de cobre bajo atmósfera anaeróbica a 70°C.  
 N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

Experimento	Cu recuperado [gr]	Porcentaje de recuperación %
N1	0,0005	0,26
N2	0,0008	0,46
N3	0,0010	0,55

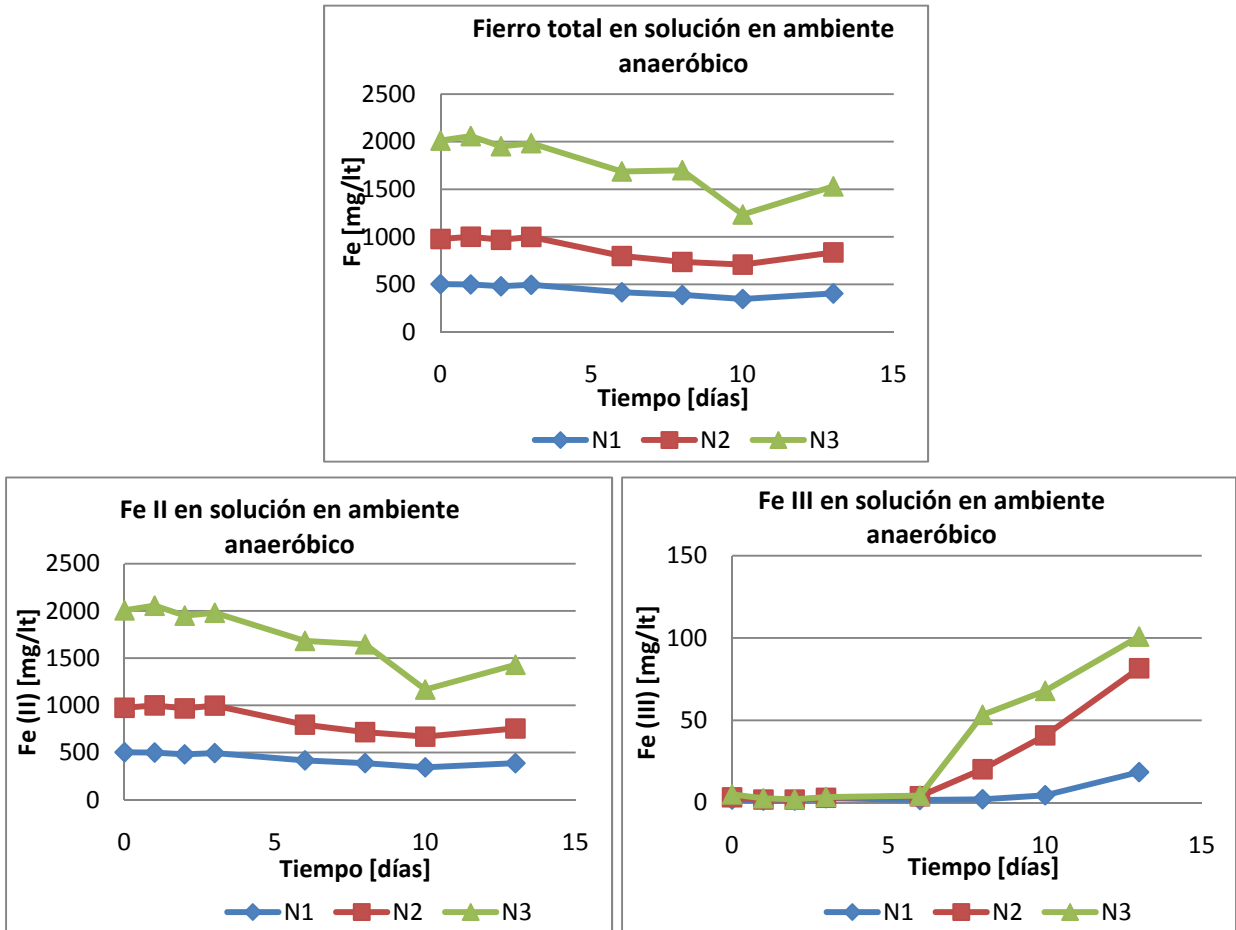
La aparición de cobre está acompañada de un aumento en el potencial electroquímico como se ve en la Figura 5.10, revelando que hay oxidación de ión ferroso a ión férrico. Como se ve, el potencial permanece alrededor de los 300 [mV vs Ag/AgCl] correspondiente a hierro en forma de ión ferroso, para luego subir a 400 [mV vs Ag/AgCl] aproximadamente. Por otro lado, el pH no sufre mayores cambios, y se mantiene alrededor del pH inicial. Las fluctuaciones observadas pueden deberse a un consumo en la etapa inicial por oxidación mediante oxígeno disuelto que provocaría el leve aumento, y la generación, que implica las disminuciones, se trataría de formación de ácido sulfúrico con ión férrico como agente oxidante.



**Figura 5.10:** Evolución de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5.  
 N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

La variación de hierro en solución se ven en las gráficas de la Figura 5.11. De acuerdo al Eh así como el hierro total medido, resulta que el ión férrico crece a partir del mismo punto que lo hace el cobre, por lo que se cierra el sistema, es el ión férrico el agente oxidante. En cuanto al hierro total se nota que hay precipitación, pero luego sufre un aumento, que se explica por la disolución del mineral o redisolución de los precipitados. Las curvas de ión ferroso en solución, tienen la misma forma que las de hierro total y se mantienen muy cercanas, puesto que es una fracción muy baja la que está en la forma oxidada.

Es notorio que a partir del día sexto ocurre una activación de la lixiviación del mineral, que estaría dada por la aparición de ión férrico en solución.

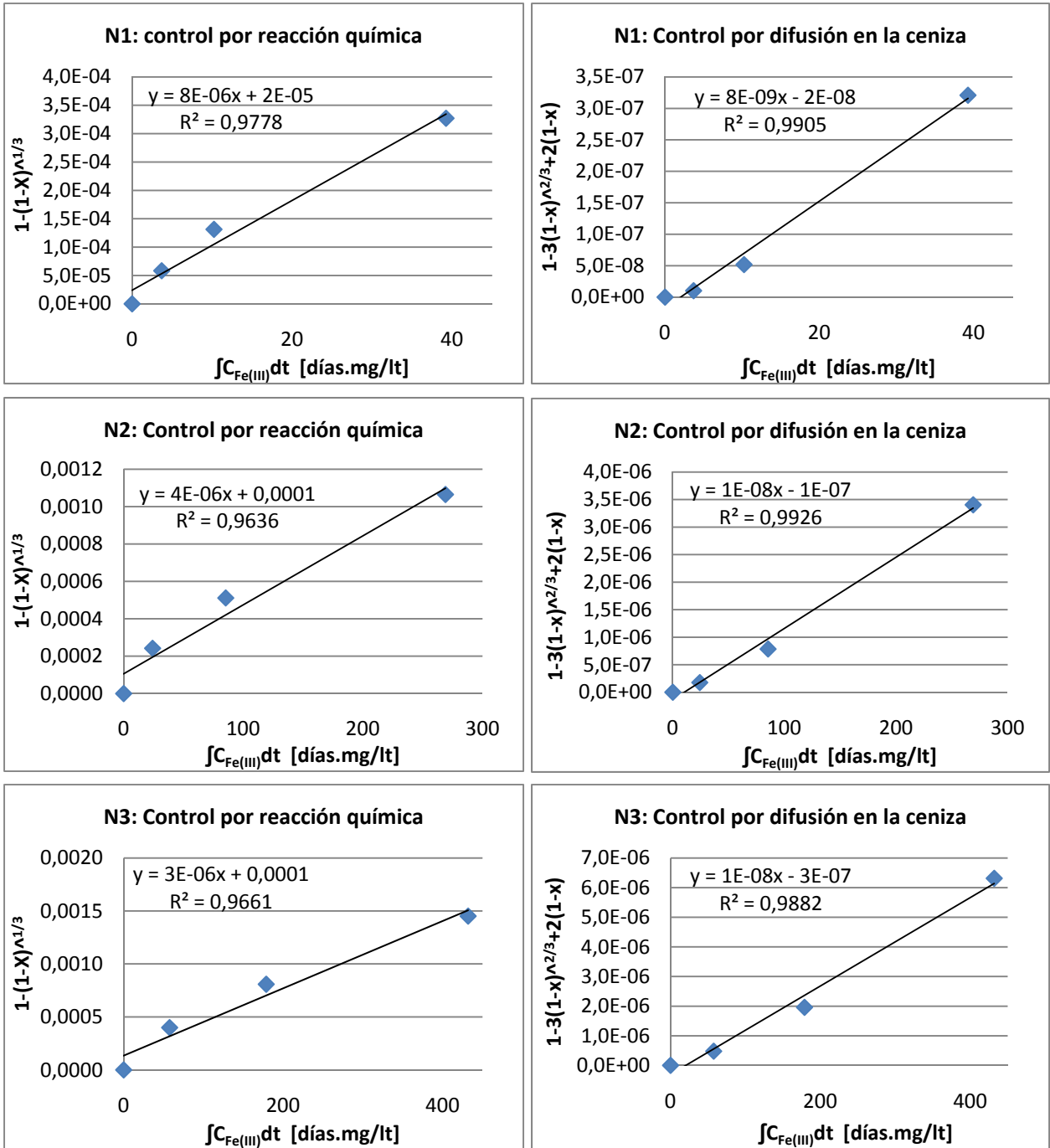


**Figura 5.11** Variación de fierro en solución lixiviante bajo atmósfera anaeróbica a 70°C y pH 1,5. N1: 0,5 g/l de ión ferroso inicial; N2: 1 g/l de ión ferroso inicial; N3: 2 g/l de ión ferroso inicial.

### 5.2.2. Modelo Núcleo sin reaccionar

Los datos obtenidos en las distintas condiciones experimentales se analizaron a través de la teoría de Núcleo sin reaccionar. Nuevamente se aplicó el modelo con reactivo variable como se describe en las Ecuaciones 4.12 y 4.13, además no se consideró los primeros días de incubación restándose los niveles de cobre alcanzados ya que no corresponden a disolución por ión férrico.

Los datos fueron testeados por control difusional y por reacción química, ajustándose en todos los casos al modelo de control por difusión en la ceniza. En la Figura 5.12 se ven las curvas ajustadas, donde la pendiente corresponde a una constante proporcional al coeficiente de difusión.



**Figura 5.12** Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente anaeróbico a 70°C. N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

### 5.2.3. Análisis mineral residual DRX

Las especies detectadas por difracción de rayos X en el mineral lixiviado de los experimentos que se montaron bajo ambiente anaeróbico se resumen en la Tabla 5.7. Nuevamente aparece calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) en todos los casos, así como azufre elemental. La presencia de potasio-jarosita sólo se obtuvo en los experimentos N3 (2 [g/l] de Fe(II) inicial), lo que resulta coherente con la observación experimental, donde se vio, para este par experimental, un cambio de color en los precipitados formados en los días finales de incubación, desde un color plomizo al amarillo característico de la jarosita. Los precipitados de las otras condiciones experimentales se infiere pueden ser pirrotita-5T, romboclase y/o sulfato de oxido férrico hidratado, siendo estos últimos potenciales compuestos ha transformase en jarosita. Los difractogramas correspondientes se encuentran en el Anexo D.

**Tabla 5.7** Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera anaeróbica a 70°C.  
N1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; N2: 1 g/l de Fe(II) inicial; N3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

Compuesto	N1	N2	N3
Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ), Tetragonal	Matriz	Matriz	Matriz
Jarosite, syn ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), Rombo.H.axes	-	-	<b>Detectado</b>
Covellite, syn ( $\text{CuS}$ ), Hexagonal	<b>Detectado</b>	-	-
Chalcocite-Q, syn ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ), Tetragonal	-	-	<b>Detectado</b>
Copper Sulfide ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Hexagonal	No se puede descartar	<b>Detectado</b>	No se puede descartar
Sulfur, syn ( $\text{S}_6$ ), Rombo.H.axes	-	-	No se puede descartar
Sulfur, syn (alpha-S), Ortorombico	<b>Detectado</b>	<b>Detectado</b>	<b>Detectado</b>
Copper Oxide ( $\text{CuO}$ ), Cubico	No se puede descartar	-	-
Pyrrhotite-5T ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), Hexagonal	<b>Detectado</b>	<b>Detectado</b>	-
Iron Sulfide ( $\text{FeS}$ ), Cubico	No se puede descartar	No se puede descartar	-
Rhomboclase ( $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ), Ortorombico	No se puede descartar	-	-
Iron Oxide Sulfate Hydrate ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{O}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), Triclinico	No se puede descartar	No se puede descartar	-
Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), Cubico	-	<b>Detectado</b>	-

#### 5.2.4. Discusión

La experimentación bajo condiciones atmosféricas no oxidante con fierro en forma de ión ferroso inicialmente, por lo que la solución lixiviante es también reductora, ha demostrado que tras un periodo de incubación se activa un mecanismo oxidante que genera ión férrico en solución. Al mismo tiempo, se disuelve el mineral de calcopirita obteniéndose cobre. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Hiroyoshi et al. [2001], en donde a partir de soluciones con ión ferroso inicial bajo atmosfera nitrogenada se lograba al largo plazo el aumento del potencial electroquímico y aparición de cobre a 30°C. El modelo propuesto por los investigadores (Ec. 1.10 y 1.11) explicaría la aparición de ión férrico por una reducción en el mineral formándose calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) como compuesto sulfurado intermedio, el que luego se oxidaría, disolviéndose el cobre por ataque del ión férrico producido. Los trabajos de Arce *et al* [2002] indican que al haber reducción de calcopirita se forma directamente  $\text{Cu}_2\text{S}$ , por lo que la oxidación de ión ferroso en este sistema en que el único agente oxidante es el mineral debiese necesariamente generar calcosina.

El hecho de que en los primeros días de experimentación aumenta levemente el nivel de cobre permaneciendo en concentraciones muy bajas hasta el día sexto (Figura 5.9) en todas las condiciones experimentales, muestra primeramente que en el sistema quedan trazas de oxígeno disuelto que se consumen el primer día en la oxidación del mineral, luego deja en evidencia que el sistema debe ser activado para continuar el proceso de lixiviación. De acuerdo a la propuesta de Hiroyoshi et al [2004], sería la presencia de cobre en la solución el limitante para la activación del mecanismo de reacción, puesto que como se describe en la Ecuación 1.10, el cobre es un reactivo que cataliza la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$ . A partir de esto, se deduciría que la concentración de cobre en solución, que crece muy lentamente hasta el día 6 logra alcanzar la concentración necesaria para que se active el mecanismo de formación de calcosina acompañado de oxidación de ión ferroso.

En la Figura 5.9 se observa la aparición de cobre en solución, aquí se ve que en las condiciones anaeróbicas se establece claramente que una mayor concentración de ión ferroso inicial promueve una tasa de recuperación superior, que a la vez equivale a una mayor concentración de ión férrico alcanzada (Figura 5.11). La acumulación de ión férrico es necesaria para generar un ambiente levemente oxidante y finalmente disolver el cobre desde el mineral, mostrando que en el mecanismo propuesto, el ión férrico se genera y difunde a la solución, por ende, mayores tasas de ión ferroso oxidadas en la superficie, que se logra con mayor concentración inicial del ión, resultarán en mayores concentraciones de ión férrico, explicándose las diferencias alcanzadas en la disolución del mineral. Se puede ver además, que la concentración de ión férrico necesaria para extraer cobre es mínima, puesto que, como se ve en la Figura 5.11, los niveles alcanzados por el ión son bajos, comprobándose que la calcosina es reactiva a lixiviación férrica.

Otro resultado importante en el sistema experimental estudiado, es el obtenido a partir del modelo de Núcleo sin reaccionar, que presenta control por difusión en la ceniza como etapa controlante del proceso de lixiviación. Se tiene entonces una diferencia respecto al sistema aeróbico, la etapa controlante en la oxidación férrica de calcopirita cambia de acuerdo a la presencia de oxígeno disuelto en el sistema. Esto implicaría una mayor velocidad global de disolución, y como se puede estimar, para el mismo tiempo de lixiviación, a partir del primer día de aparición de ión férrico de modo significativo, el

cobre extraído en relación a la concentración del agente oxidante en solución es menor en ambiente anaeróbico.

Los resultados de difracción de rayos X sobre el mineral lixiviado (Tabla 5.7), si bien las señales son débiles por la poca disolución, avalan la teoría de formación de calcosina como compuesto intermediario en la extracción de cobre mediante ión ferroso, que debido a la acumulación de ión férrico en solución, necesariamente debía estar presente en el sólido residual para confirmar el mecanismo propuesto. La presencia de azufre en el mineral residual es consistente con el bajo poder oxidante en el medio dado.

### 5.3. Lixiviación química en ambiente enriquecido en oxígeno

*Objetivo:* Observar el efecto de una atmósfera enriquecida en oxígeno sobre la lixiviación de calcopirita a 70°C, tanto en la oxidación por oxígeno disuelto como en un sistema lixivante con ión ferroso inicial.

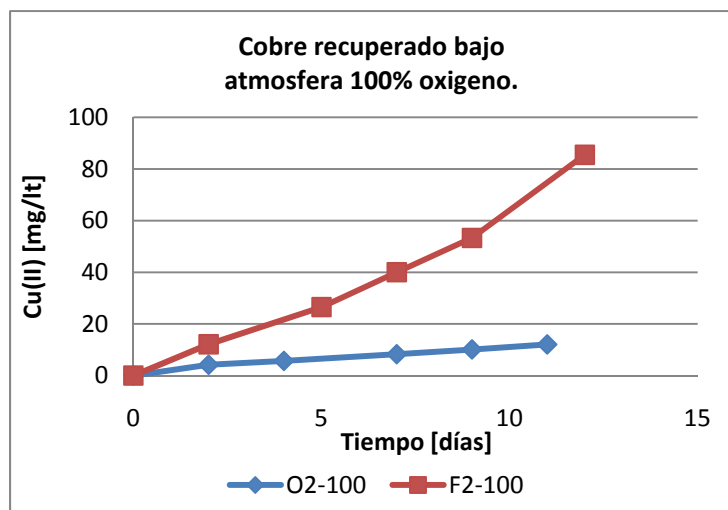
Se realizaron experimentos en atmósfera enriquecida en oxígeno (100% O<sub>2</sub>) para dos condiciones experimentales como se describe en la Tabla 5.8. La presión de la atmósfera creada es de 1 [atm] aproximadamente.

**Tabla 5.8** Sistemas experimentales para lixiviación en ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C.

Experimento	Calcopirita [gr]	Medio Norris [ml]	Sulfato ferroso 33% [ml]	pH	Ambiente
O2-100	0,5	100	0	1,5	100% O <sub>2</sub>
F2-100	0,5	98,5	1,5	1,5	100% O <sub>2</sub>

#### 5.3.1. Cinética experimental

En una primera instancia se desarrollaron experimentos al pH en que se realizaron los experimentos en ambiente aireado, los resultados para la recuperación de cobre se pueden ver en la Figura 5.13. Nuevamente se ve el efecto positivo que tiene la presencia de ión ferroso inicial, sin embargo el porcentaje de recuperación final, el cual se muestra en la Tabla 5.9, resulta menor que para la misma condición experimental bajo ambiente aireado (Tabla 5.3). La curva obtenida para la condición con ión ferroso inicial sigue una tendencia cuadrática con respecto al tiempo.



**Figura 5.13** Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.

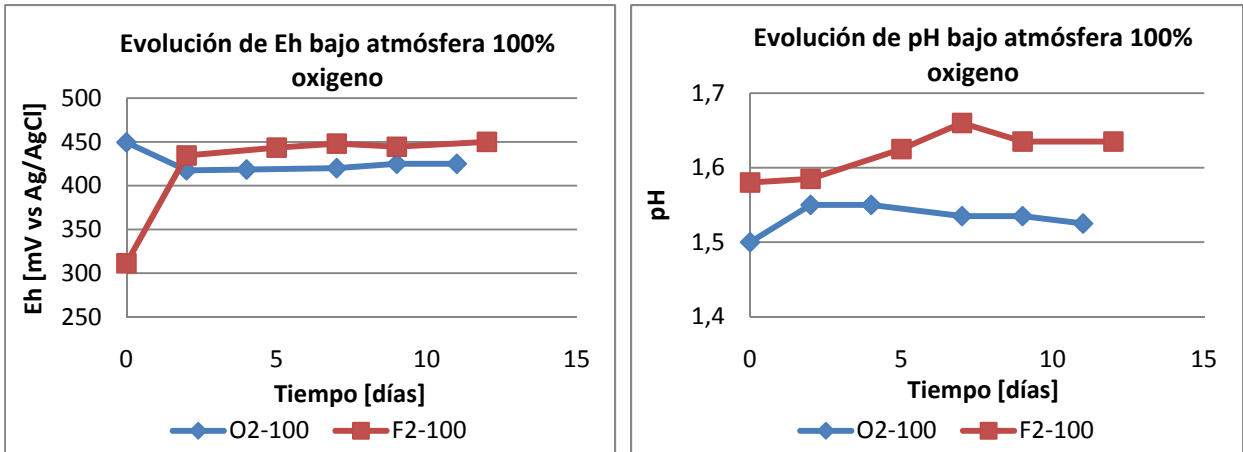
**Tabla 5.9** Porcentajes de recuperación de cobre bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.

Experimento	Cu recuperado [gr]	Porcentaje de recuperación %
O2-100	0,0012	0,7
F2-100	0,0086	4,9

Las curvas de Eh y pH para los experimentos se observan en la Figura 5.14. Al partir con 1 [g/lt] de ión ferroso, el potencial electroquímico alcanza un valor estable rápidamente alrededor de los 450 [mV], superior a los 430 [mV] que se alcanzan en presencia de aire, por lo que se deduce una mayor concentración de ión férrico en el equilibrio. El pH para la misma condición experimental muestra un aumento manifestando consumo de protones dado principalmente por la oxidación en solución de ión ferroso, pero en los últimos días el pH tiende a mantenerse constante mostrando que la generación de protones contrarresta el consumo. La generación estaría dada por la formación de jarositas y por la producción de ácido sulfúrico.

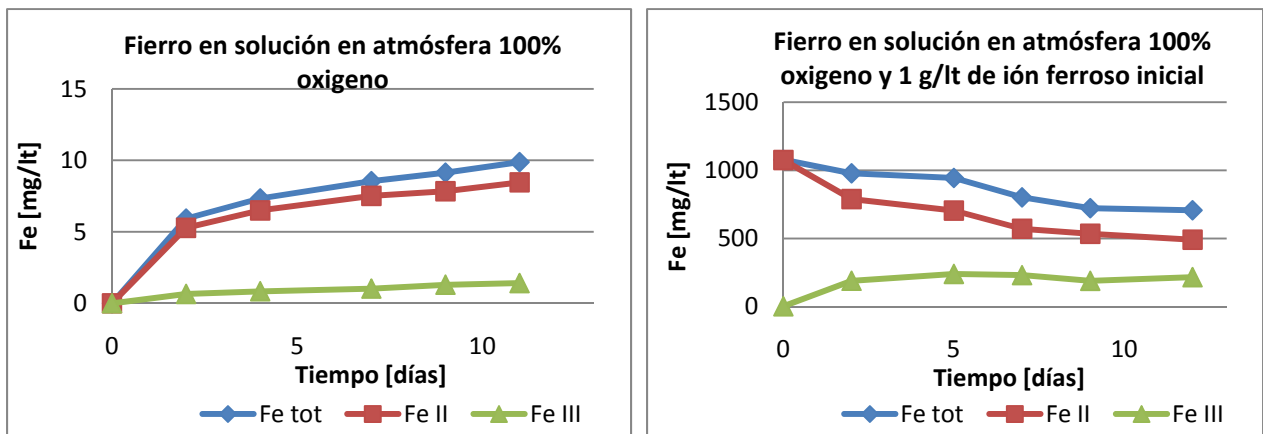
En la lixiviación mediante oxígeno disuelto, el potencial disminuye inicialmente por la aparición de ión ferroso en solución, para luego ir aumentando por la oxidación de trazas del ión. El pH por otro lado, sufre un aumento el primer día a partir de lo cual comienza a decrecer lentamente, viéndose que en un inicio se tiene principalmente oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto, que luego se equilibra con la formación de ácido sulfúrico. La leve disminución que se aprecia en la curva indica que hacia los últimos días de incubación, tiende a dominar la producción de ácido.





**Figura 5.14** Evolución en el tiempo de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial.

En la Figura 5.15 se muestran las cinéticas de los iones de hierro en solución para los dos casos experimentales. Se puede observar que para la lixiviación por oxígeno disuelto la curva de aparición de hierro aumenta a la par con la de cobre y que la aparición de ión férrico es baja pero de todos modos mayor que la que se tiene bajo atmósfera aireada (Figura 5.3). En el caso de condición inicial con ión ferroso, se puede ver que la aparición de ión férrico está acompañada de precipitación de éste en forma de jarosita, la cual fue visible experimentalmente. En comparación con los resultados obtenidos para la misma condición inicial pero en presencia de aire (Figura 5.3), la precipitación de hierro es cuatro veces mayor en este caso.

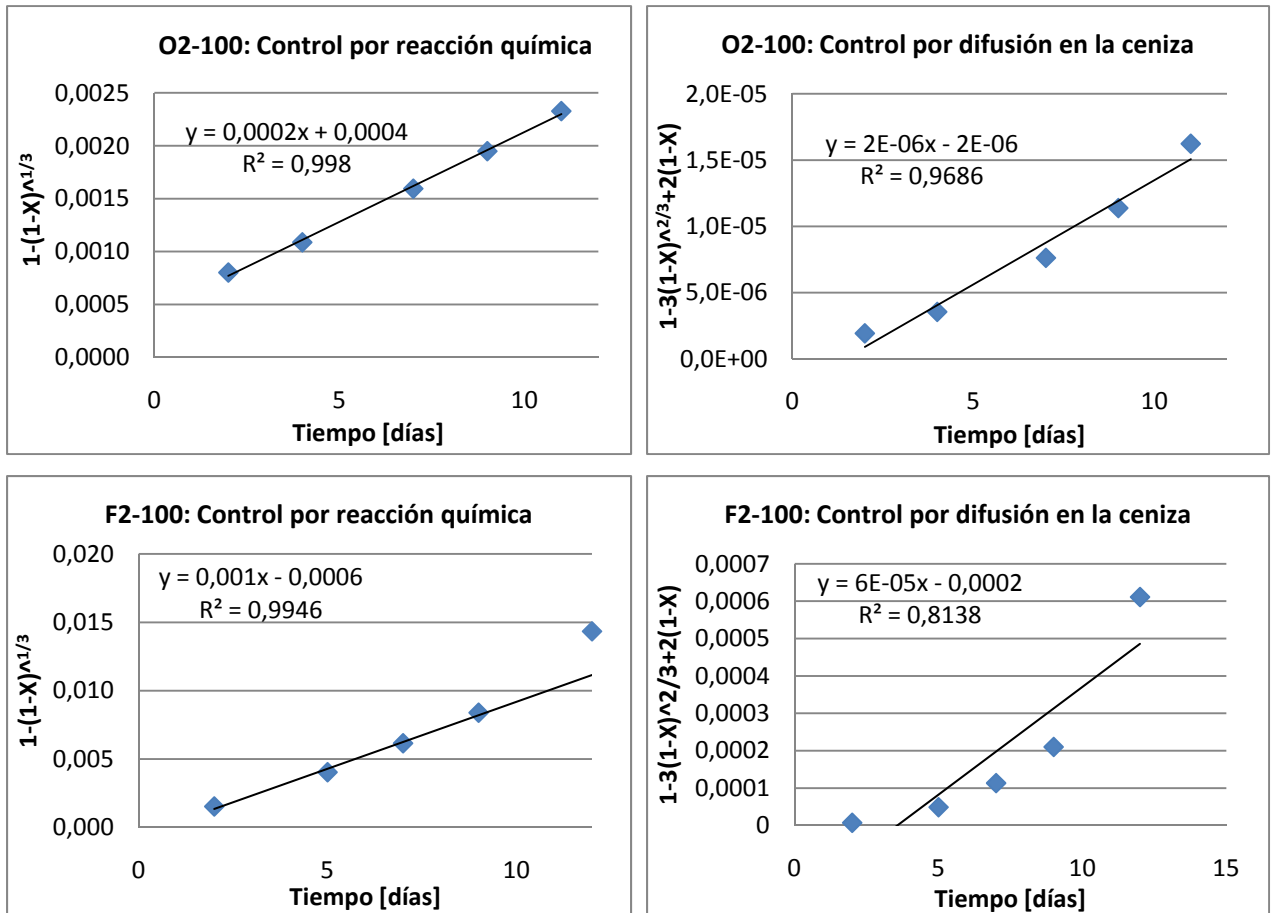


**Figura 5.15** Cinética de hierro en solución lixiviante bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100: 1 g/l de Fe(II) inicial.

### 5.3.2. Modelo Núcleo sin reaccionar

Se ajustó mediante modelo de Núcleo sin reaccionar los datos experimentales obtenidos, de acuerdo a la metodología descrita, en este caso no se usó la modificación de modelo para concentración de reactivo variable puesto que, como se ve en la Figura 5.15, la concentración de ión férrico aumenta rápidamente y se establece en torno a un valor constante. La aplicación del modelo resulta en control por reacción química en ambos casos, las curvas correspondientes obtenidas se pueden observar en la Figura 5.16.

De las gráficas se calcula  $\tau$  como  $1/k$ , donde  $k$  es la pendiente de la recta, resultando que para la lixiviación por oxígeno disuelto (O2-100) toma el valor de 5000 días, y para la lixiviación férrica (F2-100) toma el valor de 1000 días.



**Figura 5.16** Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la oxidación de calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1,5. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100:1 g/l de Fe(II) inicial.

### 5.3.3. Análisis mineral residual, DRX

En la Tabla 5.10 se pueden ver los compuestos detectados en el mineral residual de la lixiviación bajo ambiente enriquecido en oxígeno. Los diagramas de difracción de rayos X correspondiente se encuentran en el Anexo E. En los principales compuestos detectados se tiene la precipitación de potasio-jarosita y la formación de azufre elemental, los cuales constituyen una capa pasivante para la lixiviación. Además se tiene calcosina no estequiométrica ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ), indicando la presencia de este sulfuro de cobre en formación.

**Tabla 5.10** Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C. O2-100: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2-100:1 g/l de Fe(II) inicial.

Compuesto	O2-100	F2-100
Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), Tetragonal	Matriz	Matriz
Jarosita, syn ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ), Rombo.H.axes	-	<b>Detectado</b>
Covelina, syn ( $\text{CuS}$ ), Hexagonal	-	No se puede descartar
Calcosina-Q, syn ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ), Tetragonal	-	<b>Detectado</b>
Azufre, syn (alpha-S), Ortorrómico	-	<b>Detectado</b>
Oxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), Cúbico	-	No se puede descartar
Sulfito de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ), Hexagonal	No se puede descartar	No se puede descartar

### 5.3.4. Discusión

La recuperación de cobre (Figura 5.13) en la lixiviación por oxígeno disuelto, resultó no tener diferencia significativa con aquella obtenida bajo ambiente aireado, deduciéndose que la velocidad de oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto tiene un orden de reacción menor a 1 respecto a la presión parcial de oxígeno, dado por insensibilidad que resulta tenerse frente al aumento de oxígeno en el sistema. Por otro lado, la curva de extracción de cobre por lixiviación mediada por ión ferroso, sigue el aumento cuadrático que se tiene debido a la aparición de ión férrico y ión cúprico en solución, pero la tasa de cambio es menor a la que se tiene en condiciones aireadas, por lo que resulta que la velocidad de extracción bajo atmósfera pura de oxígeno es menor.

De acuerdo a la cinética de hierro en solución, el aumento de oxígeno en el sistema se ve reflejado en una mayor velocidad de oxidación de ión ferroso por lo que se tiene una mayor concentración de ión férrico en el equilibrio, implicando un potencial electroquímico superior, aunque aún la concentración de

ión ferroso es mayor considerablemente. Si bien, la oxidación del mineral está dada por ión férrico, una mayor concentración del ión resulta negativa en la lixiviación del mineral, pero se debe tomar en cuenta que al mismo tiempo se tiene formación de precipitados de jarosita, lo cual se vio favorecido notablemente por la mayor concentración de ión férrico, llegando a ser cuatro veces superior al precipitado que se tuvo en la lixiviación bajo aire. Por esta razón, los sistemas no son del todo comparables, y no se puede decir si la menor eficiencia obtenida es debido al mayor potencial electroquímico alcanzado o a la formación de una capa pasivante de jarositas sobre el mineral.

En cuanto a los mecanismos de control en la lixiviación bajo las condiciones que se establecen debido a la mayor presencia de oxígeno, se tiene que son control por reacción química tanto para lixiviación por oxígeno disuelto como para lixiviación férrica, del mismo modo que se obtuvo bajo aire. En el caso base de lixiviación sin hierro inicial, el  $\tau$  de reacción química es 5000 días independiente de la presión parcial de oxígeno, lo que confirma el hecho de que no hay diferencias en la velocidad de disolución por la mayor presencia de oxígeno en el sistema. También se pudo establecer la mayor eficiencia de la lixiviación férrica con un  $\tau$  de 1000 días.

La difracción de rayos X de sólidos en la calcopirita residual de la lixiviación mediada por ión ferroso, muestra que aun bajo alta presencia de oxígeno se detecta azufre elemental, revelando acumulación del sólido producto de la disolución del mineral, lo que indica que la reacción de oxidación de azufre tiene velocidades menores a las de disolución incluso bajo el mayor poder oxidante en la solución en forma de ión férrico y de oxígeno disuelto. En la lixiviación por oxígeno disuelto en cambio, no se detecta azufre elemental, infiriéndose que la aparición de este, es oxidada a sulfato rápidamente. También se detecta la posible presencia de precipitados de sulfito de amonio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_3)$ , siendo esto prueba de la existencia de estados de oxidación intermedios de azufre en el proceso de oxidación a sulfato.

También se detectó calcosina no estequiométrica en la calcopirita lixiviada con ión ferroso inicial, indicando presencia de este sulfuro de cobre en formación. Se deduce de este resultado que en el sistema estudiado hay disolución de calcopirita según el mecanismo propuesto por Hiroyoshi et al [2001].

#### **5.4. Lixiviación química a pH 1 en ambiente enriquecido en oxígeno**

*Objetivo:* Eliminar la formación de jarositas en la lixiviación de calcopirita mediada por ión ferroso a 70°C, con el fin de ver el efecto de un ambiente enriquecido en oxígeno en el sistema.

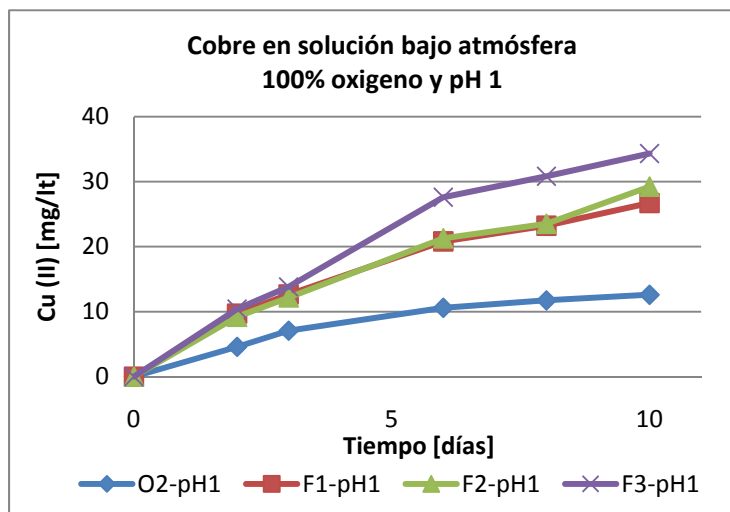
Debido a que la precipitación de jarosita se vio incrementada al enriquecer de oxígeno el sistema, y esta podría ser la causa de pasivación del mineral implicando el menor porcentaje de recuperación de cobre obtenido, se realizaron experimentos a pH 1, ya que a este pH no hay precipitación de jarosita [Kinnunen et al, 2003], como se detalla en la Tabla 5.11.

**Tabla 5.11** Sistemas experimentales para lixiviación en ambiente enriquecido en oxígeno y pH 1 a 70°C.

Experimento	Calcopirita [gr]	Medio Norris [ml]	Sulfato ferroso 33% [ml]	pH	Ambiente
O2-pH1: 0 g/l Fe(II)	0,5	100	0	1	100% O <sub>2</sub>
F1-pH1: 0,5 g/l Fe(II)	0,5	99,25	0,75	1	100% O <sub>2</sub>
F2-pH1: 1 g/l Fe(II)	0,5	98,5	1,5	1	100% O <sub>2</sub>
F3-pH1: 2 g/l Fe(II)	0,5	97	3	1	100% O <sub>2</sub>

#### 5.4.1. Cinética experimental

La aparición de cobre en solución para estos experimentos se muestra en la gráfica de la Figura 5.17. En este caso, al contrario que los experimentos bajo aire (Figura 5.1), son las curvas para F1-pH1 y F2-pH1 las que no muestran diferencias en la cinética de extracción de cobre. El crecimiento de las curvas tiene una tasa de cambio negativa, disminuyendo la velocidad de extracción en el tiempo.



**Figura 5.17** Recuperación de cobre desde calcopirita bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1. O2-pH1: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.

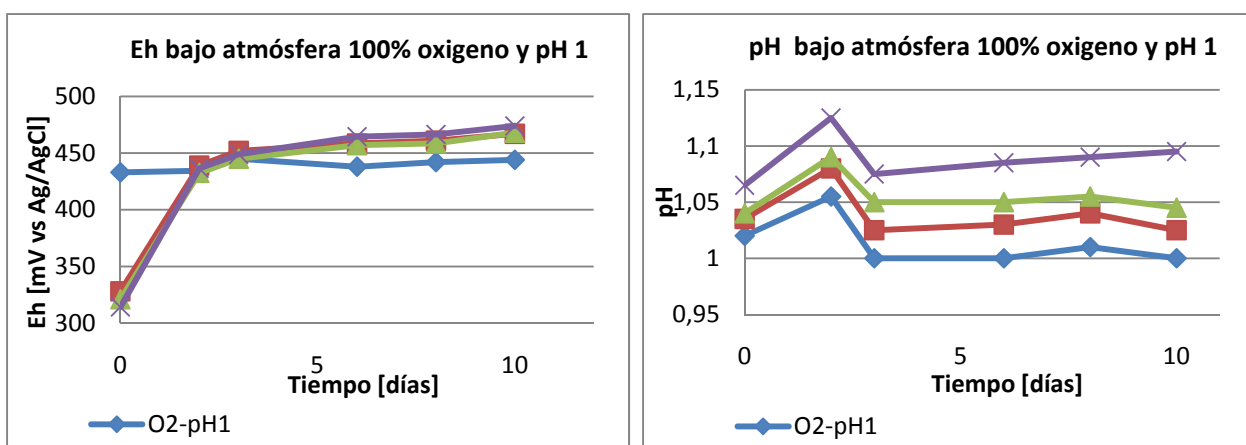
La recuperación de cobre final se resume en la Tabla 5.12. Aquí se puede ver que el porcentaje recuperado es menor que aquellos alcanzados en los experimentos bajo aire (Tabla 5.3) y aquellos correspondientes a una atmósfera 100% oxígeno pero a pH 1,5 (Tabla 5.9). Se puede ver que las diferencias que se tienen en la recuperación final son pequeñas, aunque crecientes respecto a la concentración de hierro en solución.

**Tabla 5.12** Porcentajes de recuperación de cobre a 10 días de lixiviación, para distintas concentraciones de ión ferroso inicial en atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1.

Experimento	Cu recuperado [gr]	Porcentaje de recuperación %
O2-pH1	0,0013	0,7
F1-pH1	0,0027	1,5
F2-pH1	0,0029	1,7
F3-pH1	0,0034	1,9

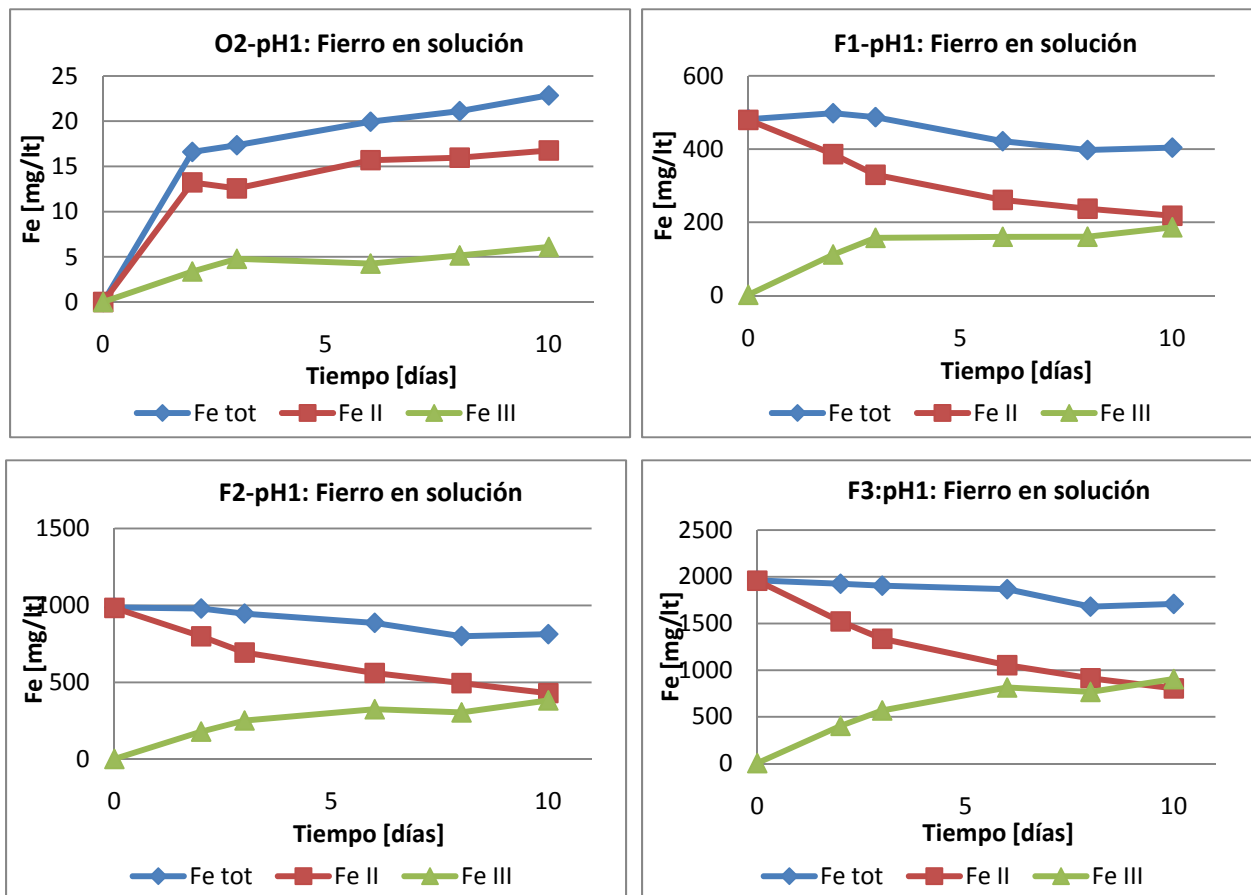
La evolución de Eh y pH correspondientes a los experimentos realizados a pH 1 se ve en la Figura 5.18. La mayor acidez de la solución lixivante favorece la oxidación de ión ferroso por oxígeno disuelto, por ende es esperable obtener mayores potenciales electroquímicos como los que se tuvieron en esta serie experimental para todos los casos estudiados. Los potenciales electroquímicos de la solución en presencia de ión ferroso inicial aumentan rápidamente por la aparición de ión férrico, y luego siguen aumentando lentamente sin tender a un valor constante, llegando en el último día a los 470 [mV] aproximadamente. Como se puede ver, las curvas de potencial son similares para todas las condiciones con ión ferroso inicial, mostrando nuevamente que la cinética de la solución es la misma de acuerdo a las condiciones del medio. Las curvas de pH correspondientes sufren un aumento al primer día transcurrido, y luego disminuye a valores cercanos al inicial, para seguir con un perfil con tendencia constante. Se tiene entonces que el consumo de protones por oxidación de ión ferroso en solución, es rápidamente cancelado por la generación de protones en la producción de ácido sulfúrico.

Para el caso base de lixiviación por oxígeno disuelto, el menor pH también provoca cambios en el potencial electroquímico ya que no se tiene la disminución inicial por aparición de ión ferroso, sino que aumenta y llega a un valor estable. El pH de esta condición, sigue la misma cinética que los experimentos con ión ferroso inicial, mostrando también consumo por oxidación de calcopirita que es luego anulado por la generación de ácido sulfúrico.



**Figura 5.18** Evolución de potencial electroquímico y pH bajo atmósfera 100% oxígeno a 70°C y pH 1. O2-pH1: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.

En la Figura 5.19 se observan las cinéticas de los iones de hierro en solución para las distintas condiciones experimentales. Para la oxidación por oxígeno disuelto se tiene el aumento de hierro esperado por disolución del mineral, quedando en evidencia que bajo estas condiciones de atmosfera y pH una mayor proporción de ión ferroso extraído es oxidada a ión férrico. A pesar del pH al que se llevaron a cabo los experimentos, se tuvo precipitación de hierro, sin embargo, la observación experimental mostró que este precipitado no corresponde a jarositas. Es notorio en las curvas de los iones de hierro obtenidas, que la concentración de ión férrico en la solución es mucho mayor que para los otros casos estudiados, llegando a ser prácticamente igual a la de ión ferroso ( $\text{Fe(III)/Fe(II)} = \sim 1$ ). Se observa que las curvas de hierro total tienden a un valor constante en todos los casos, sin embargo las curvas de los iones siguen variando en el tiempo, lo que explica las curvas de Eh obtenidas.



**Figura 5.19** Cinética de hierro en solución lixiviante bajo atmósfera 100% oxígeno a pH 1 y 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

#### 5.4.2. Modelo Núcleo sin reaccionar

La lixiviación por oxígeno disuelto a pH 1, blanco experimental en esta serie de experimentos, resultó ajustarse mejor a control difusional, aunque el coeficiente de determinación es relativamente bajo. El ajuste a control por reacción resulta tener un mayor error asociado (coeficiente de determinación menor) pero aun aceptable. En la Figura 5.20 se muestran las gráficas de las curvas determinadas. En este caso es posible encontrar que la conversión se explicaría más bien por un modelo mixto como en la Ecuación 4.11.

Los resultados para los experimentos con hierro inicial fueron tratados con el modelo de Núcleo sin reaccionar modificado para reactivo variable, donde se encontró que la cinética de extracción se ajusta tanto a control por reacción química como por difusión en la ceniza, siendo en casi todos los casos mejor el ajuste para control difusional, deduciéndose nuevamente que bajo estas condiciones el control es mixto. En la Figura 5.21 se muestran las curvas determinadas para control por difusión en la ceniza (izquierda) y para control por reacción química (derecha) correspondiente a las distintas condiciones de ión ferroso inicial.

En la Figura 5.22 se puede ver la gráfica de la relación lineal que se tiene para  $K(k_s)$  con la concentración de total de hierro en solución, donde  $K(k_s)$  es la pendiente de la recta en el modelo de control por reacción química respectiva, siendo  $k_s$  la constante cinética de reacción.

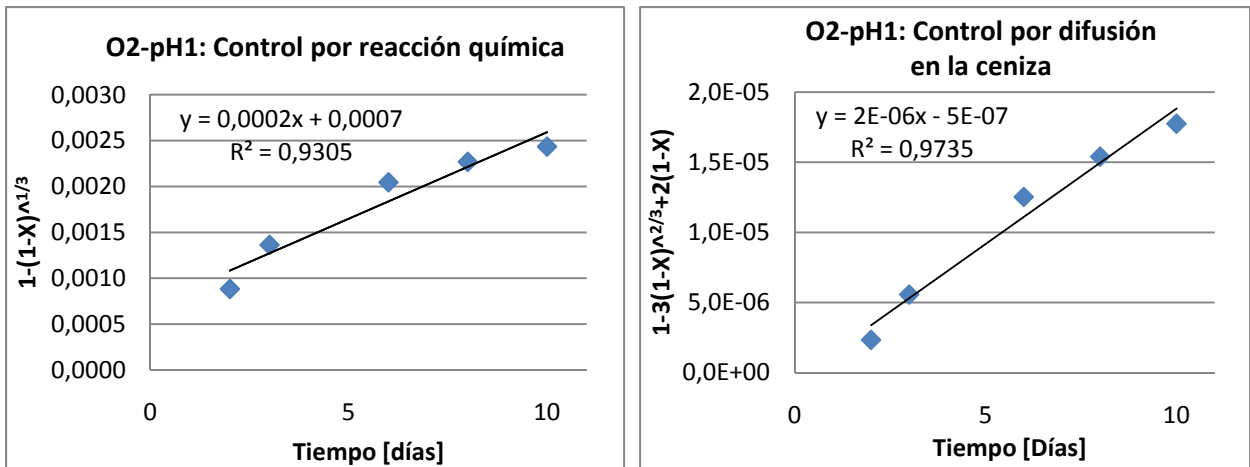
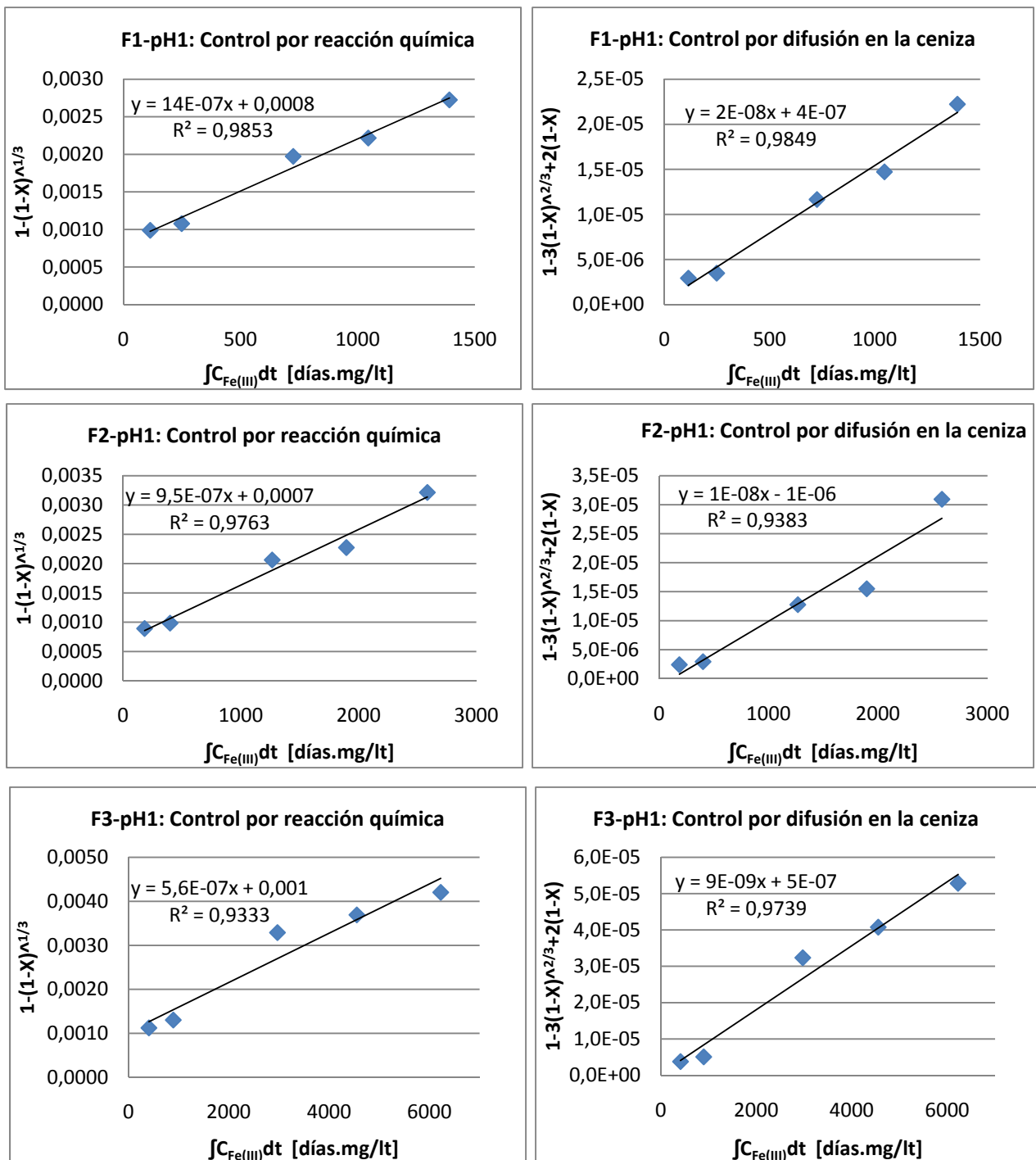
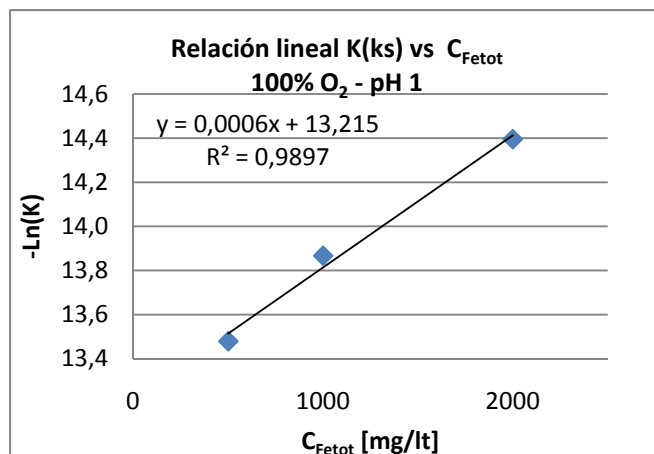


Figura 5.20 Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto bajo ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C y pH 1.





**Figura 5.21** Modelo de núcleo sin reaccionar modificado, ajustado a oxidación de calcopirita por ión férrico bajo ambiente enriquecido en oxígeno a 70°C y pH 1. F1-pH1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2-pH1: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3-pH1: 2 g/l de Fe(II) inicial.



**Figura 5.22** Relación lineal entre la constante cinética y la concentración de hierro total en solución para la lixiviación férrica de calcopirita a 70°C. Atmósfera 100% O<sub>2</sub> y pH 1.

#### 5.4.3. Análisis mineral residual. DRX

Los compuestos detectados en el mineral lixiviado de los distintos experimentos llevados a cabo bajo ambiente enriquecido en oxígeno y pH 1 se resumen en la Tabla 5.13. Los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para estos experimentos se pueden ver en el Anexo F. Se detecta la presencia de calcosina, azufre y precipitados, dentro de los últimos destaca la schwermannita que podría ser el precipitado que se observó experimentalmente. En estos experimentos no se formó jarositas tal como se esperaba al trabajar con pH 1.

**Tabla 5.13** Compuestos detectados por DRX en el mineral lixiviado bajo atmósfera 100% oxígeno a pH 1 y 70°C. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F1: 0,5 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial; F3: 2 g/l de Fe(II) inicial.

Compuesto	O2-pH1	F1-pH1	F2-pH1	F3-pH1
Calcopirita (CuFeS <sub>2</sub> ), Tetragonal	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz
Calcosina-Q, syn (Cu <sub>1,96</sub> S), Tetragonal	<b>Detectado</b>	No se puede descartar	-	-
Sulfuro de cobre (Cu <sub>2</sub> S), Hexagonal	-	-	<b>Detectado</b>	<b>Detectado</b>
Azufre, syn (S <sub>6</sub> ), Rombo.H.axes	-	-	<b>Detectado</b>	No se puede descartar
Azufre, syn (alpha-S), Ortorrómico	<b>Detectado</b>	No se puede descartar	-	<b>Detectado</b>
Pirrotita-5T (Fe <sub>1-x</sub> S), Hexagonal	-	No se puede descartar	-	-

Sulfuro de hierro (FeS), Cúbico	-	No se puede descartar	No se puede descartar	No se puede descartar
Schwertmannita (Fe <sub>16</sub> O <sub>16</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> ·10H <sub>2</sub> O), Tetragonal	-	No se puede descartar	<b>Detectado</b>	<b>Detectado</b>
Goetita (Fe <sup>+3</sup> O(OH)), Ortorrómico	-	-	<b>Detectado</b>	-
Sulfito de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ), Hexagonal	<b>Detectado</b>	-	-	-

#### 5.4.4. Discusión

La disminución del pH de la solución lixivante efectivamente eliminó la formación de precipitados de jarositas en el sistema, aunque se obtuvieron otros precipitados de hierro, como Schwertmannita, pero en una baja cantidad. Sin embargo, esto no implicó una ventaja para alcanzar mayores tasas de extracción de cobre, por el contrario, la disolución de calcopirita por oxidación férrica se vio notoriamente desfavorecida.

La mayor acidez en la solución lixivante con ión ferroso inicial provocó una alta concentración de ión férrico llegando a ser prácticamente igual a la de ión ferroso en todos los casos y, de acuerdo a la tendencia de las curvas de Eh respectivas, seguiría aumentando. Esto debido a que el poder oxidante del oxígeno depende del pH, ya que éste se reduce a agua. Por la misma razón, ha de esperarse una mayor tasa de disolución del mineral en la lixiviación por oxígeno disuelto, lo cual ocurre en los primeros días de lixiviación, sin embargo, la velocidad de extracción se torna decreciente resultando una recuperación del mismo orden a la que se tiene en los casos de pH 1,5 a los 10 días de incubación. El perfil de la curva de cobre en solución para el blanco de esta serie experimental, revela una respuesta rápida al mayor poder oxidante de la solución y luego una fuerte disminución en la reactividad del mineral frente a la oxidación, infiriéndose que al largo plazo un menor pH no ayuda a mejores eficiencias en la lixiviación de calcopirita por oxígeno disuelto.

Del análisis mediante teoría de núcleo sin reaccionar se ha determinado que el control de la lixiviación de calcopirita a pH 1 es muy probablemente mixto. El ajuste a los modelos de control por reacción química y por difusión en la ceniza (Figura 20 y 21) resulta ser en general mejor para control difusional, pero no alcanza el 99% de representatividad en ninguno de los casos ( $R^2 < 0,99$ ), por lo que no se puede concluir que se trata de control difusional, más aun, la representatividad de las curvas para control por reacción química es igualmente aceptable ( $R^2 > 0,9$ ). De acuerdo al coeficiente de determinación  $R^2$  se tiene entonces que ninguno de los modelos explica en su totalidad el comportamiento de conversión de calcopirita en el tiempo, pero ambos lo explican en gran parte lo que conlleva a deducir un modelo de control mixto. Esto resultó ser de la misma forma para la lixiviación por oxígeno disuelto como para todos los casos de lixiviación mediada por ión ferroso, que de acuerdo a los resultados a pH 1,5 se concluye que la mayor concentración de protones en solución ha impuesto un incremento en la

velocidad difusional en el sistema, lo cual puede ser explicado por competencia de los iones de hidrogeno con los iones de hierro por alcanzar la superficie reactiva.

En la Figura 5.22 se muestra la relación entre la constante cinética de reacción  $k_s$  y la concentración de hierro total que se tiene a partir de la pendiente de la curva de control por reacción química para cada condición de concentración de ión ferroso inicial. Si bien, como se ha dicho, el ajuste a este modelo de control no es bueno y los valores inferidos de la pendiente de la curva tendrán un mayor error asociado, de todos modos permiten determinar una tendencia de lo que ocurre a nivel de reacción química. La constante cinética de reacción que se obtiene es del orden  $10^{-7}$ , lo cual difiere con la constante cinética de reacción que se obtuvo anteriormente en la lixiviación aireada a pH 1,5 que tiene un orden de  $10^{-6}$ . Puesto que este parámetro caracteriza la reacción a una temperatura dada, se tiene que la diferencia en el orden de las constantes cinéticas implica necesariamente un cambio en el mecanismo de reacción en la disolución del mineral. De acuerdo a la ley de Arrhenius para el coeficiente cinético (Ec. 5.2), la energía de activación para la reacción que predomina en la lixiviación a alto potencial electroquímico, es mayor a aquella para la reacción que comanda a potenciales bajos, lo que explicaría la notoria disminución en la velocidad de lixiviación que se obtuvo en esta serie de experimentos. El coeficiente A corresponde al factor de frecuencia y es característico de cada mecanismo de reacción.

$$k_s = A * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 5.2})$$

De acuerdo a lo cual se deduce que,

$$A * \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)_{Eh=470 \text{ mV}} < A' * \exp\left(\frac{-E'_A}{RT}\right)_{Eh=430 \text{ mV}}$$

$$T \text{ cte} \Rightarrow (E_A)_{Eh=470 \text{ mV}} > (E'_A)_{Eh=430 \text{ mV}}$$

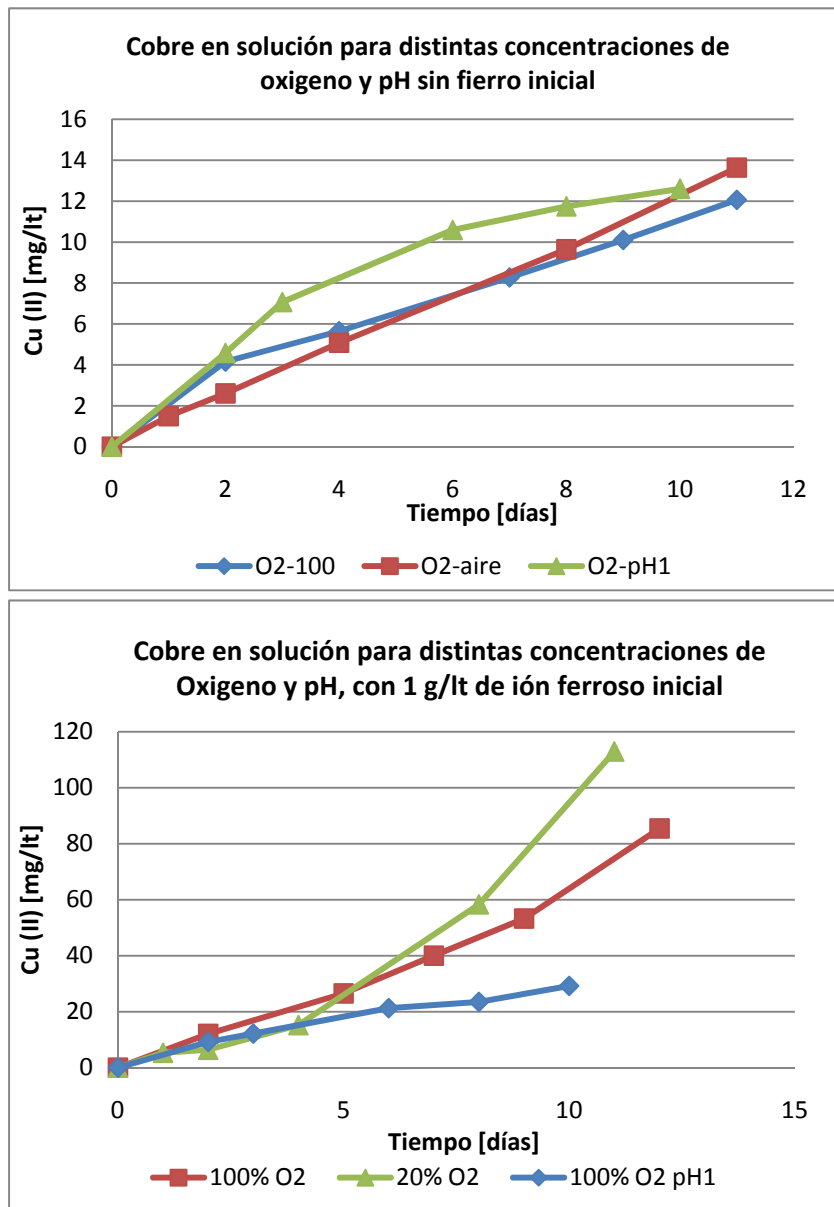
En cuanto a la relación encontrada para la constante cinética  $k_s$ , resulta que tiene la misma dependencia con la concentración de hierro en solución que la que se obtuvo en condiciones aireadas a pH 1,5; en la cual se establece que  $k_s$  decrece con la concentración de hierro (Ec. 5.1). Destaca que la pendiente de la recta en la linealización de la relación que resultó en este caso es  $6 \cdot 10^{-4}$  mientras que es  $7 \cdot 10^{-4}$  en la linealización de la relación que se tuvo para las condiciones aireadas, con punto de corte de 10,7 y de 13,2 respectivamente. Esta similitud en la ecuación de la recta de la linealización dada, sugiere que la dependencia del coeficiente cinético con la concentración de iones en solución se afecta del mismo modo para los distintos mecanismos de reacción.

Se ha detectado calcosina para los experimentos con ión ferroso inicial, por lo que se deduce que para la proporción entre las concentraciones de los iones de hierro que se dan en esta serie experimental, aun

hay disolución de calcopirita mediada por ión ferroso. También se detectó azufre elemental en la superficie del mineral lixiviado aunque, de acuerdo a la evolución de pH, hay mayor producción de ácido sulfúrico bajo las condiciones oxidantes impuestas. Nuevamente se tiene la posible formación de precipitado de sulfito de amonio en la condición sin hierro inicial, su ausencia en los casos con ión ferroso inicial puede deberse al mayor poder oxidante de la solución por la presencia de ión férrico en altas concentraciones.

## 5.5. Comparación de las distintas condiciones experimentales

En la Figura 5.23 se muestran curvas de recuperación de cobre comparativas para las distintas condiciones de atmosfera y pH estudiadas. Se puede observar para la lixiviación directa por oxígeno disuelto y para la lixiviación férrica con 1 [g/l] de ión ferroso inicial. Aquí se pone en evidencia que la extracción de cobre por lixiviación férrica se ve favorecida por un ambiente aireado y por Eh bajos. Sin embargo se debe notar que esto no ocurre en los primeros días de lixiviación, en donde la velocidad de disolución es mayor para la condición enriquecida en oxígeno a pH 1,5; pero a medida que aparece ión férrico en solución la velocidad empieza a decrecer.



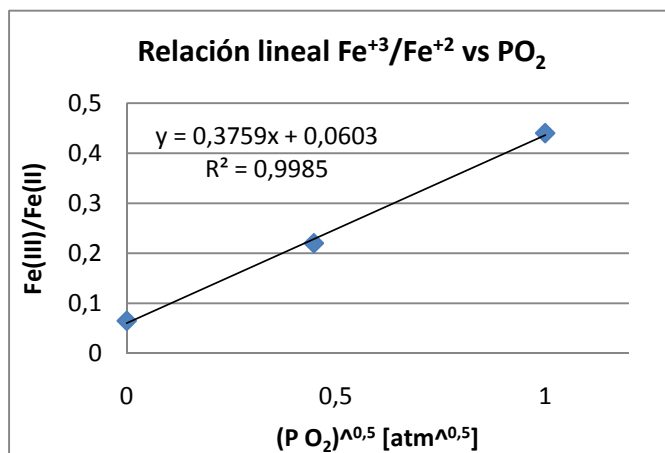
**Figura 5.23** Comparación de las curvas de extracción de cobre para las distintas condiciones de presión de oxígeno y pH. O2: 0 g/l de Fe(II) inicial; F2: 1 g/l de Fe(II) inicial.

El potencial electroquímico que se estableció en las distintas condiciones de presión parcial de oxígeno en la lixiviación con ión ferroso inicial a pH 1,5 se resume en la Tabla 5.14, así como la razón Fe(III)/Fe(II) a la que equivale. Para ambiente anaeróbico (atmósfera 100% N<sub>2</sub>) el potencial estaría dado por la oxidación en la calcopirita, mientras que en los casos aeróbicos hay dos agentes oxidantes.

**Tabla 5.14** Potencial electroquímico de equilibrio en lixiviación bajo distintas presiones parciales de oxígeno.

Presión O <sub>2</sub> [atm]	Eh eq [mV vs Ag/AgCl]	Razón Fe(III)/Fe(II)
0	400	0,065
0,2	430	0,22
1	450	0,44

Una relación lineal entre la presión parcial de oxígeno y la razón Fe(III)/Fe(II) de equilibrio se puede ver en la Figura 5.24, donde se establece que la razón de los iones de hierro depende de la presión parcial de oxígeno en una función de orden 0,5 dentro del rango 0 - 1 [atm].



**Figura 5.24** Relación lineal entre la presión parcial de oxígeno y razón de iones de hierro en el equilibrio.

### 5.5.1. Discusión

Una atmósfera enriquecida en oxígeno implica una mayor concentración de oxígeno disuelto en solución, lo que genera un mayor poder oxidante. Esto queda en evidencia al notar que en los sistemas experimentales estudiados en un ambiente enriquecido en oxígeno muestran una tasa de oxidación de ión ferroso mayor, alcanzando al mismo tiempo, un potencial electroquímico mayor en la solución lixiviante. Sin embargo, el poder oxidante dado por la atmósfera creada, no refleja mayor poder oxidante sobre la disolución de calcopirita.

La lixiviación directa por oxígeno disuelto que se resume en la Figura 5.23, deja en evidencia que el aumento de oxígeno proporcionado en el sistema no generó mayores tasas de recuperación de cobre cuando el pH fue 1,5. Se estima que la presión parcial de oxígeno se aumentó desde 0,2 [atm] a 1 [atm] aproximadamente. De todos modos se ha determinado que aumentar la presión parcial de oxígeno tiene un efecto positivo en la lixiviación del mineral, pero en un rango de presiones mayores (5 – 12 [atm]) según los trabajos reportados por Padilla *et al* [2008]. El aumento de acidez en la solución también se ha reportado como benéfico para alcanzar mayores tasas de extracción, lo que hace sentido puesto que los protones son un reactivo en la oxidación por oxígeno, si bien esto se detectó en los primeros días de lixiviación al bajar el pH a 1, el mineral parece volverse más refractario en los días finales, disminuyendo la velocidad de reacción notablemente, no teniéndose mayor recuperación de cobre final. Al comparar las curvas de extracción de cobre, pareciera ser que existe una capa externa de mineral más reactiva a la oxidación por oxígeno disuelto, que frente a un mayor poder oxidante se disuelve más rápidamente, pero al ir agotándose la concentración de dicha capa, la velocidad de extracción decrece. Esta capa de mineral estaría dada por defectos superficiales de la red cristalina que son provocados por la molienda del sólido, los cuales causan inestabilidad en el cristal y por ende mayor reactividad.

La presencia de una mayor concentración de oxígeno en el sistema de lixiviación mediada por ión ferroso inicial, provocó una disminución en la velocidad de extracción de cobre con respecto a la hallada en los experimentos con ión ferroso inicial bajo condiciones aireadas, además se demostró que un menor pH en la solución disminuye aun más la velocidad de extracción. Estos resultados son contradictorios si se analizan bajo la perspectiva de disolución del mineral mediante oxidación férrica según el modelo de reacción convencional que se favorece a mayor acidez (Ec. 1.6 y 1.7); pero se explican satisfactoriamente si se considera que mayor concentración de oxígeno implica un mayor potencial electroquímico, así mismo, mayor concentración de protones (pH menor) también favorece la oxidación de ión ferroso por oxígeno disuelto, por lo tanto se alcanzan mayores potenciales en esta condición. Estos resultados son concordantes con los últimos estudios en lixiviación de calcopirita que han demostrado que bajos potenciales electroquímicos favorecen las tasas de recuperación de cobre [Córdoba *et al*, 2008; Vilcáez *et al*, 2009], en donde se ha puesto como Eh umbral los 450 [mV], sobre el cual la velocidad de lixiviación se afecta negativamente. En este trabajo se sobrepasó dicho umbral en los experimentos a pH 1 y remarcablemente la eficiencia en la disolución del mineral se vio desfavorecida (Figura 5.23).

El principal argumento que se augura como explicación de la mayor disolución de calcopirita a bajos potenciales electroquímicos es que se evita la precipitación de jarositas [Kinnunen *et al*, 2003], lo cual es causa de pasivación del mineral debido a su gran tamaño y densidad. Sin embargo, los resultados obtenidos a pH 1 muestran que incluso evitando la formación de jarositas, un alto potencial desfavorece



la velocidad de lixiviación, por lo tanto se infiere que es la mayor razón Fe(III)/Fe(II) la que inhibe la disolución del mineral, lo cual apoya la teoría de un cambio de mecanismo de acuerdo al potencial establecido.

En la Figura 5.23 se puede apreciar que si bien las recuperaciones finales son favorables para la condición aireada, en los primeros días de lixiviación la aparición de cobre es mayor para las condiciones enriquecidas en oxígeno. En este punto se ve que el mayor poder oxidante provisto por la atmósfera 100% O<sub>2</sub> tiene un efecto positivo en la etapa inicial, y la pérdida de eficiencia de estos sistemas se explicaría por cambio de mecanismo de acuerdo al potencial electroquímico alcanzado, aunque para el caso de pH 1,5 (450 [mV]) podría bien ser debido a pasivación por alta formación de jarositas. Sin embargo, al comparar los días iniciales para estas dos condiciones, se puede ver que el mayor poder oxidante de la solución a pH 1 no refleja velocidades de extracción superiores, lo cual sería por la rápida oxidación de ión ferroso en el seno de la solución implicando potenciales que sobrepasan el umbral de los 450 [mV] en un corto periodo. Con esto, el caso 100% O<sub>2</sub> pH 1,5 resulta tener las mejores eficiencias de extracción en la etapa inicial de lixiviación.

Como se ha podido ver, el aumento en la presión parcial de oxígeno incide en un desplazamiento del equilibrio hacia mayores potenciales electroquímicos. De acuerdo a la relación encontrada en la gráfica de la Figura 5.24, el potencial electroquímico que se establece en el equilibrio resulta en una razón Fe(III)/Fe(II) que depende de la presión parcial de oxígeno como se define en la Ecuación 5.3, donde *c* y *d* son constantes.

$$\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} = c * p_{O_2}^{1/2} + d \quad (Ec. 5.3)$$

$$c = c' * pH^n \quad (Ec. 5.4)$$

La constante *d* toma el valor de 0,06 y para *p*<sub>O<sub>2</sub></sub> igual a cero involucra la razón dada por la oxidación de ión ferroso en la superficie del mineral. La constante *c* debe variar con el pH como se muestra en la Ecuación 5.4, con *c'* y *n* constantes; el valor de *n* no ha sido determinado por falta de puntos respecto a la variación de pH.

De la expresión encontrada se infiere que el potencial de equilibrio es poco sensible a los cambios de presión parcial de oxígeno, aunque como ha quedado demostrado, basta con 1 [atm] para conseguir menor eficiencia de extracción final.

## 6. Mecanismos

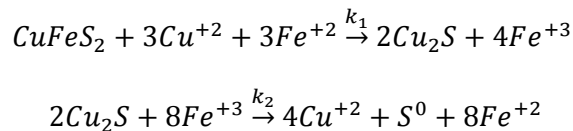
A partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de tesis, ha sido posible corroborar mecanismos propuestos en la literatura para la reacción de lixiviación de calcopirita promovida por ión ferroso, así como es factible proponer nuevos mecanismos de acción del oxígeno sobre la disolución del mineral. A continuación se describen los mecanismos propuestos.

### 6.1. Mecanismos de lixiviación de calcopirita por oxidación férrica

Los resultados experimentales validan el modelo propuesto por Hiroyoshi *et al* [2001], el cual explica porqué la lixiviación de calcopirita mediante fierro se favorece a potenciales electroquímicos bajos (<450 [mV]), al mismo tiempo ha quedado demostrado que a potenciales mayores la velocidad de disolución del mineral se vuelve más lenta siendo que el agente oxidante es en ambos casos el ión férrico. Se deduce entonces que hay un cambio de mecanismo en el ataque que efectúa el fierro al mineral dependiendo del potencial al que ocurra la reacción de oxidación – reducción. El mecanismo que predomine quedará determinado por la razón Fe(III)/Fe(II) que se tenga, obedeciendo a la presencia relativa de los iones de fierro en la solución lixivante.

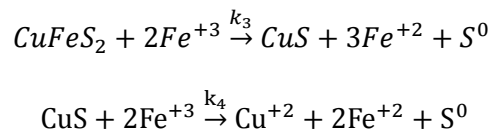
A potenciales bajos, equivalente a una mayor concentración de ión ferroso, se tiene un mecanismo de dos pasos. Primero se genera Cu<sub>2</sub>S por una reducción de calcopirita, compuesto que ha sido detectado en el mineral residual en conformación hexagonal, el cual luego es oxidado para completar la disolución del mineral. El mecanismo se describe en las Ecuaciones 1.10 y 1.11 las que se pueden ver nuevamente a continuación.

Si  $Fe(III)/Fe(II) < 0,44$  (450 [mV]),



A potenciales mayores, domina la lixiviación férrica clásica que no conlleva una primera etapa de reducción del mineral y que de acuerdo a los minerales detectados en el sólido residual podría ser mediante el mecanismo de oxidación férrica en etapas descrito en las Ecuaciones 1.8 y 1.9 las que se ven nuevamente a continuación.

Si  $Fe(III)/Fe(II) > 0,44$  (450 [mV]),



Como se ha de notar, la suma de las Ecuaciones de ambos mecanismos resulta en la reacción global dada en la Ecuación 1.1.

En potenciales alrededor de los 450 [mV] se produciría una transición no habiendo predominancia de ninguno de los mecanismos de reacción.

Cinéticamente se puede ver una diferencia importante para ambos mecanismos de acuerdo a las expresiones para la tasa de cambio  $r_i$  que se resumen a continuación. Estas corresponden a las velocidades de acuerdo a control por reacción química, aunque no son del todo representativas.

$$r_1 \cong k_1 * [Fe^{+2}][Cu^{+2}] - k_2 * [Fe^{+3}] \quad (Ec. 6.1)$$

$$r_2 \cong k_2 * [Fe^{+3}] \quad (Ec. 6.2)$$

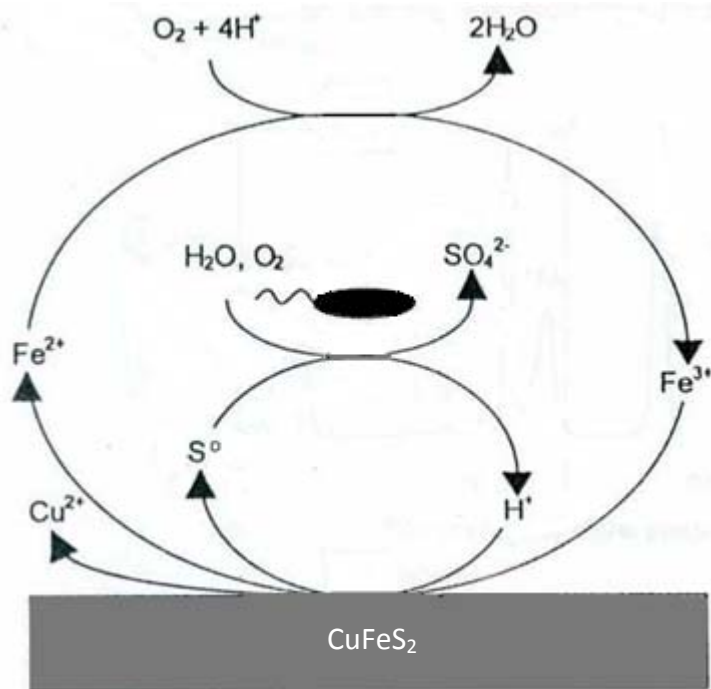
$$r_3 \cong k_3 * [Fe^{+3}] - k_4 * [Fe^{+3}] \quad (Ec. 6.3)$$

$$r_4 \cong k_4 * [Fe^{+3}] \quad (Ec. 6.4)$$

Como se puede ver, las velocidades del mecanismo que domina sobre los 450 [mV]  $r_3$  y  $r_4$  son en ambas reacciones favorecidas a alta concentración de ión férrico. Por el contrario, las velocidades  $r_1$  y  $r_2$  para el mecanismo bajo los 450 [mV] difieren en que  $r_1$  es mayor a alta concentración de ión ferroso mientras que  $r_2$  se favorece a alta concentración de ión férrico, es decir, se requiere de un ambiente reductor y a la vez de un ambiente oxidante, cosa que no sé puede dar en el sistema.

Por otro lado, la reacción de oxidación de azufre elemental resulta ser menos eficiente, ya que se ha detectado azufre elemental en el mineral residual de todas las condiciones que se estudiaron. A partir de la evolución de pH se ha inferido que los sistemas lixiviantes con mayor poder oxidante responden con mayor generación de ácido, pero a bajos potenciales el pH tiene tendencia creciente.

Para una mejor eficiencia en la oxidación de azufre elemental y mantención del pH en la solución se propone un mecanismo de biolixiviación con microorganismos que oxiden  $S^0$  y/o minerales sulfurados (Figura 6.1), con lo que se lograría una baja velocidad de oxidación de ión ferroso y una catálisis de la oxidación de azufre elemental, manteniendo Eh y pH adecuados. De acuerdo a la Tabla 1.1, *Metallosphaera prunae* y *Acidianus brierleyi* son microorganismos termófilos que pueden ser utilizados en este tipo de biolixiviación.



**Figura 6.1** Esquema de disolución de calcopirita por microorganismos sulfooxidantes (no ferrooxidantes).

## 6.2. Mecanismo de acción del oxígeno sobre la superficie del mineral

Es notorio que la presencia de oxígeno en el sistema de lixiviación de calcopirita implica un cambio en el mecanismo de reacción. Independiente del potencial y por ende del mecanismo de ataque por ión férrico, en todos los casos que hay oxígeno presente la etapa controlante de la reacción es la reacción química, a diferencia de lo que ocurre en ausencia de oxígeno donde la etapa controlante es la difusión en la ceniza.

*En ausencia de oxígeno,*

$$Tiempo_{rxn} \ll Tiempo_{dif}$$

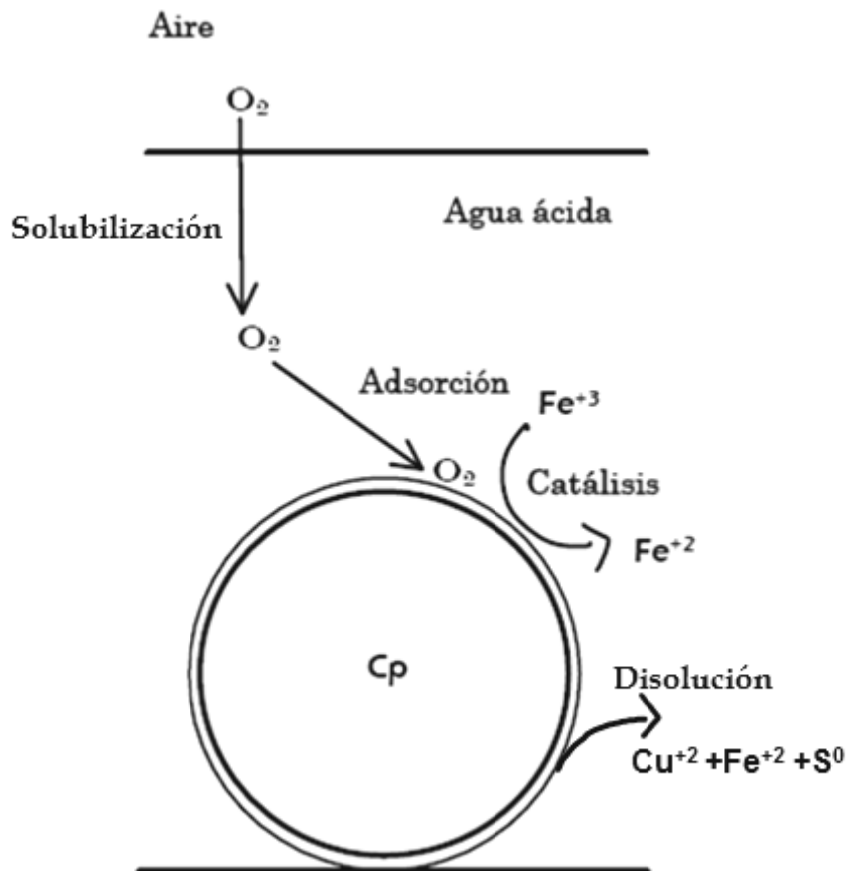
*En presencia de oxígeno,*

$$Tiempo_{rxn} \gg Tiempo_{dif}$$

La lectura de este resultado dice que en la oxidación por ión férrico, la velocidad de reacción global está definida por la velocidad de difusión del ión a través de la ceniza hacia la superficie reactiva del mineral.

Se subentiende de esto que la velocidad con que ocurre la reacción una vez que se encuentran los átomos reaccionantes es rápida respecto a la velocidad de la etapa de difusión.

La presencia de oxígeno invierte la situación, convirtiéndose la velocidad de reacción química la que define la velocidad global, la cual será entonces, menor a la velocidad global en ausencia de oxígeno puesto que se ha superado la limitante difusional. Se revela entonces una acción catalítica que ejerce el oxígeno sobre la reacción de disolución del mineral como se ilustra en la Figura 6.2. Puesto que el fenómeno de difusión y reacción química ocurre en la superficie del mineral, es el oxígeno adsorbido el cual jugará el rol catalítico.



**Figura 6.2** Acción catalítica del oxígeno en la lixiviación férrica de calcopirita.

El modelo catalítico propuesto es avalado y complementado por la relación encontrada para la constante cinética de la reacción de disolución de calcopirita por acción oxidativa del ión férrico. Como se ha determinado, la constante cinética aumenta de magnitud a mayor concentración de oxígeno disuelto. Estos resultados muestran un nuevo antecedente, la velocidad con que ocurre la reacción química también está catalizada por la presencia de oxígeno adsorbido en la superficie del mineral, esto porque repercute positivamente en la constante cinética de reacción.

En los trabajos de Millero *et al* [2002] se determinaron relaciones gráficas entre la solubilidad de oxígeno y la concentración de iones en solución para diferentes sales dando tendencias similares, a partir de lo cual se puede generalizar y estimar una función para la concentración de oxígeno disuelto en función de la concentración de sales como se expresa en la Ecuación 6.5, donde  $m$  y  $n$  son constantes.

$$\ln[O_2] = -m[\text{sales}] + n \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Componiendo la función encontrada experimentalmente para la constante cinética (Ec. 5.1) con la función de la Ecuación 6.5 se tiene la siguiente expresión para dicha constante en función de la concentración de oxígeno disuelto, donde  $a$  y  $b$  son constantes.

$$k_s = a * [O_2]_{(aq)}^b \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Por otra parte, la constante cinética seguirá la ley de Arrhenius, expresión general para el coeficiente cinético de las reacciones químicas (Ec. 5.2), y puesto que se trabajó a temperatura constante, la variación del valor de la constante cinética será debido a la variación de la energía de activación  $E_A$ . Al igualar la Ecuación 6.6 con la Ecuación 5.2 resulta una expresión para  $E_A$  en función de la concentración de oxígeno disuelto (Ec. 6.7), donde  $B$  y  $b$  son constantes.

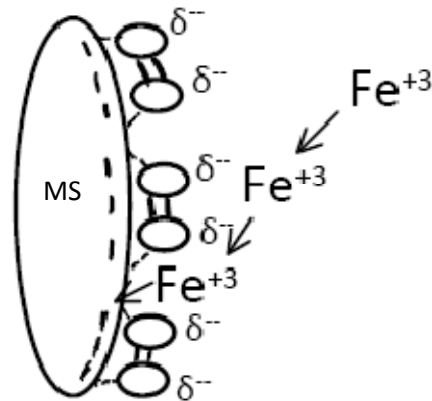
$$\frac{E_A}{RT} = B - b * \ln[O_2]_{(aq)} \quad (\text{Ec. 6.7})$$

En la Ecuación 6.7 se deja ver que a mayor concentración de oxígeno disuelto el valor para la energía de activación decrece. De los valores encontrados para  $k_s$  se infiere que la variación de  $E_A$  respecto al oxígeno será pequeña, pero de todos modos se tiene que la presencia de oxígeno en la solución, por ende adsorbido en la superficie del mineral, provoca una disminución en la magnitud de  $E_A$ , que por definición corresponde a la acción de un catalizador.

Suponiendo que el oxígeno se adsorbe homogéneamente sobre la superficie de la fase sólida, y asumiendo que la adsorción de oxígeno en sulfuros es de tipo química, como ha sido detectado en pirita por S. Wei *et al* [2004], se propone un mecanismo catalítico que se fundamenta en lo siguiente:

- 1) El oxígeno al adsorberse en los sitios activos de la superficie del mineral sulfurado se polariza al interactuar químicamente con los átomos de azufre reducido. La polarización genera, sobre el

mineral, una lámina negativa hacia la solución que atrae iones positivos disueltos, como se ilustra en la Figura 6.3.



**Figura 6.3** Efecto polarizador de la adsorción de oxígeno en la superficie de minerales sulfurados MS.

Como se ha representado, el oxígeno adsorbido provoca redistribución de cargas en la estructura del mineral. La polarización en el mineral se traduce en un debilitamiento de los enlaces covalentes que sostienen la red cristalina, provocando una disminución en la energía de activación de la reacción de disolución.

La adsorción química de oxígeno se extiende sobre la ceniza de azufre elemental, puesto que por la alta diferencia de electronegatividades de los átomos de oxígeno y azufre (Figura 1.8) se esperaría que se produzca una fuerte interacción. Por lo tanto, la lámina negativa que se genera por la polarización de las moléculas gaseosas también recubriría la ceniza de azufre elemental facilitando la difusión de los iones férrico positivos hacia la superficie reaccionante del mineral.

- 2) El oxígeno es una molécula paramagnética, es decir, posee electrones con spin desapareado que generan pequeños campos magnéticos producto de los momentos magnéticos dados por el movimiento rotatorio de dichos electrones sobre su eje [Hlawicza, 1977]. Esta propiedad del oxígeno conllevará que las moléculas adsorbidas perturben los electrones de la banda de valencia del mineral sulfurado, al interactuar las cargas puntuales con los campos magnéticos. Este efecto podría crear tensión en la estructura en forma localizada al modificar los estados de algunos electrones y por ende la banda de energías. Los electrones más energizados proporcionan mayor reactividad.

Cabe destacar que el efecto catalítico que se propone se sustenta independiente del potencial electroquímico y por ende la acción del oxígeno es la misma sobre los distintos minerales sulfurados

(calcopirita, calcosina, covelina, piritita) incluyendo al azufre elemental, y se fundamenta en la gran diferencia de electronegatividad entre el azufre y el oxígeno que provocaría adsorción química.

### 6.3. Mecanismo de acción del oxígeno en la solución lixiviante

A partir de los experimentos sin calcopirita se ha podido deducir que la oxidación de ión ferroso en el seno de la solución en ambiente aireado es una reacción de primer orden respecto a la concentración del ión en un primer periodo (Ec. 6.8), y luego la reacción se hace más lenta considerablemente y se torna de orden cero (Ec. 6.9). En el Anexo B se encuentra el ajuste de los datos a las distintas cinéticas. El cambio de orden ocurre de forma drástica por lo que no es posible una expresión general, definiéndose la concentración de ión ferroso en función del tiempo por partes.

$$\ln \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+2}]_{inicial}} = k_1 * t \quad t < t' \quad (Ec. 6.8)$$

$$[Fe^{+2}] = [Fe^{+2}]_{inicial} - k_2 * t \quad t > t' \quad (Ec. 6.9)$$

$$k_1 \text{ y } k_2 \propto p_{O_2} * pH$$

Para 70°C, aire y pH 1,5 el coeficiente cinético  $k_1$  resultó ser  $0,04 \pm 0,01$  y el coeficiente  $k_2$  tomó valores crecientes teniendo un alto error asociado,  $t'$  crece a mayor concentración inicial de ión ferroso resultado en un mayor potencial electroquímico como se vio en la Figura 5.4.

Esta reacción puede ser catalizada biológicamente por microorganismos que oxidan ión ferroso con oxígeno como aceptor final de electrones, usado en biolixiviación para mantener alta concentración de ión férrico.



## 7. Discusión

La lixiviación directa por oxígeno disuelto carece de eficiencia al tener velocidades muy bajas de extracción. Es posible aumentar esta velocidad a presiones altas como han demostrado Padilla *et al* [2008], pero esto conlleva condiciones de operación más costosas y complejas. A presión atmosférica, que se logra implementando una entrada de oxígeno puro en un sistema abierto, no se observa una diferencia en la cinética de lixiviación respecto a la que resulta bajo aire, de lo cual se deduce que la oxidación de calcopirita por oxígeno disuelto es una reacción muy lenta, y en un sistema lixivante con fierro en solución será la lixiviación férrica la que predomine.

A través de los resultados obtenidos es posible sostener que la lixiviación de calcopirita mediada por ión ferroso genera la formación de calcosina producto de la reducción del mineral, la cual es luego oxidada. Este mecanismo que ocurre a potenciales bajo los 450 [mV vs Ag/AgCl] resulta ser más eficiente en cuanto a la extracción final de cobre, aunque tiene la particularidad de tener una primera reacción que se beneficia de un ambiente reductor, seguida por una que se beneficia de un ambiente oxidante. Esto queda en evidencia al ver que en la lixiviación aireada con ión ferroso inicial, los primeros días muestran velocidades de extracción muy bajas, mientras que en la lixiviación bajo atmósfera 100% oxígeno se tienen velocidades significativamente mayores en la etapa de inicio. Esta etapa inicial demuestra la ambigüedad del mecanismo, puesto que en un periodo corto se provee al sistema de alto poder reductor (ión ferroso) y alto poder oxidante (100% O<sub>2</sub>) conllevando una mejor respuesta. De todos modos la calcosina se oxida favorablemente frente a bajas concentraciones de ión férrico, confirmándose su alta reactividad. Los resultados explican el porqué se han obtenido menores eficiencias en la biolixiviación de calcopirita, que cataliza la oxidación de ión ferroso alcanzando altos potenciales en solución y provocando un mecanismo de lixiviación férrica menos eficiente.

La calcosina no había sido identificada hasta ahora en el mineral residual de calcopirita, y la dificultad de su detección puede deberse a que este mineral presenta dos estructuras posibles, bajo los 105°C es estable en conformación monoclínica y sobre esta temperatura en conformación hexagonal [Klein y Hurlbut, 1997]. La detección de este mineral sulfurado en este trabajo es en todos los casos calcosina hexagonal, por lo que pareciese que al tratarse de formación por reducción de calcopirita se establece una conformación hexagonal que es inestable a 70°C.

En biolixiviación, el papel del oxígeno es principalmente ser el aceptor final de electrones en la oxidación del sustrato que utiliza el microorganismo, y la concentración de oxígeno disuelto está restringida por la sensibilidad de estos, lo mismo que la temperatura y pH. En la lixiviación química se tiene mayor libertad sobre estas variables, gracias a lo cual el rol del oxígeno en el sistema se ha reconocido con diferentes intensidades en la oxidación de ión ferroso en solución dependiente de pH, en la oxidación directa de calcopirita, en la catálisis de la difusión a través de la ceniza y en la catálisis de la reacción química de oxidación férrica, estos últimos se respaldan en los resultados de H. Jordan *et al* [2006] que aseguran un efecto catalítico del oxígeno. En particular, la reactividad de la calcopirita frente a oxidación directa por oxígeno se ha determinado es muy baja y se descarta que sea el oxígeno el principal agente oxidante.

Si bien se ha detectado que la presencia de oxígeno cataliza la velocidad de oxidación férrica, al desestabilizar la estructura del mineral disminuyendo la energía de activación, el efecto catalítico sobre la reacción es bajo aunque no despreciable. Por otro lado, no es posible potenciar la catálisis mediante aumento de presión de oxígeno, ya que la concentración de oxígeno disuelto también incide en la oxidación de ión ferroso a férrico en solución aumentando el potencial electroquímico y, como se ha descrito, esto conlleva cambio de mecanismo en la reacción de disolución del mineral desfavoreciéndose la recuperación de cobre.

De acuerdo a las propiedades del oxígeno que permiten su efecto catalítico sobre la disolución del mineral de calcopirita, el que ha sido ya reportado en experimentos electroquímicos, se puede ver que corresponden a características de la molécula que le confieren su alto poder oxidante, estas son su elevada electronegatividad atómica respecto a todos los elementos exceptuando el flúor (Figura 1.8), y su comportamiento diradical debido a sus dos electrones desapareados, que además le dan propiedad paramagnética. Todo esto convierte al oxígeno en una molécula que termodinámicamente gana alta estabilidad energética al reducirse a su estado -2, por lo que es coherente suponer que interaccionará químicamente con el mineral sulfurado, sin embargo su comportamiento diradical conlleva muy baja reactividad cinética y la reacción procede lento permitiendo que otro agente oxidante, como el ión férrico, con mayor reactividad reaccione favoreciéndose de la interacción oxígeno – mineral.

En la oxidación de calcopirita, u otro mineral sulfurado, por oxígeno disuelto, el comportamiento del oxígeno hacia el mineral sería el mismo, donde los protones en solución reaccionarían con el oxígeno polarizado que se encuentra adsorbido para formar agua. Este tipo de adsorción ha sido comprobado para pirita [S. Wei *et al*, 2004].

La oxidación del azufre elemental que se forma como producto de la oxidación del mineral sulfurado, transcurre más lento, y bajo todas las condiciones impuestas experimentalmente se detectó en el mineral residual. La mayor generación de ácido en los sistemas con mayor poder oxidante no permite esclarecer cual es el agente oxidante directo de esta reacción, ya que al incrementar la concentración de oxígeno se incrementa también la concentración de ión férrico y puesto que los oxígenos del sulfato se integran desde agua [Thurston *et al*, 2009], cualquiera de ellos podría ser el oxidante de acuerdo a las Ecuaciones 1.3 y 1.4, aunque si se extrapola el resultado de la oxidación del mineral hacia la oxidación de azufre elemental, es válido inferir que sería el ión férrico el agente oxidante y que el oxígeno tendría efecto catalítico en esta reacción. Además el oxígeno adsorbido en la capa de azufre elemental permitiría superar la barrera difusional en la velocidad global de disolución de los iones metálicos, pero dado que la lixiviación de calcopirita se promueve a potenciales bajos la acumulación de azufre elemental al largo plazo puede ser significativa e imponerse un control por difusión en la ceniza provocando un velocidad global menor. Con el fin de eliminar la capa de azufre elemental, se propone implementar una lixiviación biológica que catalice la oxidación de éste, pero que no sea capaz de catalizar la oxidación de ión ferroso (Figura 6.1).

Como se determinó, la cinética de oxidación de ión ferroso en el seno de la solución es de primer orden los primeros días y luego se torna de orden cero con tasas de cambio muy bajas. En presencia de calcopirita ocurre también oxidación a nivel de superficie del mineral por lo que en el sistema global de lixiviación se tienen dos agentes oxidantes del ión, aunque las curvas decrecen de forma similar por lo que se deduce que la reacción global procedería de la misma forma; en el periodo de decrecimiento de

orden cero, la desaparición de ión ferroso es lenta y se contrarresta con la aparición producto de la lixiviación, con lo que se tiende a un equilibrio dinámico de las reacciones que involucran a los iones de hierro. Dicho equilibrio depende de la presión parcial de oxígeno, como se mostró en la Ecuación 5.3, y del pH de la solución. En la biolixiviación clásica se ha buscado mantener altas concentraciones de ión férrico catalizando la reacción de oxidación en el seno de la solución e impedir el letargo que sufre naturalmente. Sin embargo, el efecto que produce el aire por sí sólo, es decir, el potencial electroquímico que se alcanza aeróbicamente, es suficiente para mantener un potencial que promueve la lixiviación de calcopirita.

En el Anexo H se presentan resultados de lixiviación aireada de calcopirita de diferente origen también a 70°C y pH 1,5; la que resultó ser mucho más reactiva, pero queda en evidencia que los resultados obtenidos en este trabajo se pueden extender a la calcopirita en general puesto que la cinética de lixiviación es la misma, más aun, el potencial electroquímico de equilibrio establecido es de 430 [mV vs Ag/AgCl] al igual que el obtenido en la condición aireada de este trabajo. De acuerdo a esto, se puede decir que la lixiviación de calcopirita a 70°C y pH 1,5 se beneficia en presencia de ión ferroso inicial bajo ambiente aireado, y de catalizar biológicamente el proceso, esto debiese ser sólo en la oxidación de azufre elemental con tal de eliminar barreras difusionales.

## 8. Conclusiones

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo permite concluir que el principal agente oxidante de la calcopirita en presencia de ión ferroso y aire es el ión férrico generado, y que a potenciales electroquímicos menores a 450 [mV vs Ag/AgCl] la velocidad de disolución mejora notablemente, posicionando a la lixiviación química por sobre la biolixiviación en presencia de microorganismos ferrooxidantes que opera a potenciales altos (sobre 600 mV).

Se concluye que el mecanismo de lixiviación férrica de calcopirita que predomina a potenciales bajos (<450 mV) es promovido por ión ferroso, al ocurrir una oxidación de este ión en la superficie del mineral que conlleva la reducción de calcopirita a calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), detectada en configuración hexagonal, la cual se oxida favorablemente por ión férrico con la consiguiente liberación de los iones de cobre, los cuales catalizan dicha reacción de disolución. A potenciales altos (>450 mV) la lixiviación férrica procede por oxidación directa de la calcopirita, siendo posible una etapa intermedia de formación de covelina ( $\text{CuS}$ ), este resulta ser un mecanismo de disolución menos eficiente al tener mayor energía de activación, que además se ve pasivado por la precipitación de jarositas.

En la lixiviación de calcopirita por oxígeno disuelto, sin ión ferroso inicialmente, se obtuvo una recuperación de cobre baja (<1%) y resultó ser insensible a la mayor presión de oxígeno en el rango 0,2 - 1 [atm], concluyéndose que esta reacción procede a tasas extremadamente bajas. Sin embargo la presencia de oxígeno en el sistema pareciese proveer de una leve catálisis para la lixiviación férrica, al cambiar el control de la velocidad global desde difusional (en ausencia de oxígeno) a control por reacción química (en presencia de oxígeno), así como al deducirse que la constante cinética  $k_s$  de la reacción de disolución aumenta frente a mayor presencia de oxígeno, infiriéndose una relación inversa entre la energía de activación y la concentración de oxígeno disuelto.

La acción catalítica del oxígeno se explica por una adsorción química del gas en la superficie del mineral sulfurado, causando polarización de enlaces covalentes en la red cristalina así como una lámina negativa hacia la solución que atrae iones positivos. Se concluye que este efecto permite la desestabilización de la estructura y a la vez aumenta la velocidad de difusión a través de la ceniza (azufre elemental poroso). También se propone un efecto desestabilizador por la tensión que se produciría debido a la interacción de los electrones desapareados del oxígeno adsorbido con los electrones en el mineral. El debilitamiento localizado de la estructura del mineral por la adsorción de oxígeno implicaría disminución en la energía de activación de la reacción de disolución. La acción catalítica del oxígeno se debería a sus propiedades de alta electronegatividad y paramagnetismo, que le conceden un gran poder oxidante desde el punto de vista termodinámico, pero debido a su baja reactividad cinética la reacción química de oxidación ocurre lentamente permitiendo que otro agente oxidante tome lugar y reaccione, favoreciéndose de la interacción oxígeno-mineral. Puesto que el efecto catalítico es independiente del mecanismo de disolución se concluye que se aplica a cualquier mineral sulfurado así como a azufre elemental.

La reactividad del oxígeno en la oxidación de ión ferroso en solución es mayor y se establecen diferencias claras en el potencial electroquímico que se alcanza bajo distintas presiones parciales. El potencial tiende a un valor constante producto de que las reacciones en el sistema convergen a un equilibrio dinámico, el

cual depende del poder oxidante del medio, mayor presión parcial de oxígeno y menor pH indican un potencial de equilibrio más alto. A 70°C el imponer de una atmósfera con presión parcial de oxígeno de ~1 [atm] resulta en potenciales del orden de 450 [mV vs Ag/AgCl] rápidamente, por lo que se concluye que aumentar más aun la presión parcial de oxígeno no tendrá efectos positivos en la lixiviación por el cambio de mecanismo que se experimenta sobre este potencial electroquímico. Por otro lado, se concluye que disminuir el pH a 1 con el fin de eliminar la pasivación del mineral por precipitados de jarositas, no es efectivo puesto que se aumenta el poder oxidante de la solución sobrepasándose el potencial umbral.

El tipo de mecanismo de lixiviación férrica comanda la eficiencia del proceso, por lo que enriquecer de oxígeno el medio con el fin de aumentar el efecto catalítico no tiene resultados positivos, y es el aire el mejor ambiente para la lixiviación a 70°C y pH 1,5 ya que provee oxígeno en bajas cantidades, estableciéndose un potencial de equilibrio alrededor de 430 [mV vs Ag/AgCl]. Por lo tanto, en la lixiviación en reactores agitados, se debiera burbujear aire para obtener tasas de disolución más eficientes. Considerando que la oxidación de azufre elemental es lenta en este ambiente y al largo plazo podría presentar una barrera difusional importante, se concluye que sería adecuado implementar un proceso de biolixiviación con microorganismos termófilos sulfooxidantes (no ferrooxidantes) como *Metallosphaera prunae* y *Acidianus brierleyi*, con el propósito de alcanzar mayores porcentajes de recuperación.

## 9. Referencias bibliográficas

Arce Elsa M., González Ignacio, 2002. A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. *International journal of Mineral Processing*, 67: 17-28.

Baron Dirk y Palmer Carl, 1996. Solubility of jarosite at 4-35°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60: 185-195.

Brian J. Reedy, James K. Beattie, Richard T. Lawson, 1993. A vibrational spectroscopic 18O traces study of pyrite oxidation. *Chemical Australia*, 8: 389-391.

C.I. Pearce, R.A.D. Patrick, D.J. Vaughan, C.M.B. Henderson y G. van der Laan, 2006. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu  $d^9$  and  $d^{10}$  characteristics. *Revista Geochimica*, 70: 4635-4642.

Codelco, 2005. La biohidrometalurgia en Codelco “Hacia una mirada integral de Codelco”. Consulta online: <http://www.codelco.com/prensa/presentaciones/pdf/biotecnologia.pdf>

Crundwell F.K., 1988. The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 21: 155-190.

D. Howard y F.K. Crundwell, 1999. A kinetic study of the leaching chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus*. *Process Hydrometallurgy*, 9: 209-217.

Davis Belmar Carol, 2005. Aspectos de la catálisis microbiana lixiviante mediada por *Sulfolobus metallicus* sobre calcopirita sintética a 70°C. Tesis (Ingeniero civil en Biotecnología), Universidad de Chile, Facultad de ciencias Físicas y Matemáticas. 65 h.

E.M. Cordoba, J.A Muñoz, M.L. Blázquez, F. González y A. Ballester, 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hidrometallurgy*, 93: 88-96.

Gautier Hill Verónica, 2009. Estudio de las interacciones microorganismo-mineral en la biolixiviación de la calcopirita con *Sulfolobus metallicus*. Tesis (Doctor en ciencias de la ingeniería mención química), Universidad de Chile, Facultad de ciencias Físicas y Matemáticas. 146 h.

Gautier V., Escobar B, Vargas T., 2008. Cooperative action of attached and planktonic cells during bioleaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus* at 70°C. *Hydrometallurgy*, 94: 121-126.

Hansford G.S., Vargas T., 2001. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 59: 135-145.

Hiroyoshi Naoki, Maeda Hideto, Miki Hajime, Hirajima Tsuyoshi y Tsunekawa Masami, 1998. Ferrous Promoted Chalcopyrite Leaching: Ferric formation and its effects on the leaching. *Shigen-to-Sozai*, 114: 795-800.

Hiroyoshi Naoki, Miki Hajime, Hirajima Tsuyoshi y Tsunekawa Masami, 2001. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 60: 185-197.

- Hlawiczka Paul, 1977. Introducción a la electrónica cuántica, Editorial Reverté S.A.
- J.D. Batty, G.V. Rorke, 2007. Development and commercial demonstration of the BioCOP™ thermophile process. Proceeding of International biohidrometallurgy symposium.
- Jordan H., Sanhueza A., Gautier V., Escobar B. y Vargas T., 2006. Electrochemical study of the catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite at 70°C. Hydrometallurgy, 83: 55-62.
- K. Sasaki, Y. Nakamuta, T. Hirajima y O.H. , 2009. Tuovinen Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Hydrometallurgy, 95: 153-158.
- K. Sato, Y. Harada, M. Taguchi, S. Shin y A. Fujimori, 2009. Characterization of Fe 3d states in CuFeS<sub>2</sub> by X-ray emission spectroscopy. Physica status solidi-applications and materials science, 206(5): 1096-1100.
- Klein Cornelis y Hurlbut Cornelius S. Manual de Mineralogía, 1997. Editorial Reverté S.A., 4ta Edición.
- Levenspiel Octave, 2000. Ingeniería de las reacciones químicas, editorial Repla S.A, 2da edición.
- M B Stott, 2002. The microbial-promoted leaching of chalcopyrite- an investigation of the chemical and biological factors that affect dissolution rates. Tesis (Doctorate of Philosophy). Waterford, Irlanda. CSIRO Minerals. 123 h.
- Meruane G, Cárcamo C, Vargas T., 2003. Kinetics of ferrous iron oxidation with *Sulfolobus metallicus* at 70°C. Proceeding of International biohidrometallurgy symposium.
- Millero F.J., Huang F. y Laferiere A.L. , 2002. Solubility of oxygen in the major sea salts as function of concentration and temperature. Revista Marine Chemistry, 78: 217-230.
- N. Balci, W. C. Shanks III, B. Mayer y K.W. Mandernack, 2007. Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite. \_Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 3796-3811.
- N. Hiroyoshi, S. Kuroiwa, H. Miki, M. Tsunekawa y T. Hirajima, 2004. Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solution. Hydrometallurgy, 74: 103-116.
- Osseo-Asare K., 1992. Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes. Hydrometallurgy, 29: 61-90.
- P.H-M. Kinnunen, V.L.A. Salo, S.O. Pehkonen y J.A. Puhakka, 2003. Chemical chalcopyrite leaching and biological ferric solvent production at pH below 1. Proceeding of International biohidrometallurgy symposium.
- Padilla R. Pavez P. Ruiz M.C., 2008. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>. Hydrometallurgy, 91: 113-120.

Paipa Gómez Carolina, 2004. Estudio cinético de la precipitación de jarositas en el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4\text{-M}_2\text{SO}_2$  a  $70^\circ\text{C}$ . Tesis (Doctor en Química), Universidad de Chile, Facultad de ciencias Químicas y Farmacéuticas. 225 h.

Petiau J., Sainctavit P. y Calas G., 1988. KX-ray absorption spectra and electronic structure of chalcopryrite  $\text{CuFeS}_2$ . *Materials Science and Engineering*, B1: 237-249.

Qiu Ting-sheng, Nie Guang-hua, Wang Jun-feng y Cui Li-feng, 2007. Kinetic process of oxidative leaching of chalcopryrite under low oxygen pressure and low temperature. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 17: 418-422.

R. E. Rivera-Santillán, A. Ballester, M.L. Blázquez y F. González, 1999. Bioleaching of a copper sulphide flotation concentrate using mesophilic and thermophilic microorganisms. *Process Hydrometallurgy*, 9: 149-158.

S. H. Kock, K. Naldrett, C.A du Plessis, 2005. Optimal oxygen and carbon dioxide concentrations for thermophilic bioleaching archaea. *Proceeding of International biohidrometallurgy symposium*.

S. Joe, T. Chida, M. Sakoda, H. Nakamura, M. Tamura y N. Sato, 2009. Effect of sulfuric acid concentration on chalcopryrite concentrate chemical leaching. *Advanced Materials Research*, 71-73: 353-356.

S. Wei, H Yue-hua, Q. Guan-zhou y Q. Wen-qing, 2004. Oxygen adsorption on pyrite (100) surface by density functional theory. *Journal Central South University Technology*, Vol. 11 N° 4.

Shippers Axel, 2005. Anaerobic iron sulfides oxidation. *Proceeding of International biohidrometallurgy symposium*.

Simándi László I. 1992. Catalytic activation of dioxygen by metal complexes. Kluwer Academic Publishers.

Thurston R.S., Mandernack K.W. y Shanks III W.C., 2010. Laboratory chalcopryrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*: Oxygen and sulfur isotope fractionation. *Chemical Geology*, 269: 252-261.

Tributsch Helmut, 2001. Direct versus indirect bioleaching, *Hydrometallurgy*, 59: 177-185.

Vilcáez Javier, Yamada Ryoichi, Inoue Chihiro, 2009. Effect of pH reduction and ferric ion addition on the leaching of chalcopryrite at thermophilic temperatures. *Hydrometallurgy*, 96: 62-71.

W. Sand, T. Gehrke, P. Jozsa y A. Sghippers, 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59: 159-175.

Wold Aaron y Dwight Kirby, 1993. Solid state chemistry: synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides. Chapman & Hall.

Y. Mikhlin, Y. Tomashevich, V. Tauson, D. Vyalikh, S. Molodtsov y R. Szargan, 2005. A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , and chalcopryrite,  $\text{CuFeS}_2$ . *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena*, 142: 83-88.



Y.L. Mikhlin, Y. V. Tomashevich, I.P. Asanov, A.O. Okotrub, V.A. Varnek y D.V. Vyalikh, 2004. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite reacted in acidic solutions. *Applied Surface Science*, 225: 395-409.

## 10. Anexos

### A. Protocolos

#### Cobre total por absorción atómica

- Se instala el equipo con lámpara de cátodo hueco para cobre.
- Se ingresa blanco de agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde)
- Se preparan patrones de 0,5; 1; 3 y 5 [ppm] en agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde) a partir de un estándar de cobre de 1000 [ppm]
- Se ingresan los patrones al equipo
- Se diluyen las muestras X veces en agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde) a una concentración entre 0,5 -5 [ppm]
- Se mide en espectrofotómetro de Absorción atómica a 324,8 [nm] correspondiente a la longitud de onda primaria con sensibilidad de 0,077 [ppm] rango lineal hasta 5 [ppm]. Se aplica extensión de curva hasta 10 [ppm] de ser necesario.
- Se aplica factor de dilución X.

#### Fierro total por absorción atómica

- Se instala el equipo con lámpara de cátodo hueco para fierro.
- Se ingresa blanco de agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde)
- Se preparan patrones de 1; 3; 5 y 10 [ppm] en agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde) a partir de un estándar de fierro de 1000 [ppm]
- Se ingresan los patrones al equipo
- Se diluyen las muestras X veces en agua ácida desionizada pH 1,5 (pH 1 si corresponde) a una concentración entre 1-10 [ppm]
- Se mide en espectrofotómetro de Absorción atómica a 248,3 [nm] correspondiente a la longitud de onda primaria con sensibilidad de 0,1 [ppm] rango lineal hasta 5 [ppm]. Se aplica extensión de curva hasta 10 [ppm] de ser necesario.
- Se aplica factor de dilución X.

#### Fierro total por colorimetría

- Se diluye la muestra X veces a una concentración menor a 100 [ppm]
- Se toma 100 [µl] de muestra diluida
- Se agregan 100 [µl] de hidroxilamina
- Se agita
- Se agregan 400 [µl] de orto-fenantrolina
- Se agita

- Se agregan 1,9 [ml] de agua destilada
- Se agita
- Se mide en espectrofotómetro UV-visible a 560 [nm] con curva de calibración para  $\text{Fe}^{+2}$  por orto-fenantrolina y aplicando factor de dilución  $25 \cdot X$ .

*ión ferroso por colorimetría*

- Se diluye la muestra X veces a una concentración menor a 100 [ppm]
- Se toma 100 [ $\mu\text{l}$ ] de muestra diluida
- Se agregan 400 [ $\mu\text{l}$ ] de orto-fenantrolina
- Se agita
- Se agregan 2 [ml] de agua destilada
- Se agita
- Se mide en espectrofotómetro UV-visible a 560 [nm] con curva de calibración para  $\text{Fe}^{+2}$  por orto-fenantrolina y aplicando factor de dilución  $25 \cdot X$ .

## **B. Cinética de oxidación de ión ferroso mediante oxígeno disuelto**

Los experimentos sin calcopirita permiten conocer la cinética de la reacción de oxidación de ión ferroso en el seno de la solución. Los datos de la curva de ión ferroso en solución no se ajustan a una cinética única, produciéndose un cambio luego de un tiempo de incubación, con esto se subentiende que se trata de una cinética compleja en que la aparición de productos de la reacción tiene influencia en la velocidad de reacción [Levenspiel, 2000<sup>26</sup>].

Se tiene un primer orden de reacción si la velocidad de desaparición es proporcional a la concentración (Ec. B.1). A partir de su forma integrada (Ec. B.3) se puede ensayar los datos experimentales al graficar la recta  $\ln(C/C_0)$  vs tiempo.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_1 = k_1 * C \quad (\text{Ec. B. 1})$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 * t \quad (\text{Ec. B. 2})$$

La reacción es de orden cero si la velocidad de desaparición es constante (Ec. B.2), por lo que su forma integrada (Ec. B.4) corresponde a la ecuación de una recta.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_2 = k_2 \quad (\text{Ec. B. 3})$$

$$C - C_0 = -k_2 * t \quad (\text{Ec. 10.4})$$

En la Figura 10.1, se puede ver que la cinética de desaparición de ión ferroso es de primer orden los primeros días, y que a mayor concentración del ión inicial más puntos se ajustan a esta cinética. Luego, se puede ver que la cinética se vuelve de orden cero, aunque el error asociado es alto. En particular para la condición A1 la oscilación de los datos, dado que no hay un agente reductor en el medio, se debe principalmente al error de medición.

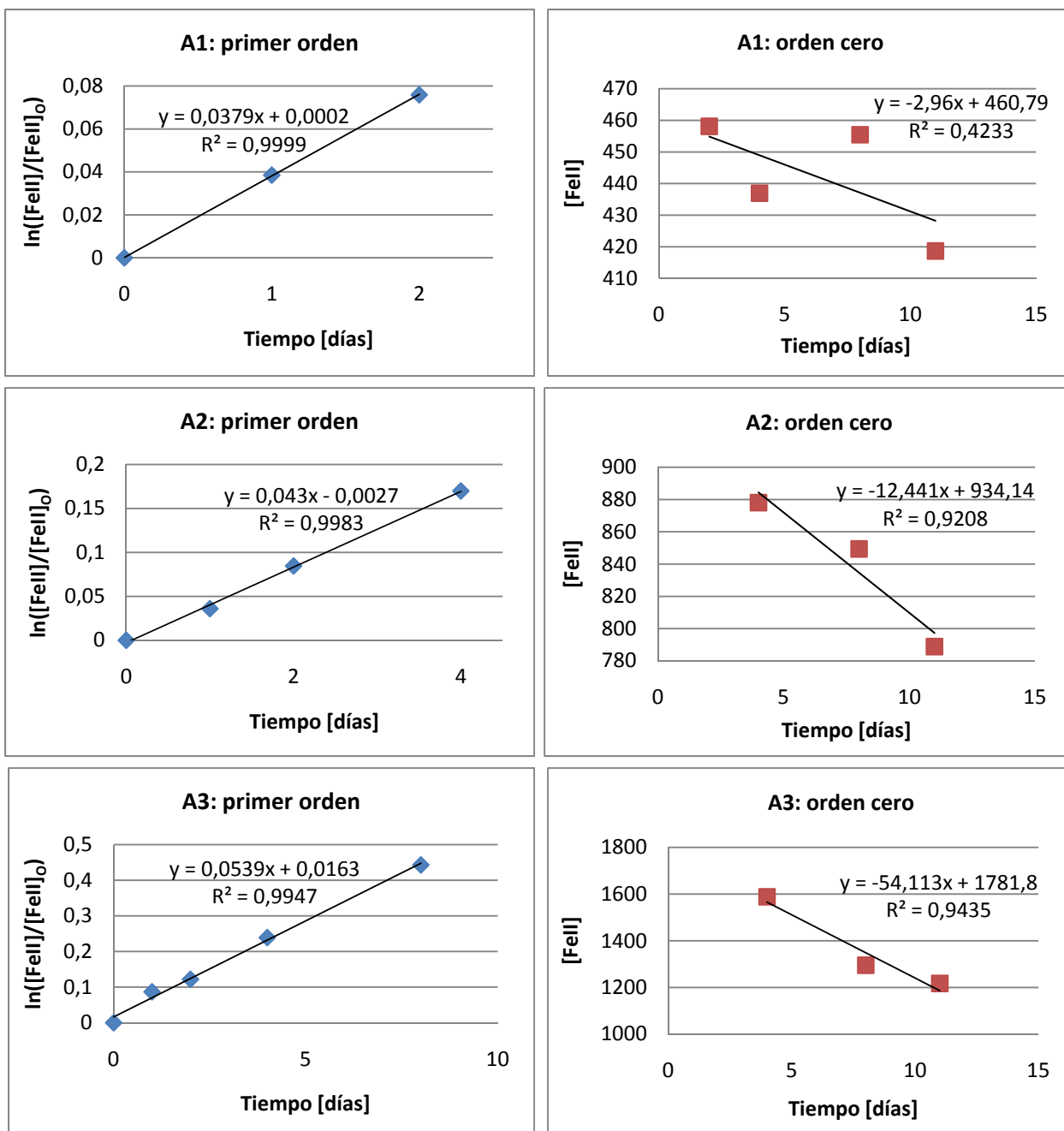


Figura B.1 Cinética de la reacción de oxidación aeróbica de ión ferroso en solución.

### C. Difractogramas mineral residual experimentos aireados

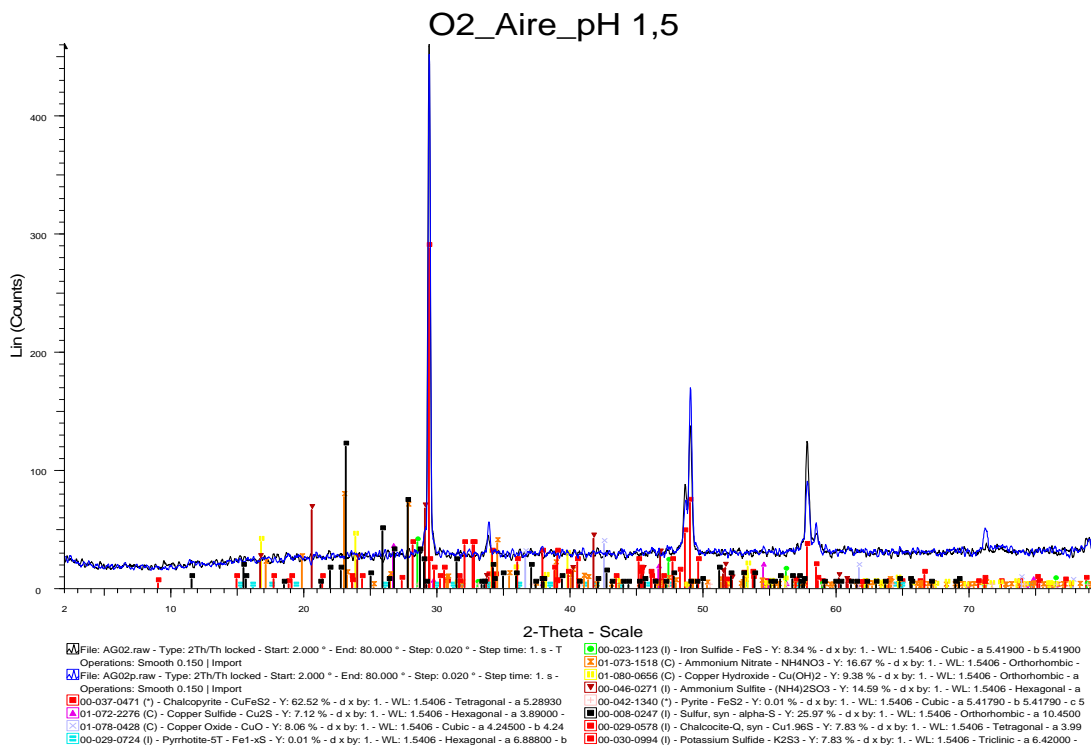


Figura C.1 Difractograma experimentos O2

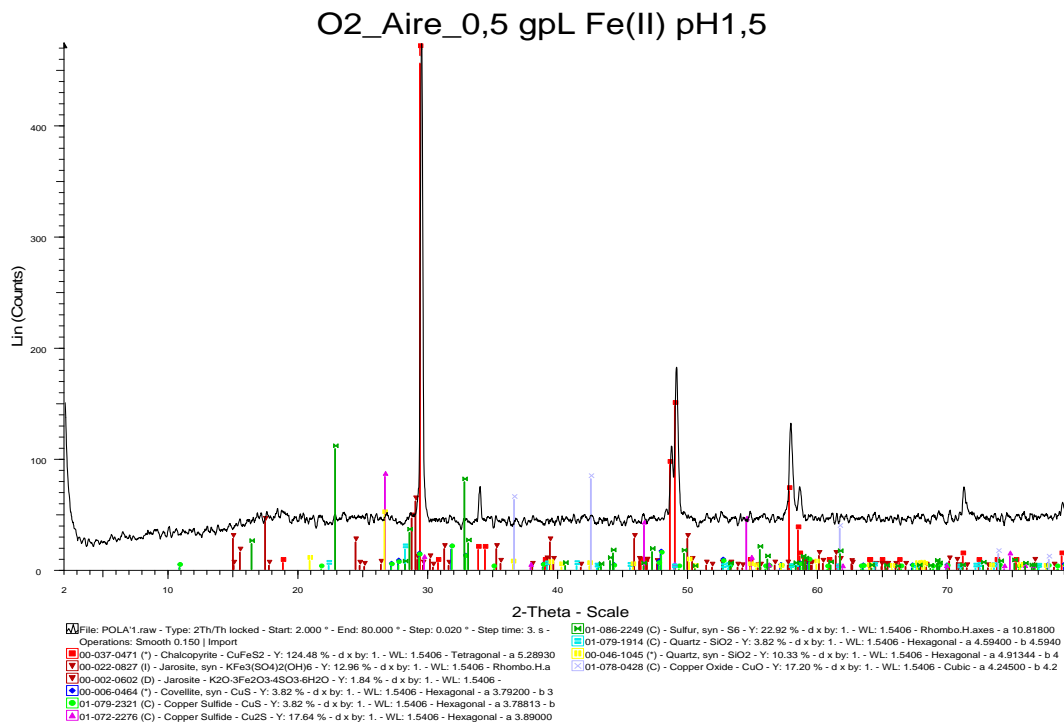
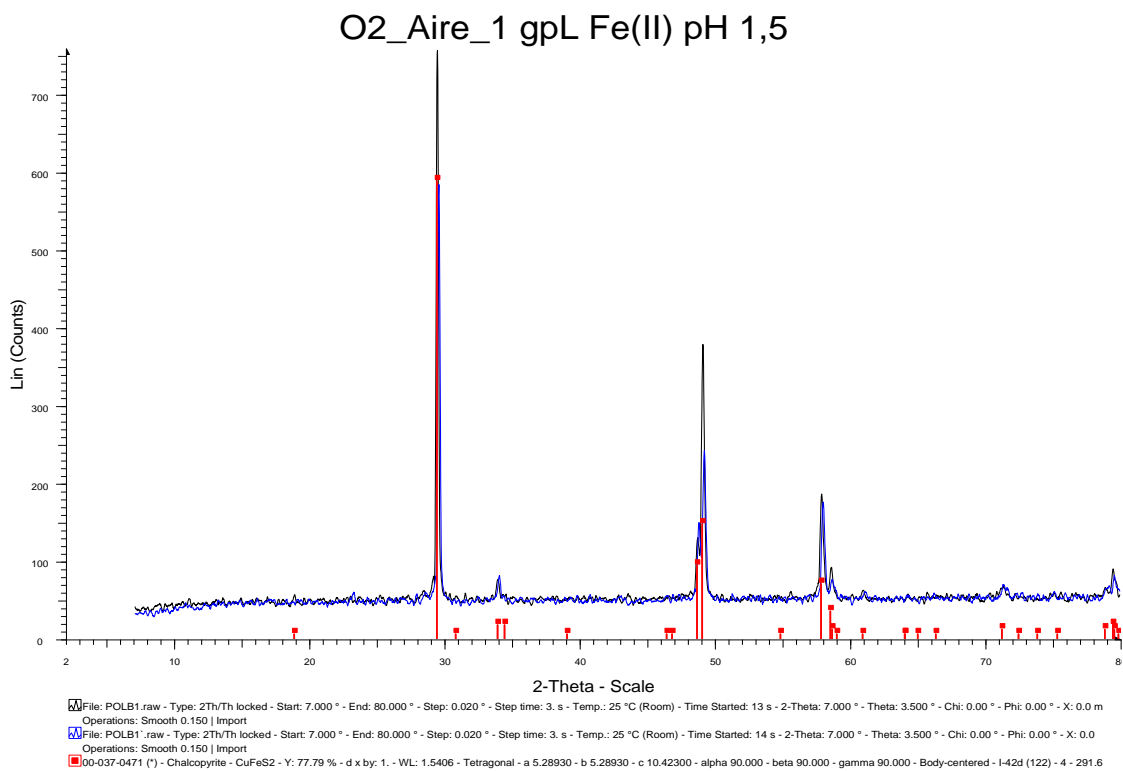
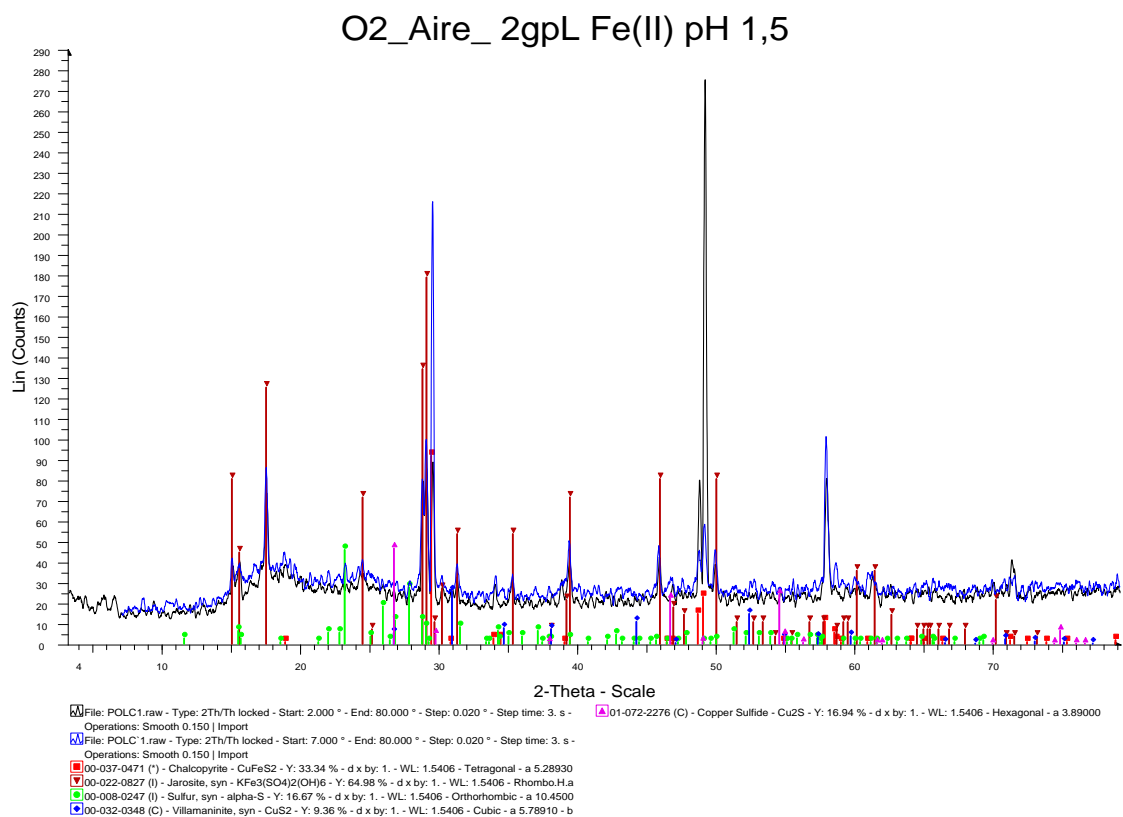


Figura C.2 Difractograma experimentos F1



**Figura C.3** Difractograma experimentos F2



**Figura C.4** Difractograma experimentos F3

### O2\_aire\_1gpL Fe(II) sin CP

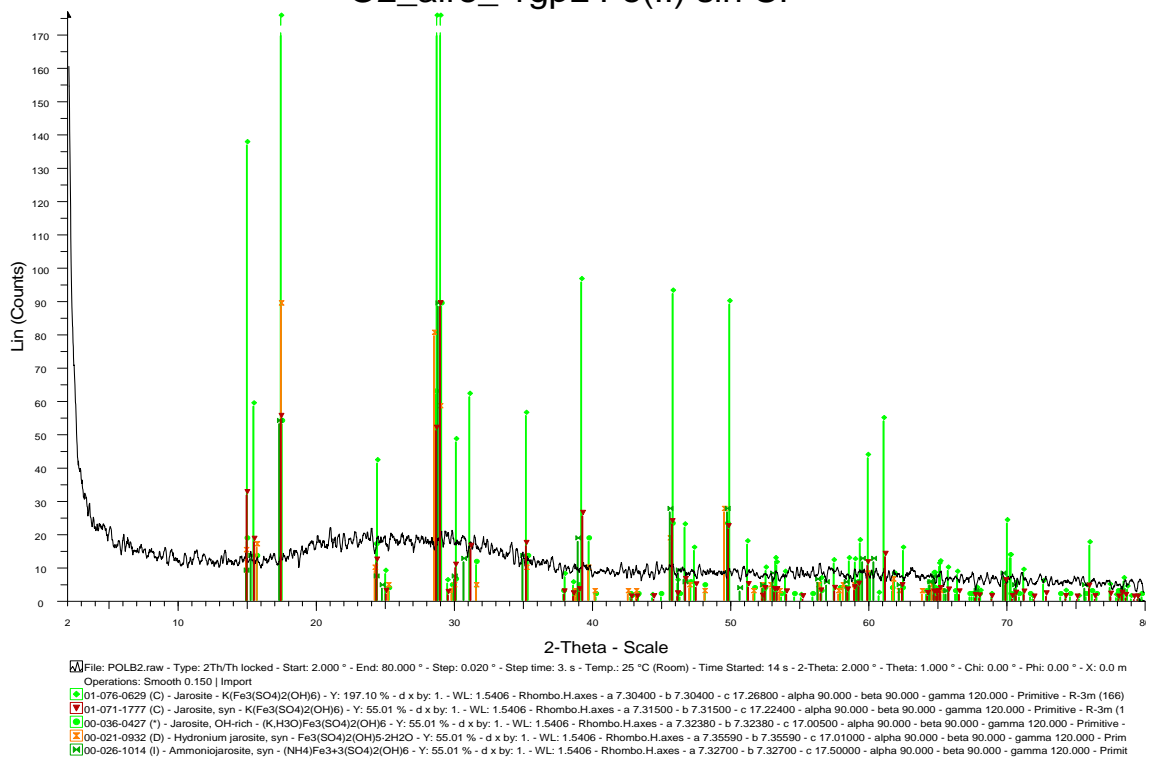


Figura C.5 Difractograma experimentos A2

### O2\_Aire\_2 gpL Fe(II) sin Cp

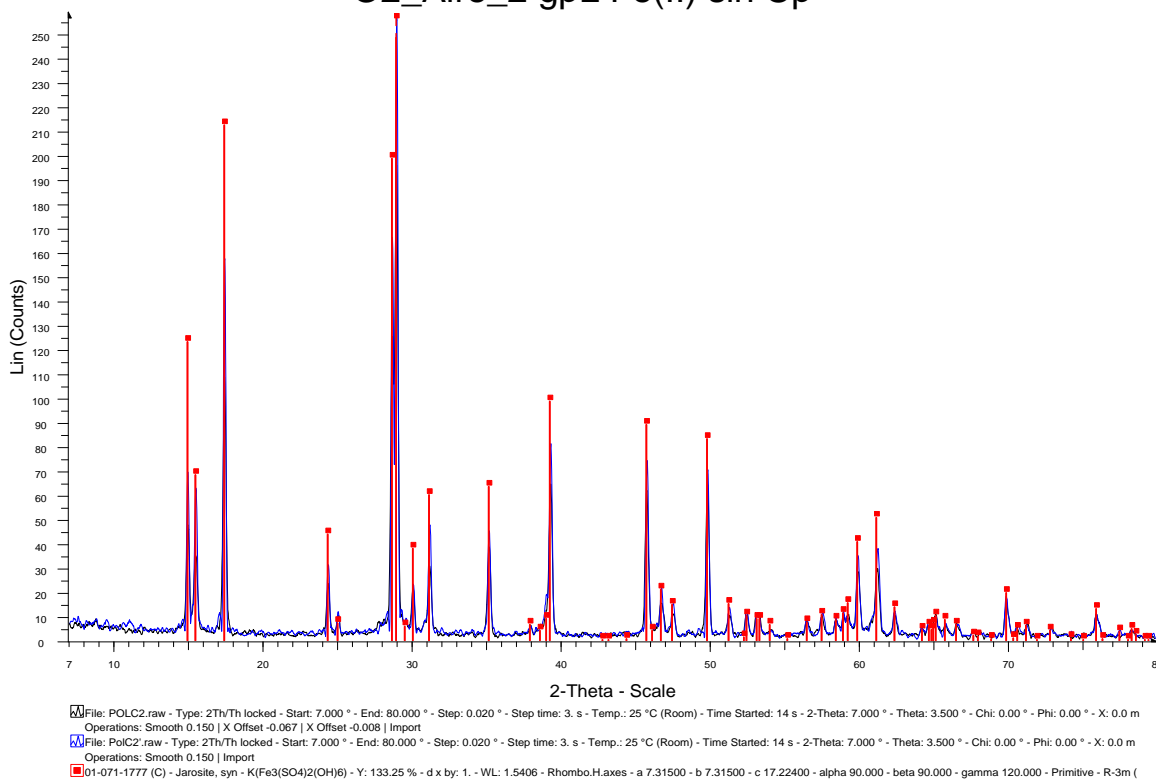


Figura C.6 Difractograma experimentos A3



## D. Diffractogramas mineral residual experimentos anaeróbicos.

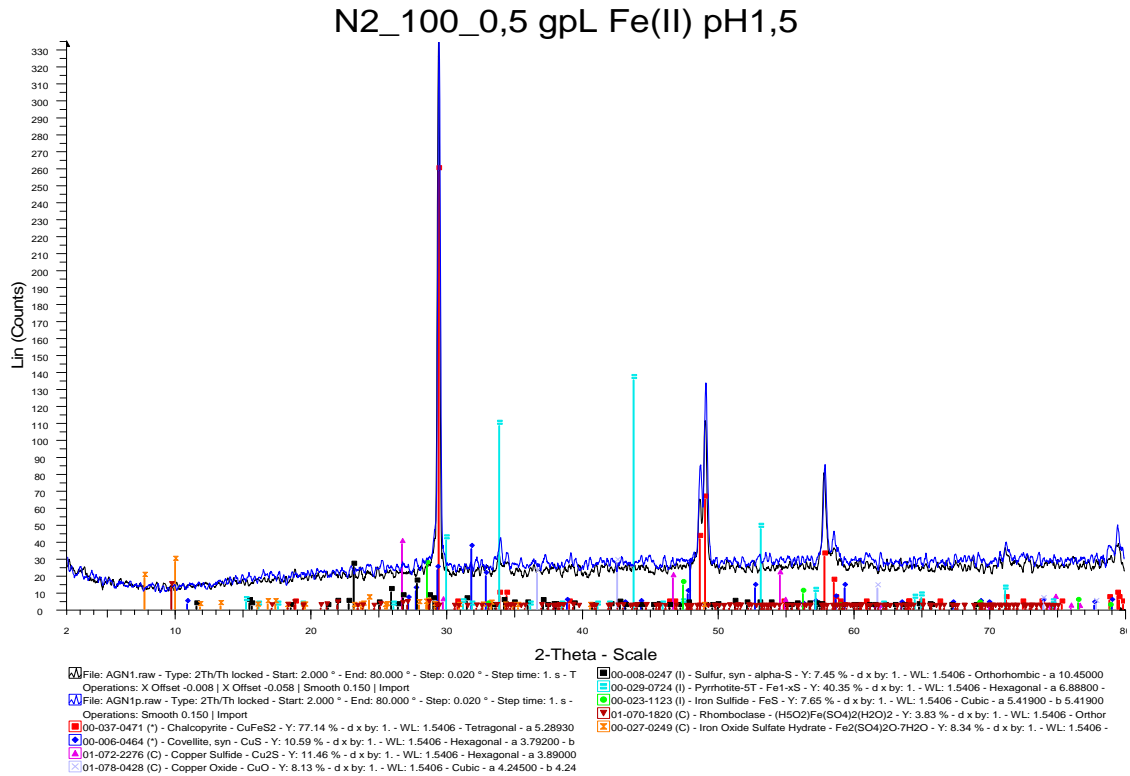


Figura D.1 Diffractograma experimentos N1

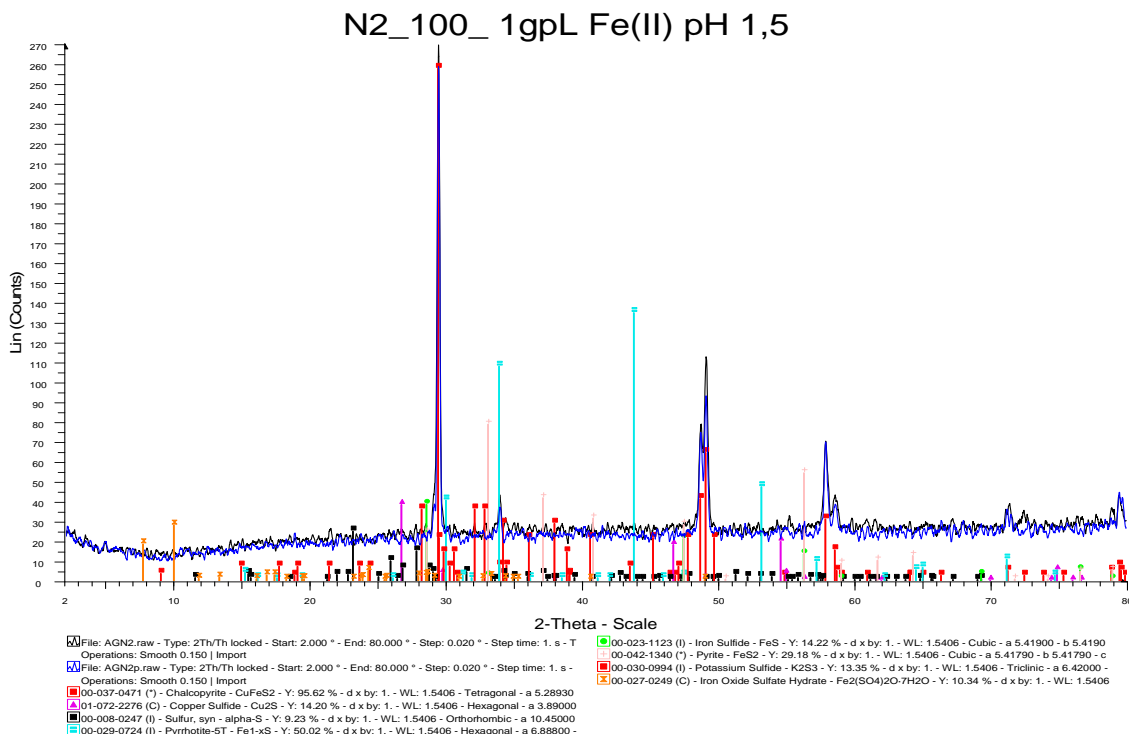
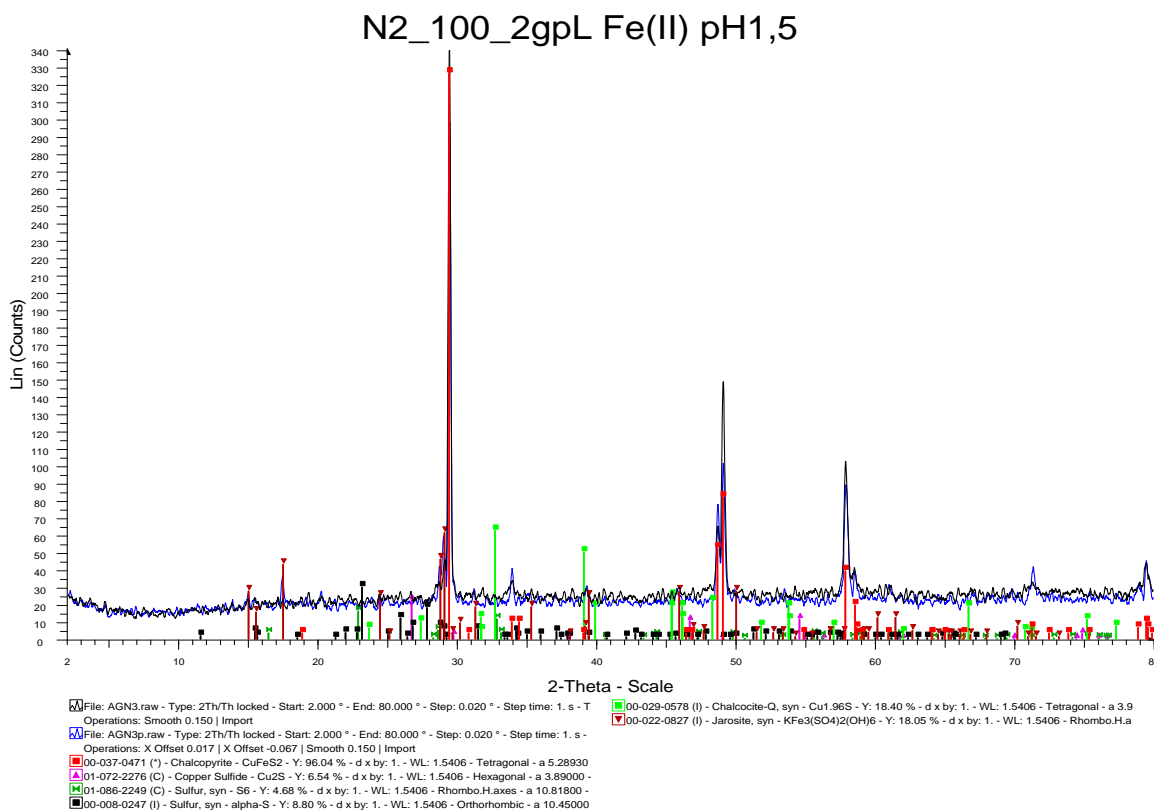
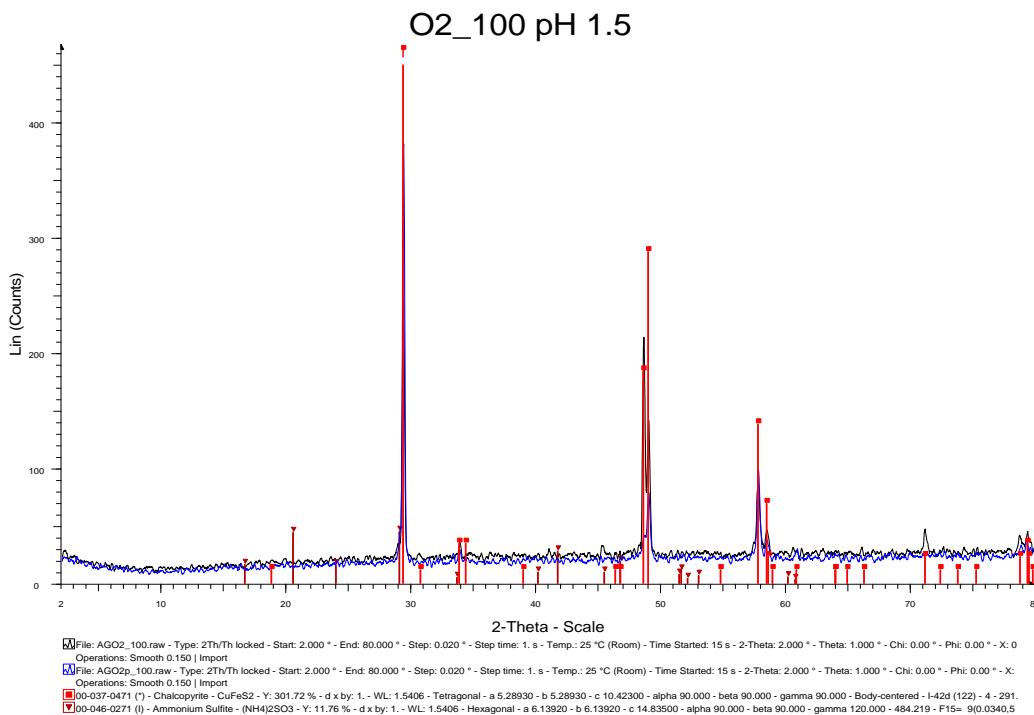


Figura D.2 Diffractograma experimentos N2



**Figura D.3** Difractograma experimentos N3

## E. Difractogramas mineral residual experimentos 100% O<sub>2</sub>



**Figura E.1** Difractograma experimentos O2-100

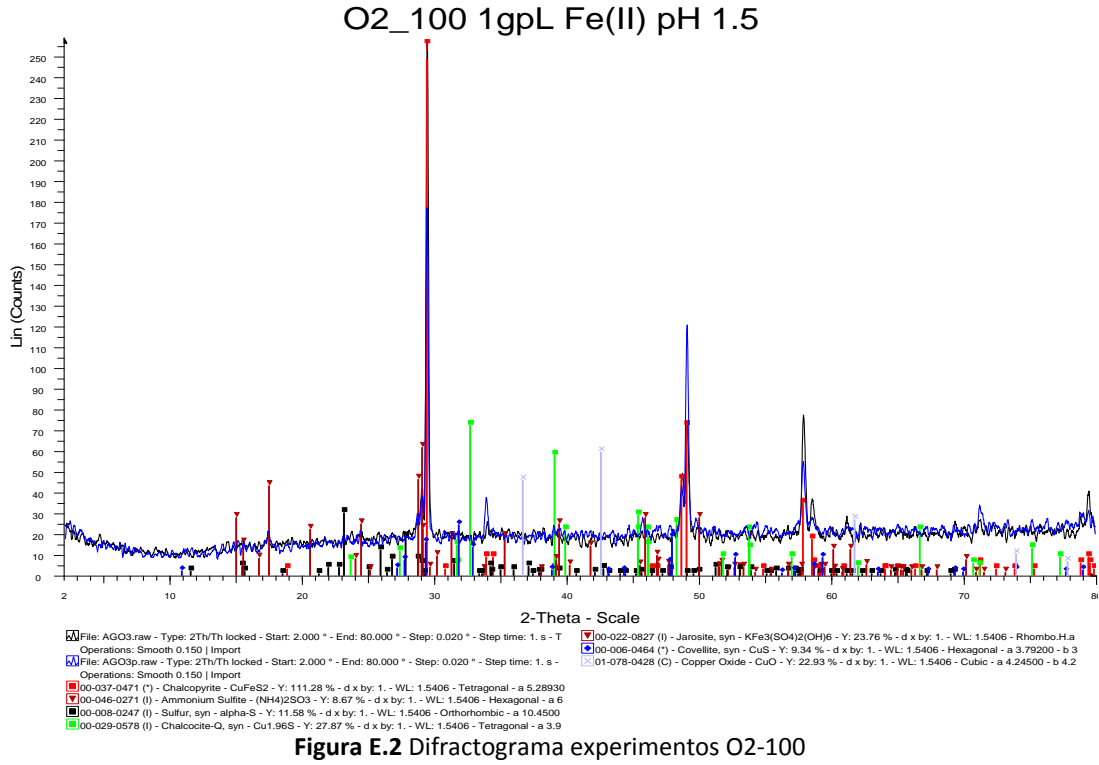


Figura E.2 Difractograma experimentos O2-100

## F. Difractogramas mineral residual experimentos 100% O<sub>2</sub> - pH 1.

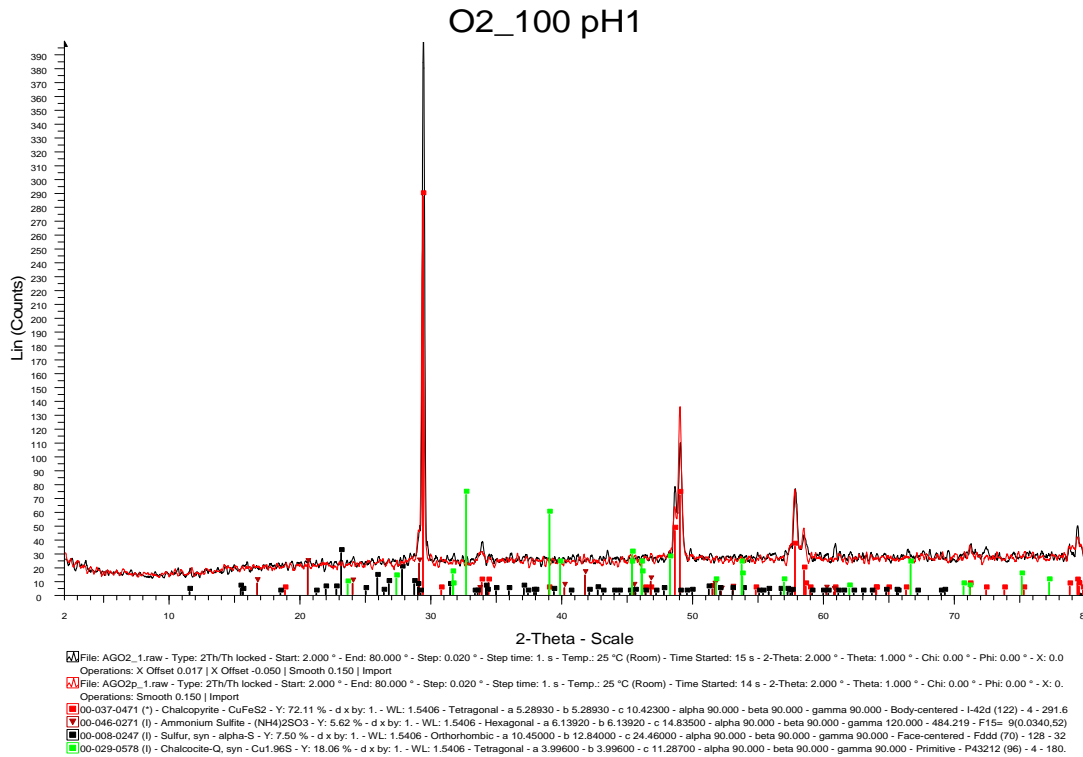


Figura F.1 Difractograma experimentos O2-pH1

### O2\_100\_0,5 gpL Fe(II) pH 1

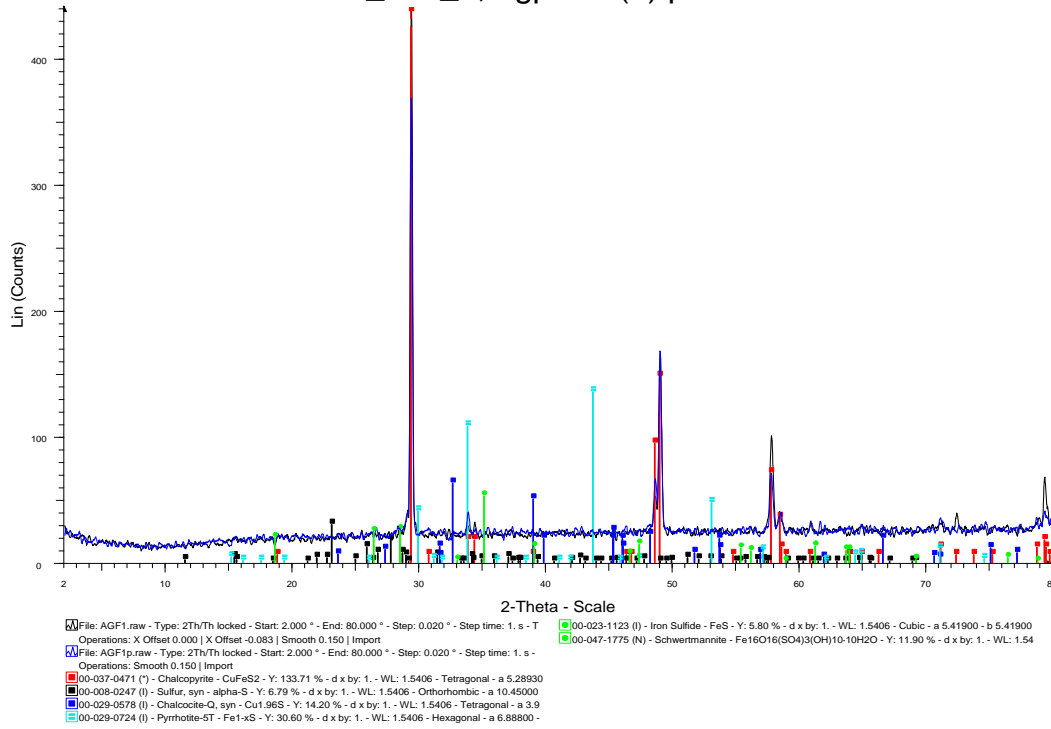


Figura F.2 Difractograma experimentos F1-pH1

### O2\_100\_1,0 gpL Fe(II) pH 1

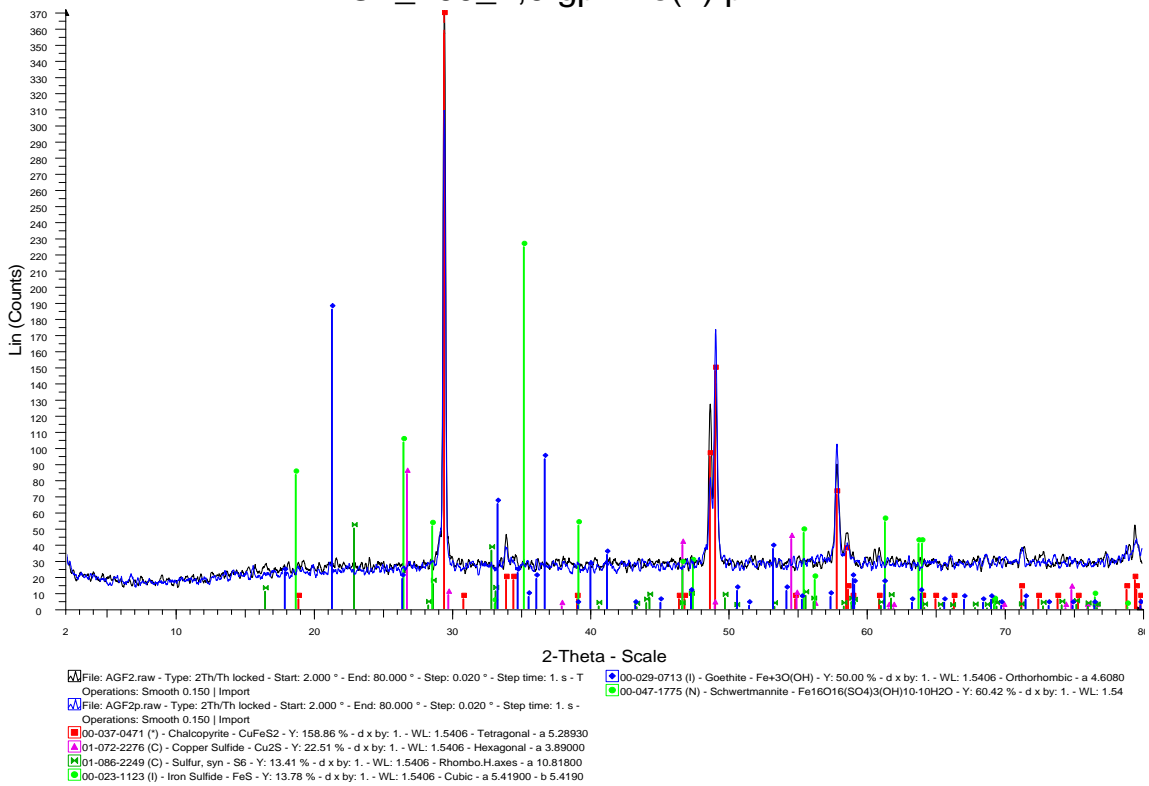
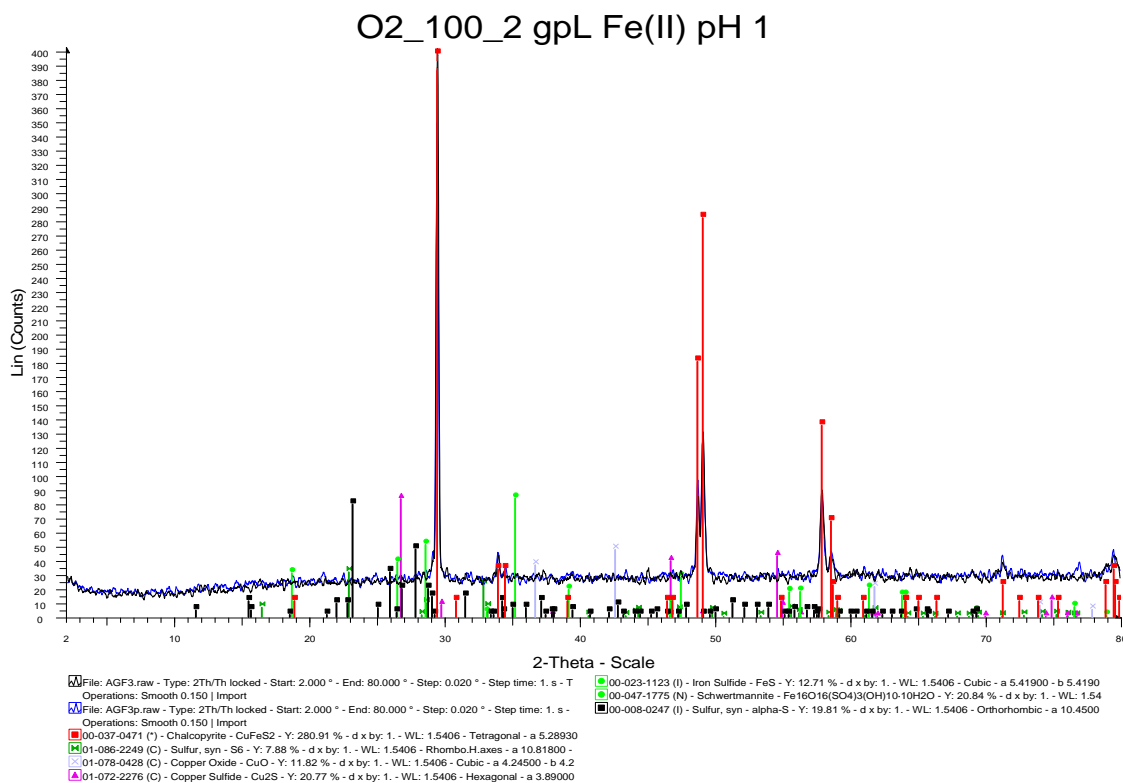


Figura F.3 Difractograma experimentos F2-pH1



**Figura F.4** Difractograma experimentos F3-pH1

## G. Tablas de datos

Se presentan a continuación los datos obtenidos de cada medición experimental para los duplicados de cada condición.

### Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente aireado

**Tabla G.1** Cobre medido (absorción atómica) experimentos aireados

Día	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,50	1,48	6,46	4,78	5,42	5,26	5,66	4,50
2	2,50	2,62	7,88	5,16	6,30	6,18	6,76	5,62
4	4,90	5,10	17,62	10,18	14,30	15,72	16,22	15,64
8	8,91	10,08	36,00	33,15	51,27	64,50	49,20	56,30
11	12,60	14,10	51,45	55,35	82,65	139,80	97,05	141,30

**Tabla G.2** Fierro total medido (absorción atómica) experimentos aireados

Día	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	0	0	497,00	499,50	1020,00	1024,00	2024,00	2106,00
1	4,68	3,12	445,50	455,00	996,00	1021,00	1994,00	1886,00
2	4,2	4,06	445,50	407,00	936,00	921,00	1942,00	1888,00
4	5,6	5,6	432,00	390,50	897,00	945,00	1798,00	1700,00
8	9,21	10,32	461,00	421,00	969,00	980,50	1497,00	1565,00
11	12,33	13,5	462,00	447,50	958,00	998,50	1458,00	1570,00

**Tabla G.3** Fierro total medido (Colorimetría ) experimentos aireados

Día	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	0	0	544,84	533,91	1645,70	1121,80	2465,50	2280,30
1	3,09	2,76	532,95	494,02	1088,60	1152,10	2129,20	2160,50
2	4,48	3,93	510,75	462,52	1034,40	1047,30	2051,80	2076,70
4	6,15	6,12	500,56	458,47	1103,80	1050,60	1865,00	1919,10
8	11,87	13,47	484,74	431,17	925,19	1021,00	1508,30	1555,90
11	11,07	10,73	474,45	420,41	1025,50	1017,70	1170,50	1170,50

**Tabla G.4** Ión ferroso medido (Colorimetría) experimentos aireados

Día	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	0	0	515,76	561,37	1442,80	1121,80	2555,30	2250,60
1	3,02	2,93	488,29	493,59	1035,50	993,43	1826,50	1931,90
2	4,5	4,48	469,25	460,52	973,73	981,00	1869,70	1869,70
4	6,33	6,28	423,06	401,28	897,15	911,70	1593,00	1674,30
8	10,68	12,05	352,69	346,63	680,59	762,40	861,94	1104,30
11	11,007	9,49	343,76	339,81	688,05	743,78	728,77	962,10

**Tabla G.5** Eh medido experimentos aireados

Día	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	410	420	320,5	317,4	316,4	314,2	308,5	308,6
1	387,1	390,1	390,6	373,4	386,1	387,4	396,2	393,6
2	382,9	386,5	395,6	380,4	392,9	393,6	402	400
4	391,2	385,3	417	412	415	415	416	416
8	394,8	392,1	428	429	434	433	438	434
11	396	394,7	426	429	437	428	441	435

**Tabla G.6** pH medido experimentos aireados

	O2	O2'	F1	F1'	F2	F2'	F3	F3'
0	1,55	1,55	1,55	1,55	1,57	1,58	1,62	1,61
1	1,59	1,58	1,50	1,49	1,53	1,53	1,57	1,58
2	1,59	1,59	1,51	1,50	1,53	1,53	1,58	1,58
4	1,57	1,58	1,53	1,51	1,57	1,55	1,58	1,59
8	1,52	1,52	1,55	1,54	1,60	1,63	1,60	1,61
11	1,60	1,60	1,58	1,54	1,62	1,65	1,59	1,64

**Tabla G.7** Hierro total medido (Absorción atómica) experimentos aireados sin calcopirita

Día	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'
0	481,61	509,00	1044,00	1041,00	2016,00	2024,00
1	465,00	470,00	1002,00	979,00	1892,00	1860,00
2	452,50	450,50	915,00	974,00	1872,00	1794,00
4	434,50	439,50	876,00	897,00	1714,00	1784,00
8	459,50	478,50	902,00	944,50	1551,00	1523,00
11	428,00	440,50	885,50	906,00	1517,00	1482,00

**Tabla G.8** Hierro total medido (Colorimetría) experimentos aireados sin calcopirita

Día	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'
0	562,14	637,10	1128,00	982,47	2178,40	2310,10
1	488,58	525,80	1067,60	1185,30	2154,30	2117,60
2	530,71	483,39	1072,80	1093,70	2063,50	1963,10
4	489,11	509,88	1067,10	1081,40	2146,10	2037,00
8	458,51	418,77	963,61	994,56	1407,70	1544,60
11	451,47	417,69	912,60	945,95	1427,10	1323,10

**Tabla G.9** Ión ferroso medido (Colorimetría) experimentos aireados sin calcopirita

Día	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'
0	535,00	549,97	1193,70	1009,50	2372,30	2227,60
1	484,46	504,44	1037,10	1117,10	1963,20	1978,10
2	487,17	469,08	1030,30	1108,10	1826,40	1904,60
4	461,73	470,04	916,89	928,89	1608,50	1736,50
8	413,40	395,34	860,73	776,01	972,26	1160,80
11	354,51	318,23	642,92	636,63	1126,90	861,98

**Tabla G.10** Eh medido experimentos aireados sin calcopirita

Día	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'
0	316,6	316,5	311,6	311,6	307,8	306,9
1	363,4	364,2	369,2	369,6	384,5	382,1
2	367,8	369	371,4	372,4	392,4	390,6
4	383,2	384,6	391,1	391,4	416	418
8	401	399	417	418	432	431
11	405	404	426	427	438	438

**Tabla G.11** pH medido experimentos aireados sin calcopirita

Día	A1	A1'	A2	A2'	A3	A3'
0	1,55	1,55	1,57	1,57	1,61	1,61
1	1,53	1,53	1,53	1,54	1,57	1,58
2	1,53	1,53	1,53	1,53	1,56	1,52
4	1,54	1,54	1,55	1,54	1,61	1,61
8	1,55	1,55	1,55	1,56	1,58	1,57
11	1,54	1,54	1,57	1,57	1,56	1,56

Lixiviación química mediada por ión ferroso inicial en ambiente nitrogenado

**Tabla G.12** Cobre medido (Absorción atómica) experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,52	1,66	1,66	1,82	1,78	4,72
2	1,62	1,82	1,82	1,88	1,62	1,72
3	2,02	2,54	2,54	2,14	1,68	1,74
6	2,72	2,68	2,34	2,24	1,62	2,04
8	2,78	3,20	3,62	3,48	3,74	4,06
10	2,94	3,78	4,58	5,24	5,44	6,48
13	3,27	5,46	6,33	9,15	8,88	9,96



**Tabla G.13** Hierro total medido (Absorción atómica) experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	502	506	948	1006	1982	2040
1	483,5	487,5	980	964	2002	1994
2	470,5	462	942	935	1916	1864
3	500	464	971	970	1908	1942
6	414	392,5	755	782	1668	1586
8	376,5	378,5	692	733	1654	1644
10	335,5	336	689	684	1204	1162
13	381	409	844	785	1510	1476

**Tabla G.14** Hierro total medido (Colorimetría) experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	530,90	543,02	1054,90	1204,20	1857,20	2076,20
1	517,85	522,84	1008,40	1071,10	2157,70	1902,00
2	532,06	535,13	1050,50	1192,00	2311,30	1909,70
3	479,49	462,90	919,46	958,06	1544,10	1696,50
6	458,15	431,03	875,05	922,23	1734,40	1754,60
8	379,20	345,06	745,16	764,17	1541,80	1405,00
10	310,30	306,04	526,56	677,83	1215,30	1073,40
13	366,20	349,80	810,46	813,94	1571,20	1446,90

**Tabla G.15** Ión ferroso medido (Colorimetría) experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	543,22	555,53	1083,50	1122,40	2069,00	2052,00
1	539,50	527,58	999,44	1044,50	2136,30	1663,90
2	533,52	533,80	1052,80	1075,80	1735,90	1823,40
3	485,09	466,24	1033,10	980,78	1579,80	1903,50
6	462,79	441,14	892,12	929,36	1775,20	1888,80
8	379,60	329,17	771,47	744,38	1353,00	1336,00
10	330,20	304,93	539,56	622,48	1188,90	1109,50
13	377,53	341,03	748,90	715,31	1465,10	1327,10

**Tabla G.16** Eh medido experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	329,90	329,70	325,60	326,80	319,40	318,10
1	316,90	320,40	308,30	314,50	302,90	300,70
2	320,90	321,20	305,20	318,20	296,50	296,90
3	332,30	344,80	317,20	328,00	308,90	309,80
6	332,20	328,00	347,30	316,40	294,10	332,40
8	333,50	342,10	377,40	383,10	382,70	385,00
10	345,60	370,20	394,10	405,00	396,50	401,00
13	351,20	402,30	407,00	421,00	397,30	409,00

**Tabla G.17** pH medido experimentos anaeróbicos

Día	N1	N1'	N2	N2'	N3	N3'
0	1,54	1,55	1,62	1,57	1,60	1,60
1	1,62	1,63	1,63	1,60	1,61	1,61
2	1,58	1,58	1,59	1,56	1,59	1,59
3	1,59	1,59	1,59	1,57	1,61	1,60
6	1,60	1,59	1,59	1,58	1,59	1,60
8	1,59	1,58	1,59	1,55	1,58	1,60
10	1,61	1,59	1,62	1,58	1,61	1,59
13	1,56	1,57	1,59	1,56	1,57	1,54

Lixiviación química bajo atmósfera enriquecida en oxígeno

**Tabla G.18** Cobre medido (Absorción atómica) experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	0	0	0	0
2	4,36	3,96	13,08	11,12
4	6,2208	5,0688	28,5324	24,5136
7	8,676624	7,862064	43,49597	36,57541
9	10,2503	9,955862	61,10488	45,49726
11	12,06751	12,05868	95,91315	75,04492

**Tabla G.19** Hierro total medido (Absorción atómica) experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	0	0	1072	1084
2	6,42	5,43	955,16	1001,52
4	8,0226	6,6429	921,6548	967,0456
7	8,280678	8,809287	754,6496	849,0114
9	7,89842	10,37428	701,6395	743,4703
11	8,096953	11,65123	710,0492	704,3041

**Tabla G.20** Hierro total medido (Colorimetría) experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	0	0	1082,1	1087
2	5,25	5,83	974,513	1009,47
4	7,8175	6,3749	926,2554	964,6441
7	8,524525	9,651247	764,4077	892,3793
9	8,945736	12,34954	706,8322	763,6214
11	10,21837	15,10049	730,635	704,4986

**Tabla G.21** Ión ferroso medido (Colorimetría) experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	0	0	1102,8	1111,8
2	6,08	5,62	762,044	751,854
4	8,2724	7,1886	658,8913	704,5156
7	8,068172	8,875658	488,9467	588,0955
9	8,842045	11,23627	494,4284	541,8629
11	9,095261	13,18709	471,9229	416,4559

**Tabla G.22** Eh medido experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	452	447	311,3	311,3
2	420	415	432	437
4	421	416	446	441
7	424	416	449	447
9	425	425	446	443
11	424	426	447	453

**Tabla G.23** pH medido experimentos atmósfera 100% oxígeno

Día	O2-100	O2'-100	F2-100	F2'-100
0	1,50	1,50	1,58	1,58
2	1,55	1,55	1,58	1,59
4	1,55	1,55	1,63	1,62
7	1,54	1,53	1,65	1,67
9	1,53	1,54	1,63	1,64
11	1,52	1,53	1,62	1,65

Lixiviación química a pH 1 bajo atmósfera enriquecida en oxígeno

**Tabla G.24** Cobre medido (Absorción atómica) experimentos atmósfera 100% oxígeno y pH 1

Día	O2-pH1	O2'-pH1	F1-pH1	F1'-pH1	F2-pH1	F2'-pH1	F3-pH1	F3'-pH1*
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5,82	3,34	9,2	10,2	8,31	10,11	16,41	10,4
3	6,96	6,9	11,92	12,8	10,56	13,24	22,45	13,5
6	10,64	10,12	20,28	20,58	17,88	23,94	49,68	27,6
8	11,9	10,95	22,24	22,96	19,52	26,24	58,08	30
10	12,774	11,73	24,93	27,09	23,04	34,02	82,8	33,4

\*Este duplicado no se utilizó por escapar de la tendencia del resto de experimentos, infiriéndose contaminación.

**Tabla G.25** Hierro total medido (Absorción atómica) experimentos atmósfera 100% oxígeno y pH 1

Día	O2-pH1	O2'-pH1	F1-pH1	F1'-pH1	F2-pH1	F2'-pH1	F3-pH1	F3'-pH1
0	0	0	467,5	495,5	1007	966	1954	1970
2	24,48	8,73	475	492	937	963	1840	1894
3	23,1	10,6	463,5	481	906	928	1838	1856
6	25,65	13,2	410,5	403	832	884	1768	1854
8	28,02	13,02	379	390,5	769	778	1628	1622
10	29,4	18,05	388,5	395,5	787	791	1666	1654

**Tabla G.26** Eh medido experimentos atmósfera 100% oxígeno y pH 1

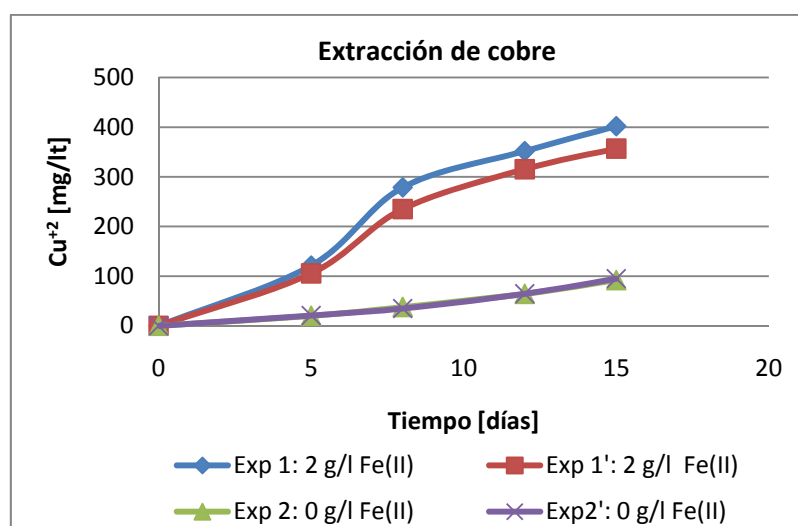
Día	O2-pH1	O2'-pH1	F1-pH1	F1'-pH1	F2-pH1	F2'-pH1	F3-pH1	F3'-pH1
0	426	440	327,5	328,7	321,2	321,1	315,2	313,3
2	437	432	441	437	430	435	442	431
3	448	442	454	450	444	446	452	446
6	437	439	460	457	455	459	468	461
8	442	442	463	459	457	460	470	463
10	447	441	470	464	466	470	476	472

**Tabla G.27** pH medido experimentos atmósfera 100% oxígeno y pH 1

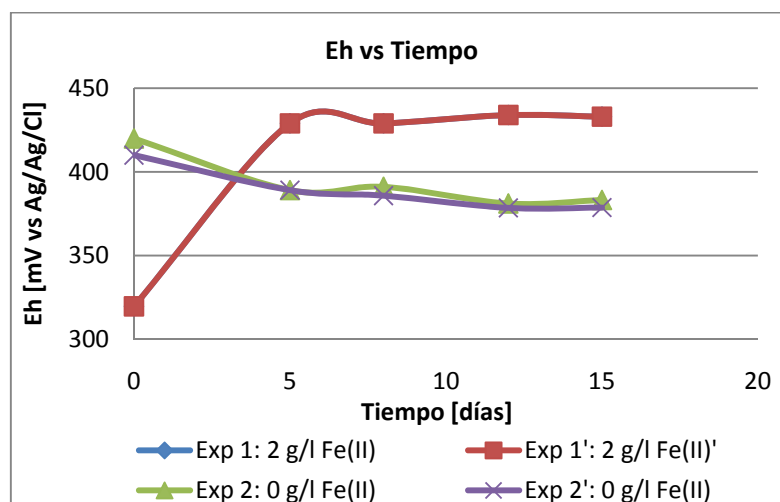
Día	O2-pH1	O2'-pH1	F1-pH1	F1'-pH1	F2-pH1	F2'-pH1	F3-pH1	F3'-pH1
0	1,02	1,02	1,04	1,03	1,04	1,04	1,06	1,07
2	1,05	1,06	1,08	1,08	1,09	1,09	1,12	1,13
3	1,00	1,00	1,02	1,03	1,05	1,05	1,07	1,08
6	1,00	1,00	1,03	1,03	1,05	1,05	1,09	1,08
8	1,01	1,01	1,04	1,04	1,05	1,06	1,09	1,09
10	1,00	1,00	1,02	1,03	1,05	1,04	1,09	1,10

## H. Lixiviación química de calcopirita mediada por ión ferroso a 70°C

Experimentos con calcopirita de distinto origen (mina El Teniente VI región, Chile) se llevaron a cabo previo al trabajo presentado, con el fin de identificar el efecto del ión ferroso sobre la disolución del mineral en condiciones aireadas. Esta muestra de calcopirita resultó ser mucho más reactiva, pero la cinética establecida es la misma. Como se puede ver en la Figura H.1, la extracción de cobre se ve favorecida por presencia del ión inicial alcanzando una recuperación muy por sobre a la que se tiene en lixiviación mediante oxígeno disuelto, y en los primeros días presenta una tendencia cuadrática. Por otro lado, en la Figura H.2 se ve nuevamente que se llega a un potencial electroquímico de equilibrio de aproximadamente 430 [mV vs Ag/AgCl] en la lixiviación bajo aire.



**Figura H.1** Recuperación de cobre con 2 g/l de Fe(II) inicial, y con 0 g/l de Fe(II) inicial en presencia de aire.



**Figura H.2** Evolución de Eh con 2 g/l de Fe(II) inicial, y con 0 g/l de Fe(II) inicial en presencia de aire.