



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

Modelación de Biopelículas de Microorganismos para Lixiviación de Minerales

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

Camila Victoria Cabezas Álvarez

PROFESOR GUÍA:

Juan Asenjo De Leuze

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

Álvaro Olivera Nappa

Barbara Andrews Farrow

SANTIAGO DE CHILE

JULIO 2011

Resumen

La biolixiviación de minerales de cobre es un proceso que ha sido ampliamente estudiado debido principalmente a la importancia económica que tiene el optimizar este tipo de procesos para así lograr una mayor recuperación del mineral deseado. El mineral sulfurado de cobre más abundante es la calcopirita, pero a su vez el más difícil de lixiviar: la acumulación de partículas insolubles sobre la superficie del mineral produce la formación de una capa impermeable, la cual impide la correcta difusión de los compuestos lixiviantes hacia el mineral, volviéndola ineficiente. Un estudio anterior realizado en nuestro laboratorio, "Non-Homogeneous Biofilm Modeling Applied to Bioleaching Processes" [1], estudia el fenómeno de acumulación de partículas de azufre insolubles sobre la superficie del mineral y sus consecuencias en la biolixiviación del mineral. Sin embargo, no toma en cuenta la precipitación de otro compuesto insoluble: la jarosita.

El objetivo de este trabajo es estudiar el fenómeno de precipitación de jarosita sobre la superficie, específicamente, de calcopirita y analizar el efecto que podría tener en la biolixiviación la formación de una capa impermeable de este compuesto. Para esto se incorporan al modelo ya estudiado las variables que definen este fenómeno, tal como los compuestos involucrados y reacciones con sus respectivos parámetros.

Lo primero que se debió analizar fue el fenómeno de precipitación de jarosita. De esta forma los resultados obtenidos pueden ser comparados con curvas experimentales y así realizar los ajustes de parámetros que sean necesarios en el modelo para lograr obtener curvas similares. Los resultados obtenidos muestran una clara tendencia en el crecimiento de la capa de jarosita sobre la superficie del mineral y en la mayoría de las curvas puede observarse la ausencia de una "etapa inicial". En algunos casos no se logró llegar a la "etapa estacionaria" debido a la larga duración de la "etapa de crecimiento". Sin embargo fue posible obtener curvas similares a la teórica en términos de duración del fenómeno, las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo las simulaciones incorporando la acumulación de azufre y formación de la biopelícula de microorganismos.

Se observó la relevancia del parámetro constante k en la obtención de distintos resultados. La variación en su orden de magnitud permitió obtener curvas muy distintas unas de otras. En el caso de los tres fenómenos ocurriendo simultáneamente, se tiene que la precipitación de jarosita se incrementa al momento que las bacterias se van multiplicando. Se cree que esto puede deberse a la presencia de ión Fe^{3+} en los alrededores de estas, el cual es utilizado por la cinética de formación de jarosita.

Agradecimientos

Primero que nada quiero agradecer a mis padres, ambos Profesores que con mucho esfuerzo lograron educar a 3 hijos que hoy son profesionales. Sin ellos nada de esto hubiera sido posible ya que su apoyo siempre ha sido incondicional.

También agradecer a mis amigos con los cuales compartí esta larga estadía en la Universidad y fueron un apoyo muy importante: Fernando Greve, Felipe Zuñiga, José Manuel Valiente, Rafael Mardones, Daniela López, José Guillermo Fuentes, Bernardo Bacigalupo y Francisca Tabilo. Y también a aquellos que estuvieron desde que comencé la especialidad: Diego Guiachetti, Jorge Lascani, Osvaldo Rodríguez, Sebastián Juri, Carlos Aguilera, Sebastián Porras y Elisa Rubí.

Por último agradecer a mi Profesor Guía, Juan Asenjo, por darme la oportunidad de realizar este estudio y a mi Profesor Co-Guía, Álvaro Olivera, ya que sin sus consejos y ayuda este trabajo hubiera sido muy difícil de realizar. Y en general agradecer a todos los profesores del Departamento ya que además de ser grandes docentes, son excelentes personas comprometidas tanto con el aprendizaje como con el bienestar de nosotros como estudiantes.

Índice de Contenidos

1. Introducción	1
1.1 Antecedentes Generales.....	1
1.1.1 Biolixiviación	1
1.1.2 Calcopirita y mecanismos de lixiviación	2
1.1.3 Modelo matemático	5
1.2 Motivación	9
1.3 Descripción del Proyecto	10
2. Objetivos.....	12
2.1 Objetivo General	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3. Metodología	13
3.1 Búsqueda Bibliográfica	13
3.2 Incorporación de Variables al modelo.....	14
3.3 Ajuste de parámetros	17
4. Resultados	19
4.1 Variación de k y masa	19
4.2 Variación de cantidad de inóculo	21
4.3 Variación de exponentes	24
4.4 Variación de exponentes y velocidad	27
4.5 Integrando ecuación autocatalítica	28
4.6 Incorporando cinéticas de formación de azufre elemental y de la biopelícula	32
5. Discusiones	34
6. Conclusiones	39
7. Referencias	40
Anexo A – Nomenclatura	41
Anexo B – Archivo de Entrada	43
Anexo C – Obtención de ecuaciones dependientes de Jarosita	47
Anexo D – Memoria de Cálculo	52
Anexo E – Códigos modificados.....	54
Anexo F –Perfiles de Concentración	59

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de la calcopirita [2].....	3
Figura 2. Mecanismos de biolixiviación [3].....	4
Figura 3. Ecuaciones utilizadas en el modelo ya estudiado [1].....	8
Figura 4. Curva experimental de precipitación de jarosita [6].....	11
Figura 5. Curva experimental para realizar comparación con resultados obtenidos.....	17
Figura 6. Curva de crecimiento de capa de jarosita.....	19
Figura 7. Curvas obtenidas en simulaciones 6, 7 y 8 respectivamente.....	20
Figura 8. Curvas obtenidas en simulaciones 9 y 10 respectivamente.....	21
Figura 9. Curvas obtenidas en simulaciones 11, 12, 13 y 14 respectivamente.....	22
Figura 10. Curvas obtenidas en simulación 15, para cantidad de inóculo igual a 3, 5, 7 y 10 respectivamente.....	23
Figura 11. Curvas obtenidas en simulación 16, variando exponentes correspondientes a Fe^{3+} , Fe^{3+} y H^+ , Fe^{3+} y NH_4^+ respectivamente.....	24
Figura 12. Curvas obtenidas en simulación 17, variando exponentes correspondientes a NH_4^+ ; H^+ y NH_4^+ ; Fe^{3+} , H^+ y NH_4^+ respectivamente.....	25
Figura 13. Curvas obtenidas en simulación 18, variando exponentes correspondientes a Fe^{3+} y NH_4^+ respectivamente.....	26
Figura 14. Curvas obtenidas en simulación 19, mostradas según el orden definido en la Tabla 9.....	27
Figura 15. Curvas obtenidas en simulación 24, para los 4 primeros casos mostrados en la Tabla 10 respectivamente.....	29
Figura 16. Curvas obtenidas en simulación 25, para los casos 1, 3, 6 mostrados en la Tabla 11 respectivamente.....	30
Figura 17. Curvas obtenidas en simulación 26, para los casos 2, 3, 6 mostrados en la Tabla 12 respectivamente.....	31
Figura 18. Curva obtenida en simulación 28.....	32

Índice de Imágenes

Imagen 1. Crecimiento de capas de partículas insolubles en presencia de crecimiento de la biopelícula.....	33
Imagen 2. Nomenclatura [1].....	42
Imagen 3. Perfil de concentración de Fe^{3+}	59
Imagen 4. Perfil de concentración de SO_4^{-2}	59
Imagen 5. Perfil de concentración de NH_4^+	60
Imagen 6. Perfil de concentración de H^+	60
Imagen 7. Perfil de concentración de H^+ , en presencia de precipitados de azufre y formación de biopelícula.	61

Índice de Tablas

Tabla 1. Simulaciones variando valores de k y masa inicial.....	20
Tabla 2. Valores de masa inicial de jarosita utilizados en cada simulación.....	20
Tabla 3. Análisis de curvas obtenidas en simulaciones 6 a 10.....	21
Tabla 4. Análisis de curvas obtenidas en simulaciones 11 a 14.....	22
Tabla 5. Análisis de curvas obtenidas en simulación 15.....	24
Tabla 6. Análisis de curvas obtenidas en simulación 16.....	25
Tabla 7. Análisis de curvas obtenidas en simulación 17.....	25
Tabla 8. Análisis de curvas obtenidas en simulación 18.....	26
Tabla 9. Análisis de curvas obtenidas en simulación 19.....	28
Tabla 10. Análisis de curvas obtenidas en simulación 24.....	30
Tabla 11. Análisis de curvas obtenidas en simulación 25.....	31
Tabla 12. Análisis de curvas obtenidas en simulación 26.....	32
Tabla 13. Valores de k para obtener curvas similares a la experimental.....	39

1. Introducción

1.1 Antecedentes Generales

La lixiviación de minerales sulfurados de cobre a valores de pH muy bajos con la ayuda de microorganismos biolixiviantes es una técnica hidrometalúrgica ampliamente conocida. Básicamente el proceso consiste en la oxidación de cobre sólido o principalmente sulfuros de cobre para liberar en solución los iones de cobre deseados (producto principal), junto con otros iones metálicos. Además, como subproductos, se forman en condiciones ácidas diversos compuestos de azufre solubles, como sulfato (SO_4^{2-}) y otros aniones de azufre oxigenados, e insolubles, como el azufre elemental (S_8). Por lo general, la oxidación del mineral es causada principalmente por el ataque de iones férricos (Fe^{3+}) presentes en la solución, los cuales se forman a su vez por la oxidación química de ión ferroso (Fe^{2+}) por oxígeno disuelto o por oxidación bioquímica de ión ferroso por microorganismos quimiolitotróficos [1].

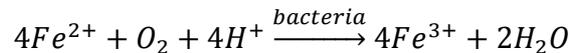
En la actualidad existe la necesidad de profundizar en el conocimiento fenomenológico de la extracción hidrometalúrgica de cobre. Esto motivado principalmente a los bajos niveles de eficiencia que tendría el proceso de lixiviación en pilas. Por esto, se necesita un estudio que determine las condiciones óptimas de operación, considerando la existencia simultánea de procesos químicos, biológicos y de transporte a escala microscópica que determinan el fenómeno de lixiviación. De esta forma, un estudio con este enfoque podría ayudar a mitigar una serie de problemas operacionales, particularmente la pasivación de la calcopirita.

El enfoque de este estudio es único, ya que considera interacciones discretas entre los microorganismos y el mineral a una escala microscópica. La principal meta es determinar qué componentes e interacciones son relevantes en la pasivación de calcopirita en relación a la deposición de azufre y jarosita, y su evolución en el tiempo. El modelo logra explicar este complejo comportamiento. Este fenómeno se produciría como resultado de interacciones y puede no ser observado en modelos a escala macroscópica.

1.1.1 Biolixiviación

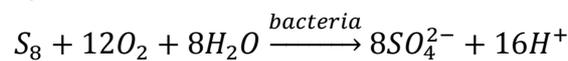
Los microorganismos presentes en los procesos de biolixiviación tienen un rol catalítico en la oxidación del ión ferroso (Fe^{2+}) a ión férrico (Fe^{3+}), y en la oxidación del azufre elemental (S_8) producido durante la lixiviación química a ión sulfato (SO_4^{2-}). Ambas reacciones pueden observarse a continuación [1]:

Oxidación aeróbica de Fe²⁺



(Ec. 1.1)

Oxidación aeróbica de S₈



(Ec. 1.2)

Las principales bacterias mesófilas involucradas en la biolixiviación de minerales sulfurados de cobre son [2]:

- *Acidithiobacillus ferrooxidans*: capaz de oxidar compuestos reducidos de azufre a sulfatos y Fe²⁺ a Fe³⁺.
- *Leptospirillum ferrooxidans*: capaz sólo de oxidar Fe²⁺ a Fe³⁺.
- *Acidithiobacillus thiooxidans*: capaz sólo de oxidar compuestos reducidos de azufre a sulfatos.

Estos microorganismos son capaces de vivir y realizar las reacciones descritas a niveles de pH muy bajos y a su vez mantienen este ambiente ácido generando protones a través de la oxidación de azufre (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*). Además, usan principalmente oxígeno como aceptor final de electrones.

Dos tipos de mecanismos de biolixiviación han sido discutidos: directo e indirecto. El mecanismo directo involucra la adherencia de los microorganismos a la superficie del mineral para la obtención de los sustratos, mientras que el mecanismo indirecto sostiene que los sustratos se obtienen del medio por lo que no es necesaria la adherencia. Sin embargo, se ha determinado que ambos mecanismos están presentes en el proceso, ya que el Fe²⁺ al ser soluble se encuentra fácilmente disponible para las células (mecanismo indirecto), pero el azufre es insoluble, y su oxidación implica una reacción en la superficie que requiere que las células se adhieran a las partículas de azufre (directo) [3]. Además, los microorganismos son capaces de adherirse a la superficie del mineral para encontrar sitios más favorables para su desarrollo y, al generar nueva biomasa adherida, se forma una capa microbiana o biopelícula (biofilm) sobre la superficie del mineral.

1.1.2 Calcopirita y mecanismos de lixiviación

La calcopirita (CuFeS₂) es un mineral sulfurado con una estructura cristalina en donde los iones de fierro 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. Esto puede observarse en la **Figura 1**:

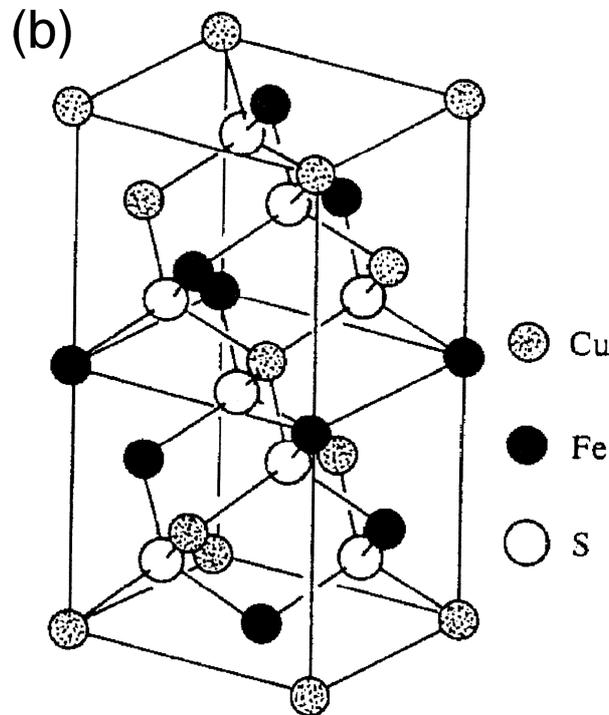


Figura 1. Estructura de la calcopirita [2]

La calcopirita 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 (SO_2), entre otras impurezas y compuestos tóxicos.

Mecanismos de lixiviación

Existen 2 tipos de mecanismos de lixiviación de minerales sulfurados: vía tiosulfato o vía polisulfuros. Los minerales sulfurados que son lixiviados mediante el mecanismo vía tiosulfato, sólo pueden ser degradados por ataque oxidativo, es decir, por la acción de Fe^{3+} . Esto implica que la biolixiviación de estos minerales se lleva a cabo sólo por bacterias hierro-oxidantes (*A. ferrooxidans*, *L. ferrooxidans*). Otro punto importante es que en este mecanismo durante la lixiviación se acumula un compuesto de azufre soluble, SO_4^{2-} . El mineral sulfurado más ampliamente conocido que es lixiviado por este mecanismo es la pirita (FeS_2).

Los minerales sulfurados que son lixiviados mediante el mecanismo vía polisulfuros pueden ser lixiviados mediante ataque oxidativo de Fe^{3+} o mediante ataque ácido, por protones H^+ . Esto implica que la biolixiviación se lleva a cabo tanto por bacterias hierro-oxidante como azufre-oxidantes, siendo por consiguiente la más importante *A. ferrooxidans* ya que posee ambas capacidades oxidativas. Este mecanismo tiene como subproducto un compuesto insoluble de azufre, S_8 , el cual a medida que avanza la lixiviación se acumula formando una capa impermeable sobre la superficie del mineral, impidiendo la acción de los agentes lixiviantes. Este compuesto es utilizado por los microorganismos para mantener la acidez del medio, mediante la oxidación de azufre, que genera protones. El mineral más importante que utiliza este mecanismo es la calcopirita. A continuación se muestra un esquema con ambos mecanismos de lixiviación:

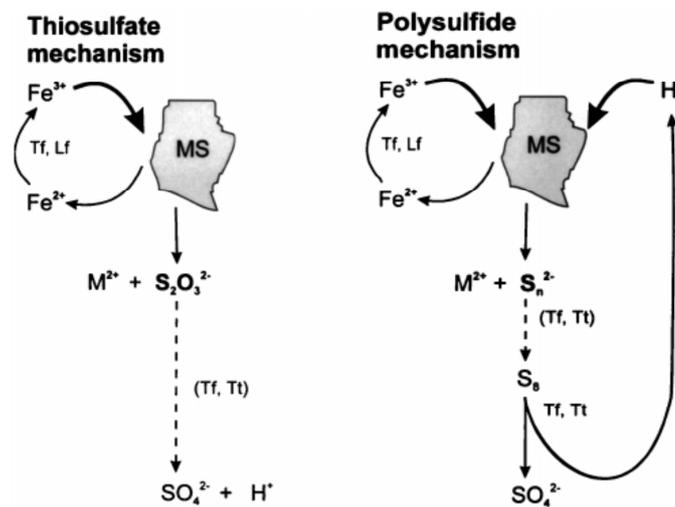
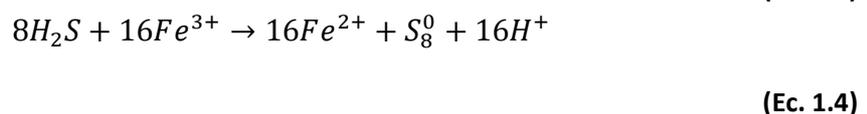
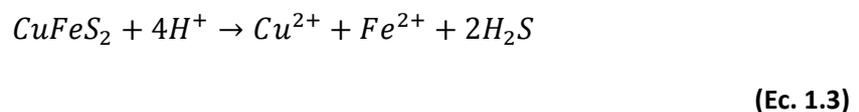


Figura 2. Mecanismos de biolixiviación [3]

Las ecuaciones estequiométricas de la lixiviación química de la calcopirita por la acción de protones se presenta a continuación:



1.1.3 Modelo matemático

El trabajo que se llevará a cabo está basado en la investigación realizada y publicada por Álvaro Olivera, Cristian Piciooreanu, Juan Asenjo, “Non-Homogeneous Biofilm Modeling Applied to Bioleaching Processes” [1], en el cual se modeló la formación de una biopelícula de microorganismos en dos dimensiones.

En este trabajo se establece la descripción del modelo a utilizar, el cual integra las reacciones químicas y bioquímicas que ocurren en la superficie del mineral de calcopirita: el ataque químico por ión férrico (ecuación (1)¹) y la oxidación de hierro (ecuación (4)) y azufre (ecuación (6)) catalizada microbianamente, que ocurre en una biopelícula de microorganismos biolixivantes adheridos a la superficie del mineral.

El modelo comprende componentes sólidos representados como partículas discretas y componentes disueltos en un medio acuoso. Este enfoque híbrido permite una representación directa de las partículas microbianas y de los precipitados sólidos como el azufre, donde los componentes sólidos incluyen las partículas de biomasa. De esta forma se tiene que los microorganismos participan en las reacciones bioquímicas; las partículas de biomasa crecen, se dividen y son transportadas dentro de la biopelícula.

Una de las simplificaciones del modelo es que se define una adherencia aleatoria de los microorganismos en la superficie del mineral y se establece que no habrá adherencia o desadherencia de biomasa o partículas de azufre desde la superficie de la biopelícula durante la simulación, lo cual implica que no existen bacterias en solución. Esto debido a que no se desea modelar o determinar la adherencia de los microorganismos.

El modelo también incluye formación y consumo de partículas de azufre insolubles, el efecto de los depósitos de azufre en la difusión de especies solubles y las reacciones superficiales con velocidades que dependen del área superficial expuesta de la partícula y del área de contacto célula-partícula de azufre. De esta forma, las partículas de azufre se producen por reacciones químicas en la superficie del mineral, son consumidas por los microorganismos y transportadas de manera similar a las partículas de biomasa. Así, las partículas de azufre son libres para mezclarse con las partículas de biomasa.

Otra suposición importante que se debe destacar es que los componentes considerados solubles en el modelo son los iones y el oxígeno. Estos componentes difunden en la biopelícula con coeficientes de difusión variables que dependen de la presencia y concentración de partículas sólidas. El dióxido de carbono es asumido en exceso para el

¹ Las ecuaciones se encuentran en la **Figura 3**

crecimiento de los microorganismos (fuente de carbono), por lo que no es considerado como un sustrato limitante para el crecimiento microbiano en esta simulación. Esta suposición permite considerar una baja tasa de producción de biomasa.

Por último, existen 2 suposiciones que se modificarán en el trabajo a realizar. La primera es que en el modelo estudiado se asumió pH constante y siempre menor a 1.5, debido a que no se consideraron reacciones de consumo de protones. Esto no será tomado en cuenta en este trabajo, ya que se pretende analizar el caso en que exista generación y consumo de protones simultáneamente, de modo que el pH variará y por lo tanto se producirá la precipitación de otro sólido insoluble, las jarositas. Esto implica que se deben incorporar al modelo reacciones y cinéticas de generación de jarositas dependientes del cambio de pH en el medio.

Otra suposición que se desea modificar es el hecho de simular biopelículas que comprenden sólo *A. ferrooxidans*, ya que se analizará el efecto de distintas especies de microorganismos quimiolitotróficos mesófilos. Sin embargo este cambio se realizará una vez simulado y estudiado el nuevo modelo (que incorpora precipitación de jarosita), de modo de realizar la menor cantidad de cambios posibles a la vez para no volver inaccesible el modelo. Por lo tanto, en un inicio se simularán biopelículas que involucran sólo *A. ferrooxidans*, donde la biomasa se considera disponible para oxidar hierro y azufre simultáneamente, sólo limitada por la disponibilidad de los respectivos sustratos, que pueden estar a su vez limitados por la difusión en el caso de Fe^{+2} o por los requisitos de contacto entre las bacterias y las partículas de azufre en el segundo caso. Así, la biomasa es considerada homogénea y no se hacen distinciones entre las poblaciones hierro-oxidantes y azufre-oxidantes, excepto por consideraciones cinéticas, por lo tanto *A. ferrooxidans* está disponible para realizar ambas oxidaciones bioquímicas. Una vez simulado el modelo en base a este supuesto, se realizará el cambio para considerar una mezcla de microorganismos capaces de oxidar azufre y/o Fe^{+2} .

La geometría del modelo comprende un dominio rectangular en dos dimensiones. Esto debido a que una representación en tres dimensiones sólo incrementaría el tiempo computacional sin cambios cualitativos en las conclusiones obtenidas con un modelo 2D. El dominio computacional está dividido en 3 subdominios: seno del líquido, biopelícula y una capa límite de difusión. El seno del líquido se considera idealmente mezclado, pero los otros 2 sub-dominios tienen gradientes de concentraciones en 2D. En el sub-dominio de la biopelícula los coeficientes de difusión son afectados por la concentración de partículas sólidas. En este caso será necesario incluir el efecto de la concentración de jarosita en la superficie del mineral.

Por otro lado, se tienen las reacciones bioquímicas, realizadas por los microorganismos biolixiviantes. La bacteria hierro-oxidante cataliza la oxidación aeróbica de iones ferrosos a férricos de acuerdo a la ecuación (4). Estequiométricamente, cada kmol de Fe^{+2} oxidado genera 300g de biomasa. La velocidad de oxidación bacteriana de ión ferroso está expresada como una función de Monod para el oxígeno y limitaciones electroquímicas-enzimáticas, en la ecuación (5). A esta reacción se le llama bioquímica homogénea.

Las bacterias azufre-oxidantes pueden oxidar azufre sólido elemental en ambiente aeróbico, de acuerdo a la ecuación (6). Esta reacción genera 6.000 gr de biomasa/kmol S_8 oxidado. Para realizar esta reacción bioquímica, el microorganismo tiene que estar en contacto directo con el azufre insoluble, como consecuencia del mecanismo bioquímico por el cual “hilos” de azufre son removidos desde la superficie por la acción de proteínas específicas que rodean al microorganismo. Esta velocidad de reacción en la superficie está directamente relacionada con el área superficial de contacto entre los microorganismos y los precipitados de azufre, lo cual sumado a las limitaciones de oxígeno, se representa en la ecuación (7). A esta reacción se le llama bioquímica heterogénea.

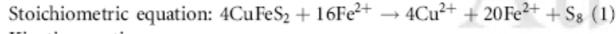
El transporte de solutos en la biopelícula y su vecindad tiene lugar sólo por difusión molecular, que modela una situación en que el flujo convectivo alrededor de la biopelícula es irrelevante. En 2 dimensiones, el balance de masa en estado no estacionario para cualquier compuesto disuelto i en la biopelícula y en la capa límite está expresado en la ecuación (8). El coeficiente de difusión cuenta para diferentes difusividades efectivas en varios lugares de la biopelícula. La velocidad neta de reacción es la suma algebraica de las velocidades de todos los procesos individuales que producen o consumen el compuesto soluble específico en transformaciones químicas o bioquímicas. En la capa límite, las velocidades de reacción son nulas para todos los componentes disueltos y el coeficiente de difusión puede ser considerado como el coeficiente de difusión en agua.

El balance de masa para los componentes disueltos en el seno del fluido se muestra en la ecuación (9). El seno del fluido se asume como un sistema cerrado, donde el volumen está en contacto con el área total de la calcopirita.

Finalmente en el modelo se incorpora la ecuación (10) en la cual se expresa el coeficiente de difusión efectiva para cada una de las especies. Este parámetro depende de la presencia de compuestos insolubles.

Stoichiometric and kinetic equations

Oxidative chalcopyrite Fe^{3+} attack

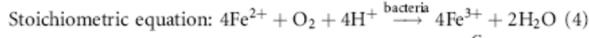


Kinetic equations

Micro-reversible mechanism: $r_{\text{ChFe}} = k_{\text{ChFe}} A_{\text{Ch}} \left(\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \right)^{0.5}$ (2)

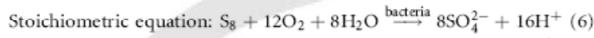
Irreversible mechanism: $r_{\text{ChFe}} = k_{\text{ChFe}} A_{\text{Ch}} (C_{\text{Fe}^{2+}})^{0.5}$ (3)

Aerobic iron oxidation



Kinetic equation: $r_{\text{FeOX}} = C_X \frac{C_{\text{O}}}{K_{\text{O,Fe}} + C_{\text{O}}} \frac{k_{\text{FeOX}} - K_{2,\text{Fe}} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}}{1 + \frac{K_{1,\text{Fe}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}} + K_{3,\text{Fe}} \frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}}$ (5)

Aerobic sulfur oxidation



Kinetic equation: $r_{\text{SOX}} = k_{\text{SOX}} C_X C_{\text{CA}} \{ \text{Monod}(C_{\text{O}}) \} = k_{\text{SOX}} C_X \left\{ \frac{2}{h} \sqrt{\pi N_X \varepsilon_X} \left[\frac{2}{1 + \exp(-2f_{\text{AS}} A_{\text{S}} / A_X)} - 1 \right] \right\} \left\{ \frac{C_{\text{O}}}{K_{\text{O,Fe}} + C_{\text{O}}} \right\}$ (7)

Conservation equations

Non-steady-state mass balance for dissolved component i : $\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + r_i$ (8)

Mass balance in the bulk liquid for dissolved component i : $\frac{dC_{i,B}}{dt} = r_{i,B} + \frac{1}{V_B} \int_{V_F} r_{i,F} dV + \frac{1}{V_B} \int_{A_{\text{Ch}}} r_{i,\text{Ch}} dA + k_{L,i} a_v (C_i^* - C_{i,B})$ (9)

Constitutive equations

Effective diffusion coefficient for chemical species i : $D_{i,\text{eff}} = D_{i,w} (1 - \varepsilon_S (1 - \sqrt[3]{1 - \varphi_S}) - \varepsilon_X (1 - \sqrt[3]{1 - \varphi_X}))^3$ (10)

Figura 3. Ecuaciones utilizadas en el modelo ya estudiado² [1]

² La nomenclatura se encuentra disponible en el **Anexo A**

1.2 Motivación

Un problema crítico en estos procesos hidrometalúrgicos es el fenómeno de pasivación, particularmente con calcopirita, el más abundante mineral de cobre. La pasivación evita la lixiviación del cobre, disminuyendo la velocidad de liberación de éste en la solución. Esto provoca que los minerales de calcopirita sean refractarios a los procesos hidrometalúrgicos, a diferencia de otros minerales oxidados menos relevantes, y haciendo la recuperación hidrometalúrgica de cobre muy ineficiente.

Tres posibles explicaciones han surgido para explicar la pasivación de calcopirita. La primera propone que los depósitos de azufre elemental que se forman sobre la superficie del mineral provocan limitaciones de difusión. Sin embargo, este efecto sólo se espera que ocurra cuando los depósitos de azufre son compactos y no porosos. Una segunda teoría propone que la capa que limita la difusión se forma por polisulfuros que dificultan la transferencia de electrones debido a un efecto semiconductor. Sin embargo, se ha demostrado que ni polisulfuros ni politionatos se forman como intermediarios estables a lo largo de la calcopirita lixiviada. La última teoría sostiene que precipitados de hierro del tipo jarosita son responsables de reducir la capa de difusión, lo que finalmente provoca la pasivación de calcopirita.

Como se habló en el punto anterior, recientemente se realizó un estudio en el cual se desarrolló un modelo computacional que permitió relacionar simultáneamente condiciones espaciales y temporales entre las reacciones de lixiviación químicas y bioquímicas, el crecimiento de microorganismos y los cambios morfológicos de la biopelícula causados por la formación de precipitados inorgánicos sólidos (azufre).[1]

El modelo integra el ataque químico en la calcopirita - lo que implica la deposición de azufre sobre el mineral - con la oxidación de azufre y hierro catalizada microbiológicamente y que ocurre en una biopelícula de microorganismos biolixivantes adheridos a la superficie del mineral. Sin embargo, el modelo excluye la formación de precipitados de jarosita, ya que se enfoca en las primeras etapas de la lixiviación de calcopirita, asumiendo por consiguiente que el medio está a un valor de pH muy ácido (<1.5).

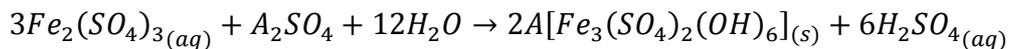
Considerando que efectivamente existe variación de pH en el medio debido al consumo y generación simultánea de protones, y por consiguiente se darían las condiciones para la precipitación de jarositas, que también se observa a partir de cierto momento en experimentos de lixiviación, se decide desarrollar el modelo estudiado incorporando estas nuevas variables. De esta forma se espera determinar las variables más relevantes en la

formación de una capa de jarosita insoluble sobre el mineral y la influencia de esta última en el fenómeno de pasivación de calcopirita.

1.3 Descripción del Proyecto

Este trabajo desarrolla y usa un modelo matemático no homogéneo bidimensional para simular el desarrollo de una biopelícula (biofilm) de microorganismos quimiolitautótrofos capaces de lixiviar iones metálicos (cobre y hierro) a partir de minerales sulfurados, especialmente calcopirita, a temperatura ambiente.

Pese a que *A. ferrooxidans* y *A. thiooxidans* son capaces de producir protones por la oxidación de azufre, a medida que avanza el proceso de lixiviación la tasa de producción de protones es baja comparada con la tasa de utilización de estos en la lixiviación. Esto provoca cambios de pH en el medio (disminución de la acidez), lo cual genera una reacción de precipitación de compuestos de hierro sólidos, llamados jarositas. Las jarositas son compuestos sólidos muy poco solubles, de la forma $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde A^+ es un catión (H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4 , Ag^+ , etc.) [4]. La formación de jarositas ocurre según la siguiente reacción [5]:



(Ec. 1.5)

Este trabajo pretende incorporar al modelo este fenómeno, por lo cual es necesario evaluar primero de que datos se debe disponer. Para esto se estudia el archivo de entrada.

El archivo de entrada es un código en el cual están definidas todas las variables que utiliza el modelo para obtener las simulaciones. Entre estas variables se encuentran parámetros:

- Geométricos
- De especies solubles e insolubles, tales como difusividad, solubilidad, concentración en el seno del fluido, etc.
- Relacionados con las reacciones involucradas, como por ejemplo velocidad de la reacción, ecuación estequiométrica, etc.

Este archivo puede observarse en el **Anexo B**, donde se muestra detalladamente cada uno de los datos que son necesarios para llevar a cabo las simulaciones.

Una vez que se tengan estos datos, se deberá evaluar el modelo sólo simulando precipitación de jarositas. Esto debido a que se debe constatar que lo obtenido en las simulaciones a nivel microscópico, se asemeja al fenómeno que ocurre experimentalmente a nivel macroscópico. Esto último puede observarse en la siguiente figura, donde la curva de círculos blancos corresponde a la precipitación de jarositas:

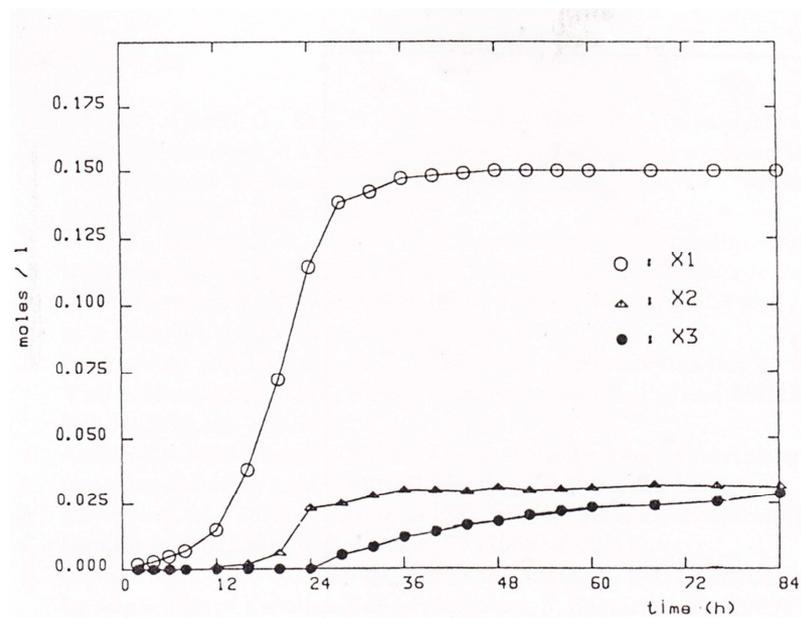


Figura 4. Curva experimental de precipitación de jarosita [6]

Finalmente, una vez obtenida una curva que se asemeje a esta en las simulaciones se procederá a incorporar nuevamente al modelo las otras reacciones, para estudiar la influencia de la formación de una capa de jarositas sobre la superficie del mineral.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

- Implementación y simulación de modelos matemáticos no homogéneos del desarrollo de biopelículas de microorganismos biolixiviantes sobre calcopirita, aplicadas a la identificación de posibles estrategias para aumentar la eficiencia de recuperación de cobre a partir de dicho mineral.

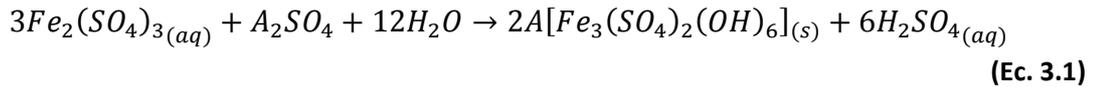
2.2 Objetivos Específicos

- Implementación y adaptación de modelos matemáticos no homogéneos para simular el desarrollo de biopelículas de microorganismos biolixiviantes.
- Simulación y resolución numérica de los modelos desarrollados.
- Estudio de relaciones espaciales y temporales del sistema de ecuaciones del modelo en las simulaciones.
- Estudio del efecto de la formación de fases discretas en la solubilización química y microbiológica del mineral.
- Simulación de los efectos de la producción y acumulación simultánea de azufre y jarosita sólidos sobre el mineral durante la lixiviación biológica.
- Estudio de sensibilidad de la influencia de distintos parámetros de la cinética de las reacciones bioquímicas del modelo en la biolixiviación de cobre.
- Estudio predictivo de los efectos de distintas especies de microorganismos quimiolitautotróficos mesófilos sobre la lixiviación del mineral.
- Identificación de posibles estrategias que permitan disminuir la pasivación de la calcopirita, aumentando así la eficiencia de recuperación de cobre a partir de dicho mineral.

3. Metodología

3.1 Búsqueda Bibliográfica

Para incorporar al modelo la precipitación de jarositas fue necesario primero encontrar en bibliografía ecuaciones de reacción y cinética [5]:



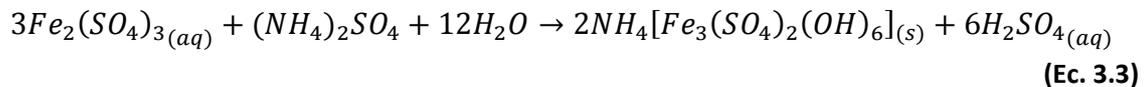
$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k(T)[Fe^{3+}]^\alpha [H_2SO_4]^\beta [A^\dagger]^\gamma [A - jar]^\delta \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde A = Na, K, NH₄. Entre corchetes están definidas las concentraciones de cada compuesto en unidades de [gr/lt] y los caracteres griegos α , β , γ y δ representan constantes empíricas definidas para diferentes tipos de jarositas:

$$\begin{aligned} \alpha &\cong 1,9 - 2,4 (Na, K, NH_4) \\ \beta &\cong -3,5 a - 2,2 (Na, K, NH_4) \\ \gamma &\cong \begin{cases} 0,5 - 0,7 (Na, NH_4) \\ -0,2 (K) \end{cases} \\ \delta &\cong 0,8 - 1,4 (Na, K, NH_4) \end{aligned}$$

El valor del coeficiente k depende de la temperatura y varía entre 1.0 y 1.7 [gr/lt]^{1- α - β - γ - δ} h⁻¹ a 95°C.

En este trabajo se estudiará el fenómeno de precipitación de amonio-jarositas, esto quiere decir que A = NH₄. Por lo tanto las ecuaciones **Ec. 3.1** y **Ec. 3.2** quedan definidas de la siguiente manera:

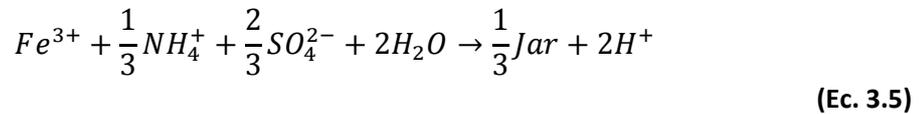


$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k(T)[Fe^{3+}]^\alpha [H_2SO_4]^\beta [NH_4^\dagger]^\gamma [Jar]^\delta \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Para los valores de las constantes empíricas a utilizar se decidió definirlos como el promedio entre el valor máximo y mínimo para los casos de α , β y γ . Para el caso de δ se asume por simplicidad igual a 1:

$$\alpha = 2,15; \beta = -2,85; \gamma = 0,6; \delta = 1$$

Para incorporar estas ecuaciones al modelo es necesario definir especies solubles e insolubles, para esto se debe simplificar la ecuación **Ec. 3.3**, separando por componentes. Además en el modelo las concentraciones de las especies solubles están definidas en unidades de $[\text{kmol}/\text{m}^3]$, mientras que las de las especies insolubles en $[\text{gr}/\text{m}^3]$. Por otro lado, debido a que las simulaciones se asumen a temperatura ambiente es necesario calcular $k(30^\circ\text{C})$. Por todo esto se debe hacer un ajuste de las ecuaciones, lo cual está detalladamente explicado en el **Anexo C**. Finalmente se tiene entonces que las ecuaciones definidas en el archivo de entrada son:



$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} \left(\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right) = 8,7678 \cdot 10^{-8} [Fe^{3+}]^{2,15} [H^+]^{-2,85} [NH_4^+]^{0,6} [Jar]^1 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Una vez definida las especies solubles e insolubles es necesario buscar algunos de los datos requeridos por el programa:

Para especies solubles:

- Coeficiente de Difusión
- pKa

Para especies insolubles:

- Densidad

3.2 Incorporación de Variables al modelo

Como se explicó en la parte anterior, para incorporar ecuaciones al modelo es necesario definir las variables según los requerimientos del archivo de entrada. Por esto se determinan las siguientes nuevas especies³:

³ El ión férrico Fe^{3+} ya estaba definido en el archivo de entrada por lo que no se incluye en las especies a incorporar.

Especies solubles:

- NH_4^+
- H^+
- SO_4^{-2}

Especies insolubles:

- Jarosita

Por lo tanto al archivo existente se le incorporan las nuevas variables como se muestra a continuación:

```
----- CHEMICAL species parameters -----  
---Number chemical species (NComp)  
7  
---Chemical species name  
O2, Fe2+, Fe3+, Cu2+, NH4+, H+, SO4-2  
---Diffusion coefficients (D), m2/day  
1.9e-5, 0.6e-5, 0.6e-5, 0.6e-5, 1.69e-4, 8.044e-4, 0.3e-5  
---Bulk concentration (Cb), kmol/m3 (M)  
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6, 2e-2, 3.16e-3, 2e-2  
---Input concentration (Cin), kmol/m3  
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6, 2e-2, 3.16e-3, 2e-2  
---Mass transfer coefficient (klav), 1/day  
1e-4, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0  
---Solubility (C*), kmol/m3  
0.25e-3, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0  
---Feeding pattern [time(h), kmol 1, kmol 2, ...]  
1  
240.0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0  
---Is acid (0 for neutral, 1 for anions from acids, 2 for cations from bases, 3 for inert  
cations, 4 for inert anions)  
0, 3, 3, 3, 2, 3, 4  
---Acidity constant minus log (pKa)  
0, 0, 0, 0, 9.3, 0, 0  
---Multigrid tolerance in residual  
1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5
```

En el caso de las especies solubles el número de estas aumenta de 4 a 7, se agregan los coeficientes de difusión y los pKa obtenidos de literatura⁴ [7]. Los demás datos son

⁴ Para algunos casos fue necesario realizar un cambio de unidades. Los cálculos se encuentran en el **Anexo D**.

definidos en base a supuestos que deben tomarse. El único dato que no se asume y se debe calcular es la concentración en el seno del fluido del ión H^+ , que está definida en base al pH al que se trabajará. En este caso $pH=2,5^5$.

```

----- MICROBIAL species parameters -----
---Number microbial species (NBac)
4
---Microbial species name
S8, XThF, Jar, XI
---Biomass or precipitate [0 - precipitate, 1 - biomass]
0, 1, 1, 1
---Microbial species long name
Sulphur, ThiobacillusFe, AmmJarosite, Inerts
---Inoculum cells (C0)
0, 5, 15, 5
---Initial cell mass (m0), gX
1e-14, 0e-11, 1.0e-12, 0e-11
---Maximum cell mass (mmax), gX
0.2e-11, 0.05e-11, 0.287e-11, 0.05e-11
---Minimum cell mass (mmin), gX
1e-14, 1e-14, 1e-14, 1e-14
---Maximum biomass density, gX/m3
1960000, 300000, 2810000, 300000
---Initial bulk concentration of biomass (gX/m3 liquid)
1e-8, 1e-8, 1e-8, 1e-8
---Input biomass concentration
0.0, 0.0, 0.0, 0.0
---Factors decreasing diffusion
1.0, 0.5, 0.5, 1.0

```

En el caso de las especies insolubles el número de estas aumenta de 3 a 4, se agrega la densidad obtenida de literatura y los demás datos se asumen, con excepción de la masa máxima la cual se debe calcular. El cálculo se muestra en el **Anexo D**.

El siguiente paso es incorporar la cinética de precipitación de jarosita, la cual queda definida en el archivo de entrada como se muestra a continuación:

```

---Reaction name
Jarosite_Precipitation
---Reaction short name
JarPrep
---Reaction rate biomass

```

⁵ El cálculo está explicado en **Anexo D**

```

Jar
---Reaction stoichiometry name
Fe3+, NH4+, SO4-2, H+, Jar
---Reaction stoichiometry coeff
-1.0, -0.333333, -0.666666, 2.0, 159916.7
---Reaction rate max constant
8.7678e-8
---Reaction rate factor
Fe3+, Power, 2.15
---Reaction rate factor
H+, Power, -2.85
---Reaction rate factor
NH4+, Power, 0.6

```

De esta forma queda completamente definido el archivo de entrada, con el cual se comienzan a hacer las simulaciones.

3.3 Ajuste de parámetros

Los resultados de las simulaciones, tales como curvas o imágenes, son obtenidos utilizando el programa computacional MATLAB. Estos resultados se deberán comparar con la curva experimental de la **Figura 5**:

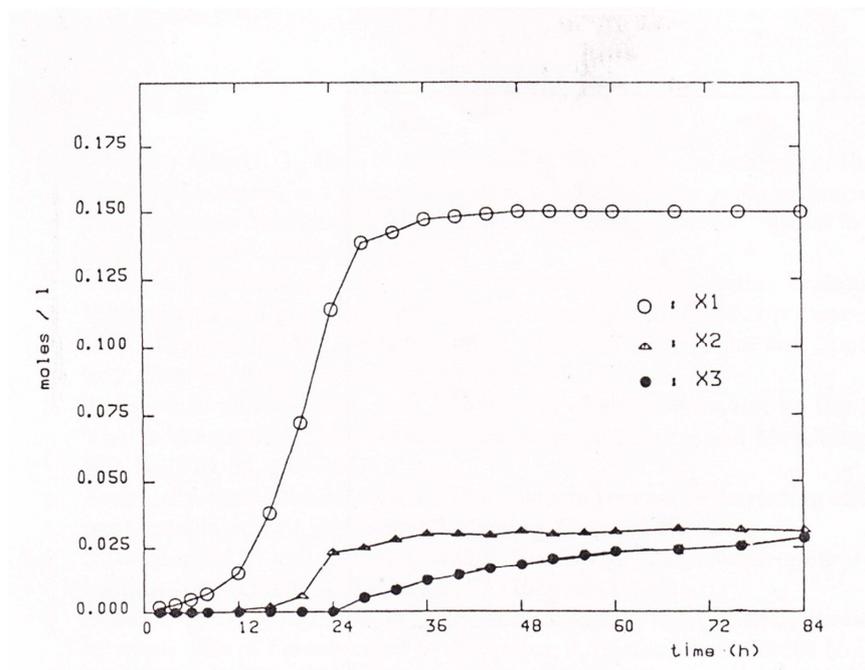


Figura 5. Curva experimental para realizar comparación con resultados obtenidos [6]

El objetivo es obtener curvas de comportamiento similar al mostrado en la **Figura 5** y dentro de los mismos rangos de tiempo. Por lo tanto si las curvas obtenidas en las simulaciones no se asemejan a la experimental, se ajustarán los parámetros que se estimen convenientes para cada caso.

4. Resultados

Los primeros resultados obtenidos corresponden a las simulaciones realizadas utilizando el archivo de entrada definido en el **Capítulo 3.2**, esto es con $|k| = 8,7678E-8$. La curva de crecimiento de la capa de jarosita sobre el mineral obtenida se muestra a continuación, donde el eje **y** muestra la altura de la capa en $[\mu\text{m}]$:

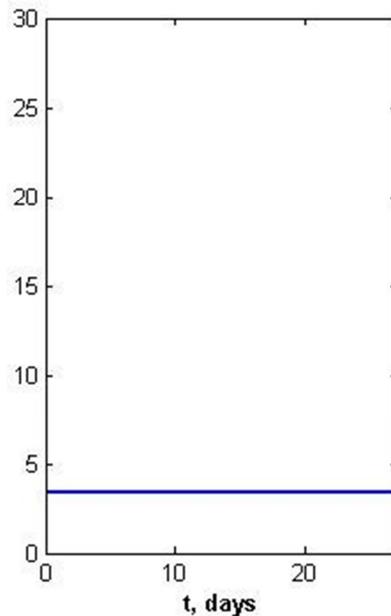


Figura 6. Curva de crecimiento de capa de jarosita.

Como puede observarse fácilmente, no hubo crecimiento de la capa de jarosita. Es por esta razón que se decide modificar algunas variables e ir estudiando el fenómeno de precipitación que se obtiene con cada variación. Se espera que ajustando los parámetros necesarios se obtenga de las simulaciones una curva similar a la que se muestra en la **Figura 5**.

4.1 Variación de **k** y masa

Como se explicó anteriormente, se realizarán distintas simulaciones llevando a cabo ajustes a algunas variables. En esta sección se exponen los resultados obtenidos al variar simultáneamente los valores de **k** y de la masa inicial de jarosita, como se muestra en la siguiente tabla:

	Simulación 6	Simulación 7	Simulación 8	Simulación 9	Simulación 10
k	8,7675E-6	8,7675E-4	8,7675E-7	8,7675E-5	2,7789E-4
masa_i	m1, m2, m3, m4, m5				

Tabla 1. Simulaciones variando valores de k y masa inicial.

Dónde:

m1	m2	m3	m4	m5
1,00E-10	1,00E-11	1,00E-12	5,00E-12	2,50E-12

Tabla 2. Valores de masa inicial de jarosita utilizados en cada simulación.

Las curvas obtenidas para cada simulación fueron las siguientes:

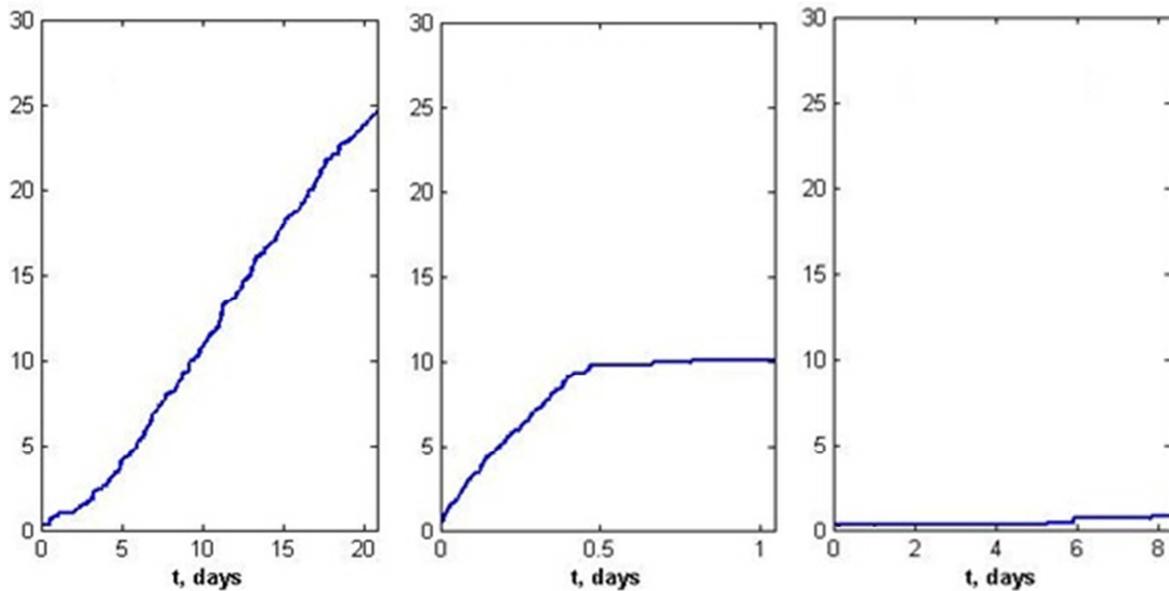


Figura 7. Curvas obtenidas en simulaciones 6, 7 y 8 respectivamente.

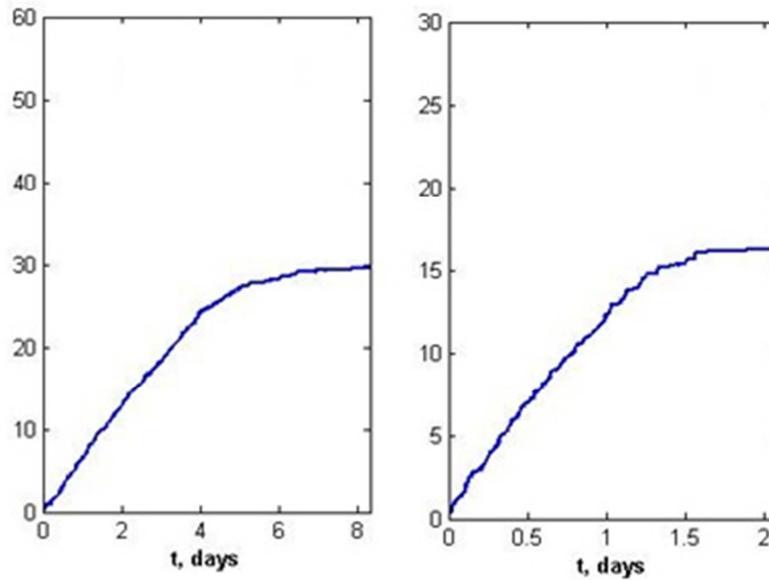


Figura 8. Curvas obtenidas en simulaciones 9 y 10 respectivamente.

Realizando un análisis de las curvas obtenidas se obtiene la siguiente tabla, en la cual se especifica la existencia y duración de las distintas etapas observadas en la curva experimental presentada en la **Figura 5**.

	Simulación 6	Simulación 7	Simulación 8	Simulación 9	Simulación 10
k	8,7675E-06	8,7675E-04	8,7675E-07	8,7675E-05	2,7725E-04
Inóculo	15	15	15	15	15
Etapa Inicial					
Presente	Si	No	No	No	No
Duración [hr]	72	-	-	-	-
Etapa de Crecimiento					
Presente	Si	Si	No	Si	Si
Duración [hr]	> 408	12	-	120	36
Etapa Estacionaria	No	Si	No	Si	Si

Tabla 3. Análisis de curvas obtenidas en simulaciones 6 a 10.

4.2 Variación de cantidad de inóculo

Una vez obtenidos y analizados los resultados anteriores se procede a variar otro parámetro: cantidad de inóculo. Para esto el valor de k se define constante para las distintas simulaciones e igual al utilizado en la simulación 10. De esta forma se obtienen las curvas que se muestran a continuación y que son analizadas en la **Tabla 4**.

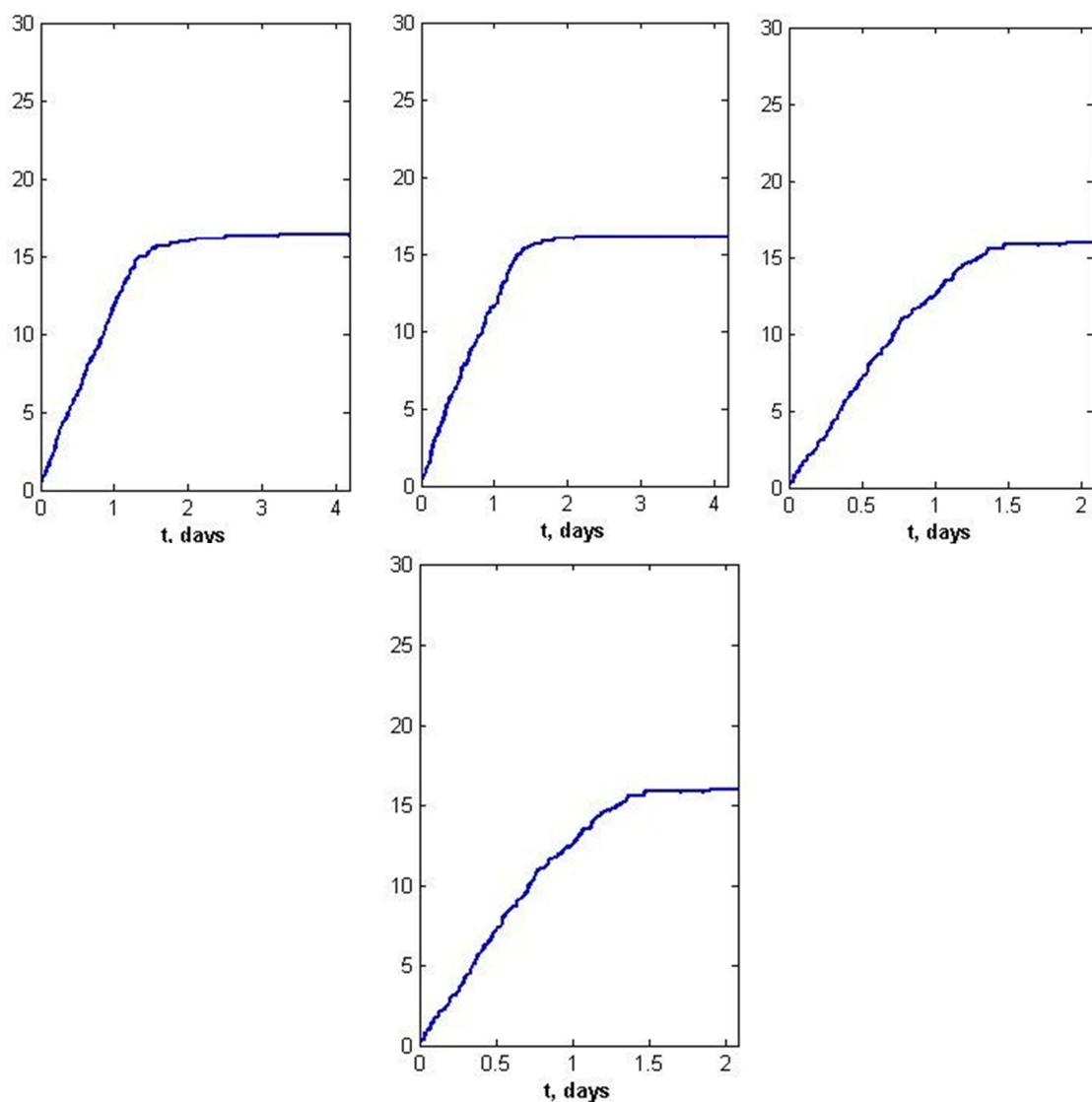


Figura 9. Curvas obtenidas en simulaciones 11, 12, 13 y 14 respectivamente.

	Simulación 11	Simulación 12	Simulación 13	Simulación 14
k	2,7725E-04	2,7725E-04	2,7725E-04	2,7725E-04
Inóculo	10	5	2	1
Etapa Inicial				
Presente	No	Si	No	No
Duración [hr]	-	3,36	-	-
Etapa de Crecimiento				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	31,2	27,84	31,2	31,2
Etapa Estacionaria	Si	Si	Si	Si

Tabla 4. Análisis de curvas obtenidas en simulaciones 11 a 14

Si bien en las curvas obtenidas en las simulaciones 11 a 14 puede verse un comportamiento similar al observado en la curva experimental, no se tiene en ningún caso la presencia de la primera etapa de crecimiento (etapa inicial). Por esta razón se decide probar utilizando un valor de k más bajo, para ver si es posible observar la presencia de dicha etapa. En la **Figura 10** se muestran las curvas obtenidas.

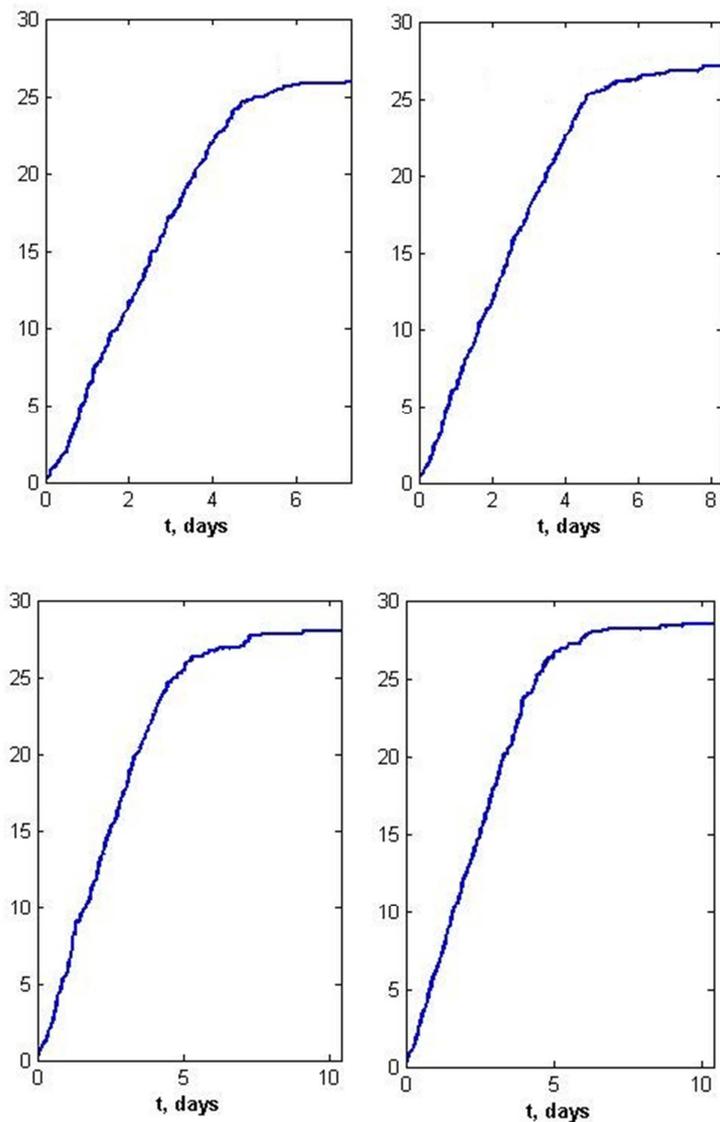


Figura 10. Curvas obtenidas en simulación 15, para cantidad de inóculo igual a 3, 5, 7 y 10 respectivamente.

	Simulación 15			
k	8,7675E-05			
Inóculo	3	5	7	10
Etapa Inicial				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	9,6	9,6	12	12
Etapa de Crecimiento				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	84	84	108	108
Etapa Estacionaria	Si	Si	Si	Si

Tabla 5. Análisis de curvas obtenidas en simulación 15

4.3 Variación de exponentes

Tal como se vio en el **Capítulo 3.1**, los exponentes utilizados en la cinética de precipitación de jarosita fueron estimados de entre un rango de valores. Por esta razón se decide probar modificando estos valores y analizar las distintas curvas de crecimiento obtenidas para cada caso. Lo primero es fijar un valor de k y luego variar uno a uno los exponentes a los valores máximos dados por la literatura [7]. Los resultados se muestran en las siguientes figuras y el análisis en las **Tabla 6, 7 y 8**.

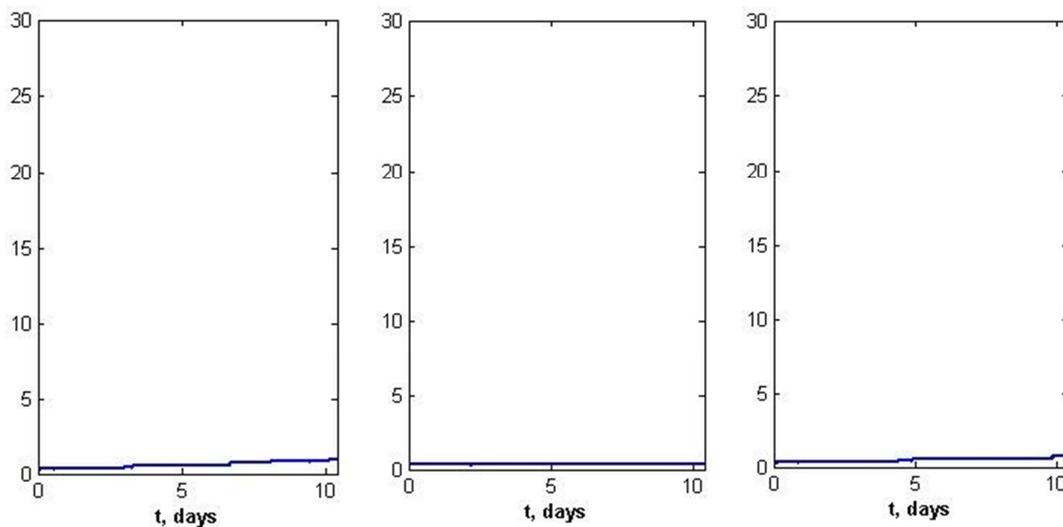


Figura 11. Curvas obtenidas en simulación 16, variando exponentes correspondientes a Fe^{3+} , Fe^{3+} y H^+ , Fe^{3+} y NH_4^+ respectivamente.

	Simulación 16		
k	8,7675E-06		
exponentes (Fe, H, NH4)	(2.4,-2.85,0.6)	(2.4,-2.2,0.6)	(2.4,-2.85,0.7)
Etapa Inicial			
Presente	No	No	No
Duración [hr]	-	-	-
Etapa de Crecimiento			
Presente	No	No	No
Duración [hr]	-	-	-
Etapa Estacionaria	No	No	No

Tabla 6. Análisis de curvas obtenidas en simulación 16.

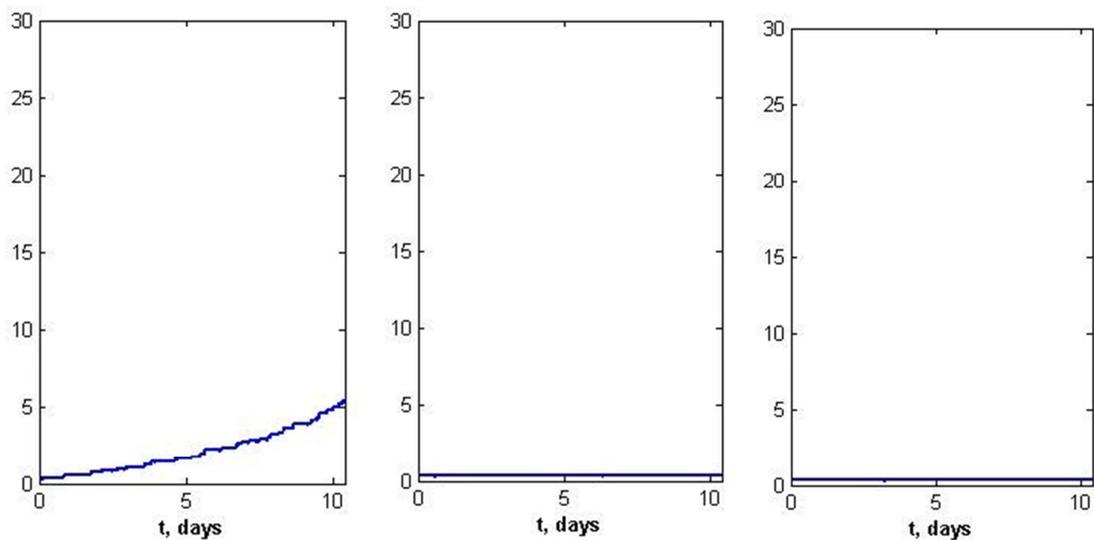


Figura 12. Curvas obtenidas en simulación 17, variando exponentes correspondientes a NH_4^+ ; H^+ y NH_4^+ ; Fe^{3+} , H^+ y NH_4^+ respectivamente.

	Simulación 17		
k	8,7675E-06		
exponentes (Fe, H, NH4)	(2.15,-2.85,0.7)	(2.15,-2.2,0.7)	(2.4,-2.2,0.7)
Etapa Inicial			
Presente	Si	No	No
Duración [hr]	> 249,84	-	-
Etapa de Crecimiento			
Presente	No	No	No
Duración [hr]	-	-	-
Etapa Estacionaria	No	No	No

Tabla 7. Análisis de curvas obtenidas en simulación 17.

Claramente los resultados obtenidos en las simulaciones 16 y 17 no muestran ningún comportamiento en cuanto al crecimiento de la capa de jarosita, a excepción del caso en que se varía el exponente correspondiente a NH_4^+ . Por esta razón se decide aumentar la velocidad de precipitación, aumentando el valor de k en 2 órdenes de magnitud (de 10^{-6} a 10^{-4}).

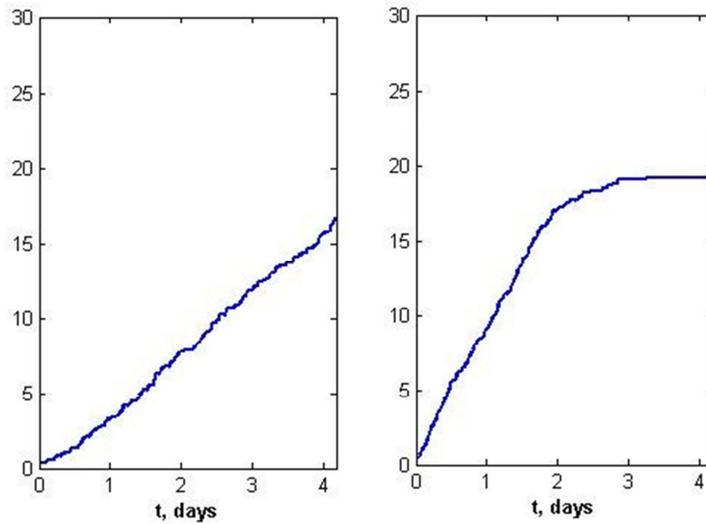


Figura 13. Curvas obtenidas en simulación 18, variando exponentes correspondientes a Fe^{3+} y NH_4^+ respectivamente⁶

	Simulación 18					
k	2,7725E-04					
exponentes (Fe, H, NH4)	(2.4,- 2.85,0.6)	(2.4,- 2.2,0.6)	(2.15,- 2.2,0.6)	(2.15,- 2.85,0.7)	(2.15,- 2.2,0.7)	(2.4,- 2.2,0.7)
Etapa Inicial						
Presente	Si	No	No	Si	No	No
Duración [hr]	12	-	-	3,6	-	-
Etapa de Crecimiento						
Presente	Si	No	No	Si	No	No
Duración [hr]	> 84	-	-	48	-	-
Etapa Estacionaria	No	No	No	Si	No	No

Tabla 8. Análisis de curvas obtenidas en simulación 18.

⁶ Los casos en los cuales no se obtuvo crecimiento alguno de la capa de jarosita no son mostrados

4.4 Variación de exponentes y velocidad

Como se vio en las simulaciones anteriores, la variación de los exponentes correspondientes a Fe^{3+} y NH_4^+ entregan resultados que pueden utilizarse como base para seguir experimentando. De este modo se realizan simulaciones variando estos dos exponentes y simultáneamente variando el valor de k. Esto debido a que como puede observarse en la **Figura 13**, la primera curva requeriría de un valor de k mucho más alto que la segunda curva para alcanzar la “etapa estacionaria” más rápido.

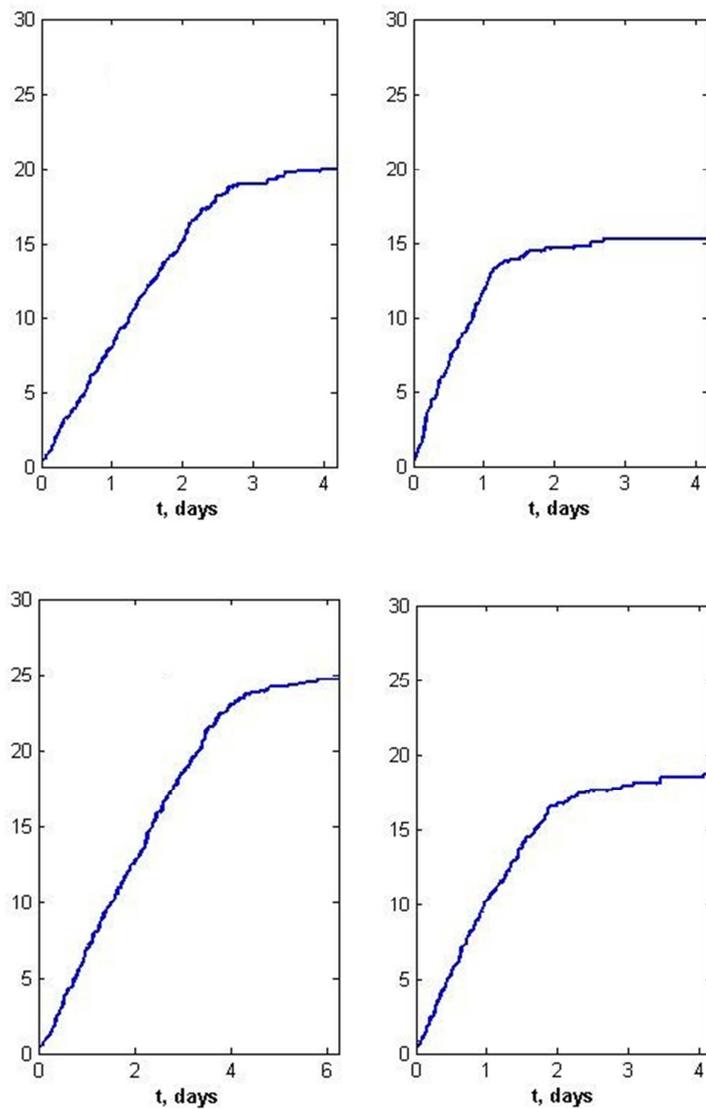


Figura 14. Curvas obtenidas en simulación 19, mostradas según el orden definido en la **Tabla 9**.

	Simulación 19			
k	8,7675E-04	8,7675E-04	5,7700E-04	5,7700E-04
exponentes (Fe, NH4)	(2.4,0.6)	(2.25,0.7)	(2.4,0.6)	(2.25,0.7)
Etapa Inicial				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	4,8	4,8	9,6	4,8
Etapa de Crecimiento				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	55,2	19,2	86,4	43,2
Etapa Estacionaria				
	Si	Si	Si	Si

Tabla 9. Análisis de curvas obtenidas en simulación 19

4.5 Integrando ecuación autocatalítica

Ya probados todos los posibles ajustes de parámetros que pueden hacerse en el modelo se decide incorporar una nueva reacción: formación de “jarosita insoluble” a partir de jarosita “soluble”. Esta es una forma de definir una ecuación autocatalítica en la cual la presencia de jarosita afecta la formación de esta misma. Con este cambio es necesario agregar una nueva variable a los componentes solubles e insolubles y definir una cinética. Esto se muestra en el **Anexo E**. Los resultados de las simulaciones incorporando esta nueva reacción se presentan a continuación:

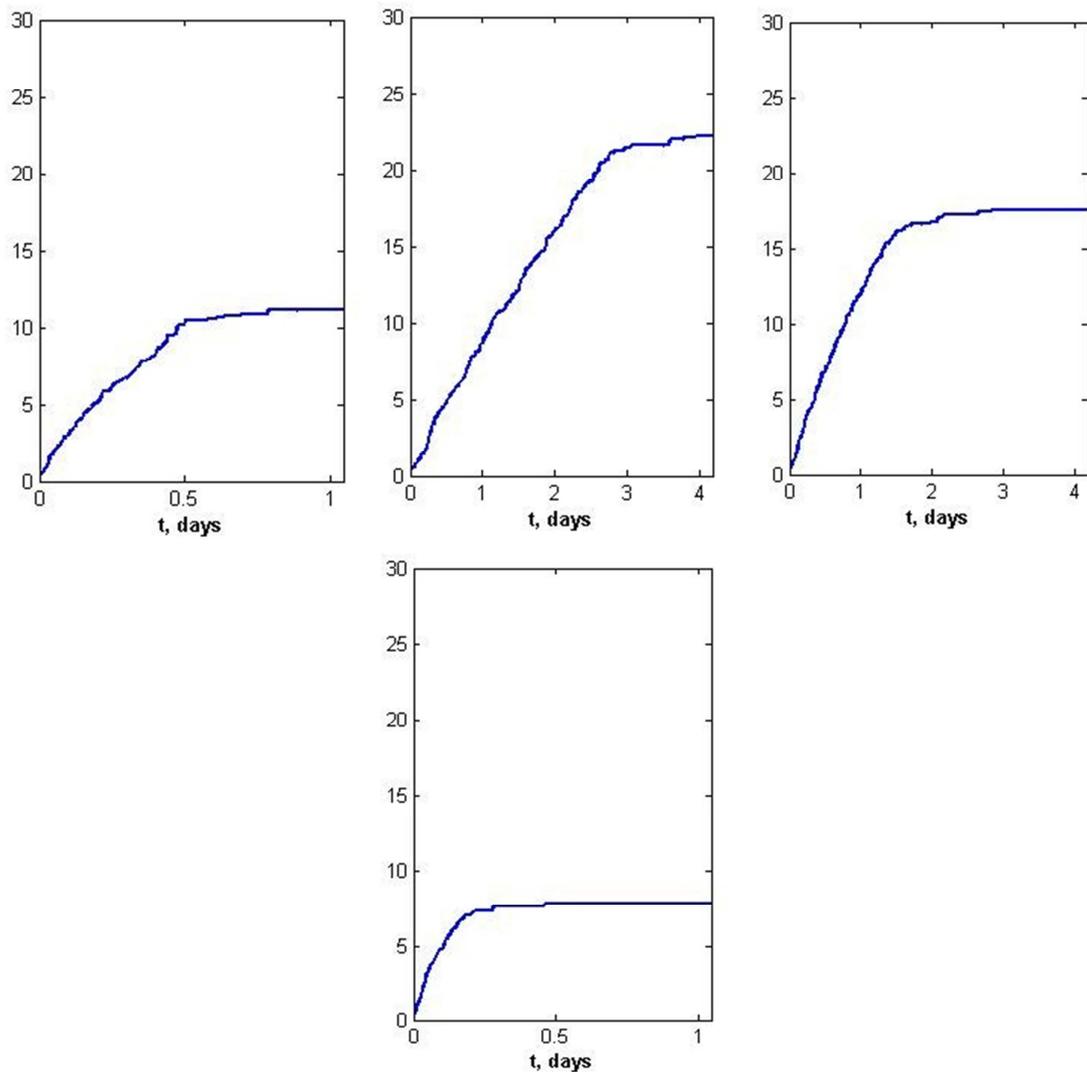


Figura 15. Curvas obtenidas en simulación 24, para los 4 primeros casos mostrados en la **Tabla 10** respectivamente.

	Simulación 24			
k	8,7675E-04	8,7675E-04	8,7675E-04	8,7675E-04
exponente (Jars)	1	1	1	1
exponentes (Fe, NH4)	(2.15,0.6)	(2.4,0.6)	(2.25,0.7)	(2,0.6)
Etapa Inicial				
Presente	Si	Si	No	No
Duración [hr]	> 1,2	6	-	-
Etapa de Crecimiento				
Presente	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	12	61,2	36	4,8

Etapa Estacionaria	Si	Si	Si	Si
Simulación 24				
k	8,7675E-04	8,7675E-04	8,7675E-04	
exponente (Jars)	1	1	1	
exponentes (Fe, NH4)	(2,0.7)	(1,9,0.6)	(1,9,0.7)	
Etapa Inicial				
Presente	No	No	No	
Duración [hr]	-	-	-	
Etapa de Crecimiento				
Presente	Si	Si	Si	
Duración [hr]	6	2,4	3,6	
Etapa Estacionaria	Si	Si	Si	

Tabla 10. Análisis de curvas obtenidas en simulación 24.

En la **Figura 15** se muestran sólo las curvas de los cuatro primeros casos, debido a que en los tres casos faltantes se observa un comportamiento similar de crecimiento de la capa de jarosita al del último caso mostrado: crecimiento cesa antes de las 12 horas.

Luego se decide realizar nuevas simulaciones, manteniendo constantes los valores de los exponentes y variando el valor de k:

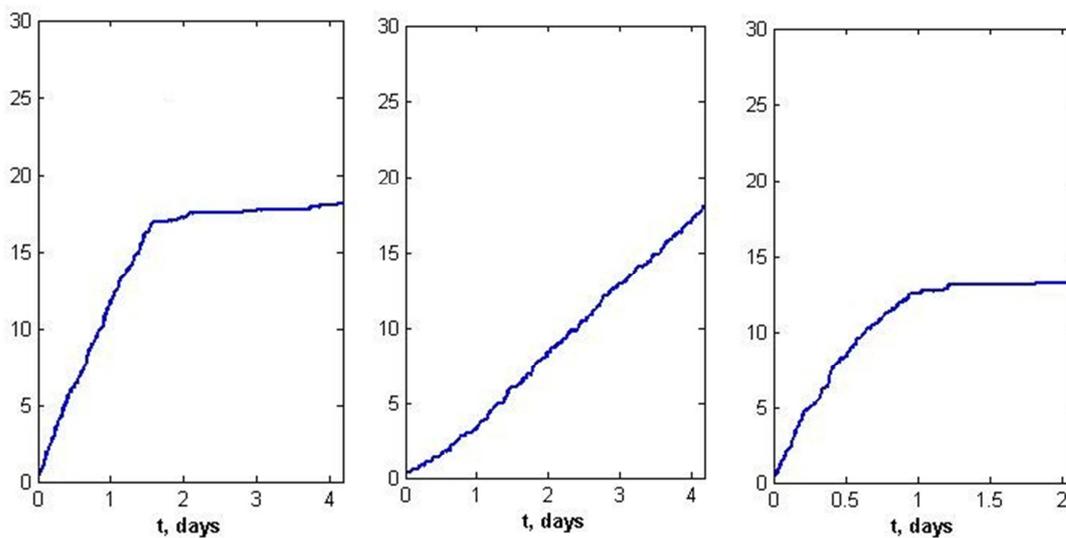


Figura 16. Curvas obtenidas en simulación 25, para los casos 1, 3, 6 mostrados en la **Tabla 11** respectivamente.

	Simulación 25					
k	2,7789E-04	8,7675E-05	5,7675E-05	8,7675E-03	5,7675E-03	2,7789E-03
exponente (Jars)	1			1		
exponentes (Fe, NH4)	(2.15,0.6)			(2.4,0.6)		
Etapa Inicial						
Presente	No	No	Si	No	No	No
Duración [hr]	-	-	12	-	-	-
Etapa de Crecimiento						
Presente	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	36	> 96	> 84	9,6	12	24
Etapa Estacionaria	Si	No	No	Si	Si	Si

Tabla 11. Análisis de curvas obtenidas en simulación 25.

Se decide volver a variar levemente los valores de k y realizar nuevas simulaciones que se muestran a continuación:

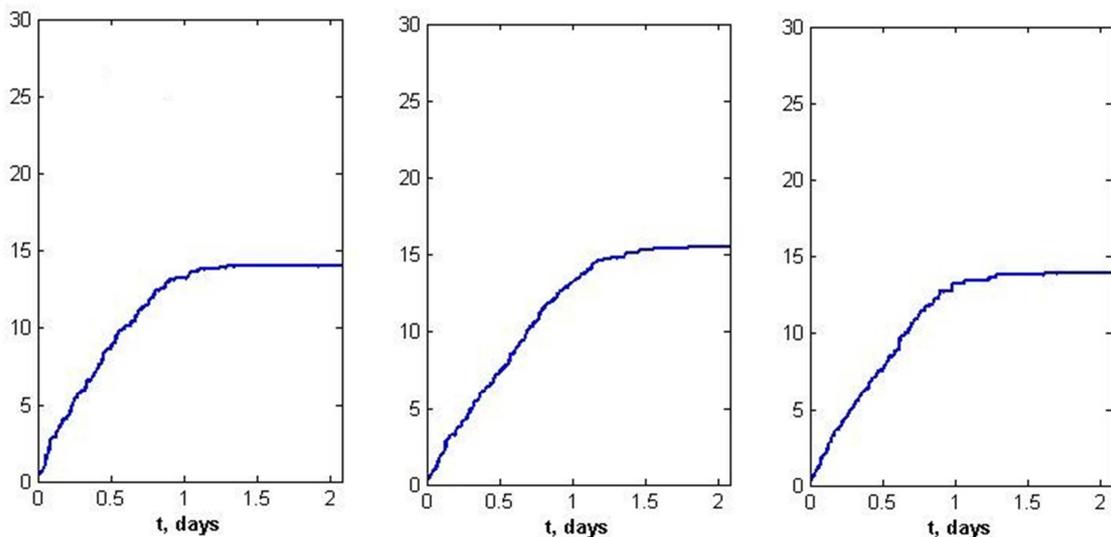


Figura 17. Curvas obtenidas en simulación 26, para los casos 2, 3, 6 mostrados en la **Tabla 12** respectivamente.

	Simulación 26					
k	6,7789E-04	4,7675E-04	3,7675E-04	9,7675E-04	1,7675E-03	2,5760E-03
exponente (Jars)	1			1		
exponentes (Fe, NH4)	(2.15,0.6)			(2.4,0.6)		
Etapa Inicial						
Presente	No	No	No	No	No	No
Duración [hr]	-	-	-	-	-	-
Etapa de Crecimiento						

Presente	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Duración [hr]	12	22	24	60	30	24
Etapa Estacionaria	Si	Si	Si	Si	Si	Si

Tabla 12. Análisis de curvas obtenidas en simulación 26.

4.6 Incorporando cinéticas de formación de azufre elemental y de la biopelícula

Entre los resultados obtenidos ajustando parámetros se escogen aquellos en los cuales la curva de crecimiento de la capa de jarosita se asemejó más a la curva experimental, en términos de duración. Estos resultados escogidos se utilizan para llevar a cabo finalmente el fenómeno completo: precipitación de jarosita y azufre elemental, y formación de la biopelícula. A continuación se muestra la curva obtenida:

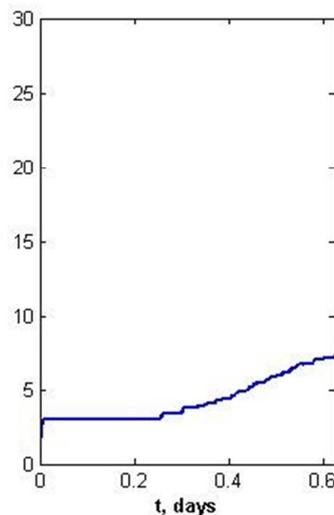
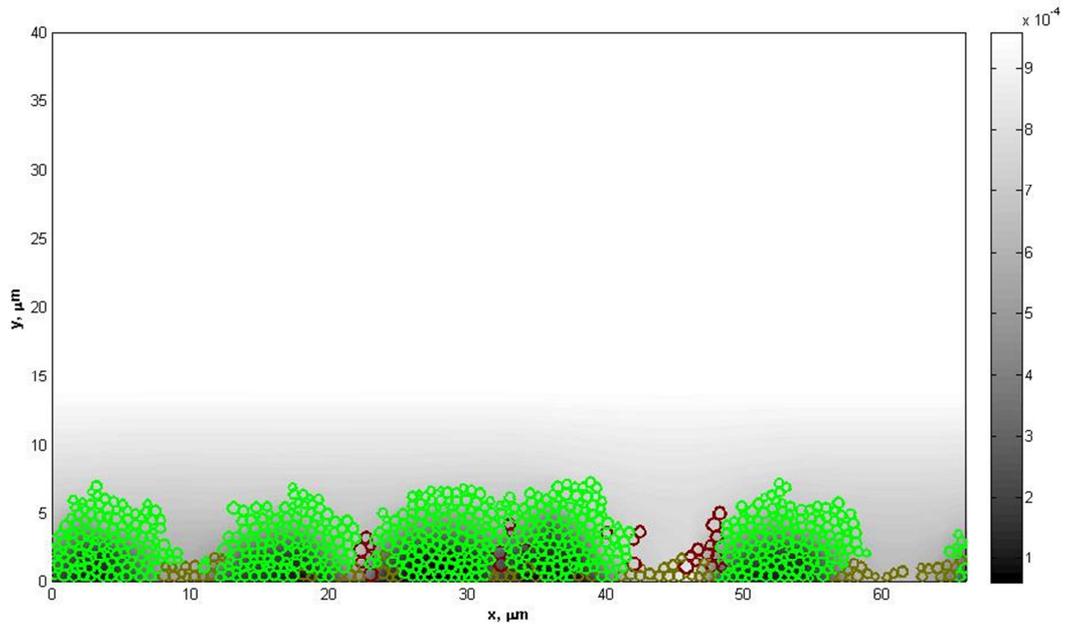


Figura 18. Curva obtenida en simulación 28

El principal problema de esta simulación es el hecho de que se haya caído antes de las 24 horas. Esto no hace posible observar que sucede con el fenómeno de precipitación de jarosita al incorporar las nuevas variables.

A continuación se presenta una imagen que muestra los tres fenómenos en conjunto. Los perfiles de diferencia de concentración corresponden a Fe^{3+} , las partículas verdes a jarosita, las amarillas a azufre y las rojas a bacterias (*T.ferrooxidans*).



Imágen 1. Crecimiento de capas de partículas insolubles en presencia de crecimiento de la biopelícula.

5. Discusiones

Lo primero que hay que destacar es que la cinética de precipitación utilizada no se refiere específicamente a formación de jarosita, ya que está definida como dFe/dt . Esto quiere decir que la cinética está definida como formación de precipitados de hierro. Sin embargo en este trabajo se habla de precipitación de jarosita por simplicidad, debido a que es el único compuesto que interesa estudiar en este momento pese a que pueda existir la formación de otros.

Al incorporar las nuevas variables al modelo, se define la reacción de precipitación de jarosita como se muestra en el **Anexo E**, sin embargo no se pueden llevar a cabo las simulaciones ya que el programa entrega un mensaje de error (Simulación 1). Es por esta razón que probando distintos cambios en el archivo de entrada (Simulaciones 2, 3, 4) se decide eliminar el término de la concentración de jarosita en la cinética de precipitación. De esta forma se procede a realizar una nueva simulación (Simulación 5) cuyos resultados se muestran en la **Figura 6**. Observando la curva es claro que la capa de jarosita no experimentó crecimiento, lo cual puede deberse a distintos factores relacionados con la definición de la cinética de precipitación. Estos podrían ser:

- Valor de la constante k muy bajo, con lo cual no se ve favorecida la cinética de precipitación de jarosita.
- Cantidad de inóculo muy baja, con lo cual no es posible que se inicie la formación de precipitados de jarosita. Esto porque es necesario la existencia en el medio de partículas de jarosita para que se pueda iniciar la formación de otras.
- Concentraciones de Fe^{3+} y/o NH_4^+ sean extremadamente bajas, con lo cual no se ve favorecida la reacción de formación de jarosita.
- Exponentes de la ecuación de cinética de precipitación mal asumidos, ya que los valores utilizados fueron estimados entre un rango de valores.

Para analizar de una manera correcta que factor(es) es(son) el(los) que influye(n) en que no se logre obtener un comportamiento como el observado en la curva experimental es que se decide ir variando la menor cantidad de parámetros por cada simulación. Para esto se realizan distintos ajustes de parámetros, separados por casos en el Capítulo 4. Además, la manera de analizar los resultados obtenidos será evaluando la existencia de las etapas de crecimiento presentes en la curva experimental:

- Primera etapa de crecimiento poco pronunciado, la cual se denomina “etapa inicial” con duración de 12 horas.

- Segunda etapa de crecimiento pronunciado, definida como “etapa de crecimiento” con duración de 12 horas.
- Tercera etapa la cual corresponde a una “etapa estacionaria” en la cual se detiene el crecimiento de la capa de jarosita sobre el mineral, manteniendo constante su altura.

El primer caso expuesto (**Capítulo 4.1**) es variando los valores de k y de la masa inicial de jarosita en el archivo de entrada. De este modo se realizan 25 simulaciones: cinco valores de masa inicial definidos para cinco distintos valores de la constante k , como se observa en las **Tablas 1 y 2**.

Se expone sólo una curva por simulación debido a que no se vio una diferencia significativa en las curvas obtenidas para un mismo valor de k pero variando el valor de la masa inicial de jarosita. Así se tiene que los cambios más significativos en relación al crecimiento de la capa de jarosita se obtienen variando los valores de k . Por esta razón en las siguientes simulaciones el valor de la masa inicial de jarosita se mantendrá constante e igual a $1.0E-12$.

Analizando caso por caso las curvas mostradas en el **Capítulo 4.1** tal como se muestra en la **Tabla 3**, se tiene que:

- En la simulación 6 se puede observar una especie de “etapa inicial” similar en comportamiento a la experimental, sin embargo muy distinta en tiempo de duración. Lo mismo ocurre con la “etapa de crecimiento”, debido a que si bien puede observarse bien definida, es muy duradera superando los 15 días. Además no se presenta “etapa estacionaria”, con lo cual es posible deducir que si bien el valor de la constante k es suficientemente alto para que ocurra el fenómeno de precipitación, no basta puesto que no se produce un agotamiento de los recursos que llevan a cabo la reacción de formación de jarosita.
- En las simulaciones 7, 8, 9,10 no es posible observar una “etapa inicial” claramente definida. La simulación 7 muestra un fenómeno extremadamente rápido, ya que la “etapa estacionaria” se alcanza en 12 horas, esto debido a que el valor de la k para este caso es muy alto. Mientras que en la simulación 8 no se observa crecimiento alguno de la capa de jarosita debido al bajo valor de la constante k . Para el caso de las simulaciones 9 y 10, en ambas se observa “etapa de crecimiento”, sin embargo duran mucho más de 12 horas en ambos casos.

Con estas simulaciones puede observarse que variando los órdenes de magnitud a los valores de k , pueden obtenerse resultados completamente diferentes en términos de duración del fenómeno de precipitación y similares en la forma de la curva de crecimiento obtenida para cada caso.

Ahora, para analizar la posibilidad de encontrar curvas con las 3 etapas descritas bien definidas se decide experimentar variando otro parámetro: cantidad de inóculo (**Capítulo 4.2**). Para esto se mantuvo constante el valor de $k = 2,7725E-4$. Se tomó este valor debido a que, pese a que no se observa “etapa inicial”, es con este valor que se obtiene una duración total del fenómeno similar a la experimental (aprox. 1 día).

Como se muestra en la **Tabla 4**, nuevamente es difícil observar una “etapa inicial” bien definida. Además se obtiene que el fenómeno dura más de 30 horas en todos los casos. Por esta razón se realiza una última simulación variando la cantidad de inóculo pero a otro valor de k : el utilizado en la simulación 9. Se utiliza ese valor debido a que se desea obtener algún resultado que muestre una “etapa inicial” bien definida y de duración similar a la de la curva experimental. Se piensa que un valor más bajo de k puede resultar en que se vea definitivamente la primera etapa de crecimiento (simulación 6). Si bien se logra que en todos los casos se observe la “etapa inicial”, la “etapa de crecimiento” es muy larga superando en un par de casos las 100 horas. Esto último se esperaba ya que en la **Figura 8** se observa que para la simulación 9 el crecimiento continuo de la capa de jarosita tiene mayor duración que para la simulación 10.

Debido a que no se obtuvo ningún resultado concreto variando la cantidad de inóculo, se decide estudiar la influencia de otros factores, como los exponentes en la cinética de precipitación. Tal como se pudo observar en la **Tabla 6**, fijando un valor para k y variando uno a uno los exponentes, no se obtiene crecimiento de la capa de jarosita. Esto puede deberse a que el valor de k es muy bajo (del orden de 10^{-6}), por lo que se decide fijar otro valor de k del orden de 10^{-4} y nuevamente variar uno a uno los exponentes. Nuevamente se tiene que en algunos casos no se produce crecimiento alguno, sin embargo se obtienen 2 resultados los cuales pueden ser usados como base para las siguientes simulaciones. Estos son variando el exponente que acompaña a la concentración de Fe^{3+} y el que acompaña a la concentración de NH_4^+ . En el primer caso se tiene que la “etapa inicial” dura 12 horas al igual que en la curva experimental, sin embargo la “etapa de crecimiento” es extremadamente larga, no alcanzándose la “etapa estacionaria” en un tiempo razonable. Por otro lado, en el segundo caso mencionado se observa tenuemente una “etapa inicial”, muy corta, y se observa claramente una “etapa de crecimiento” pero muy larga. Para analizar el efecto de la velocidad de precipitación en estos resultados, se modifica el valor de k aumentándolo 2 órdenes de magnitud.

Nuevamente se obtiene crecimiento para los casos en los cuales se modifican los exponentes que acompañan a la concentración de Fe^{3+} y NH_4^+ . Para el caso de la curva obtenida modificando el exponente correspondiente a Fe^{3+} , se observa una “etapa inicial” de duración similar a la experimental, sin embargo la “etapa de crecimiento” es muy larga. Mientras que variando el exponente correspondiente a NH_4^+ se obtiene que la “etapa estacionaria” se logra en un tiempo menor. Con estos datos se decide llevar a cabo nuevas simulaciones, variando el valor de estos 2 exponentes y simultáneamente variando el valor de k. Para el caso del exponente de Fe^{3+} se debe utilizar un valor más alto de k que para el caso del exponente correspondiente a NH_4^+ . Esto debido a que en la **Figura 13** se ve claramente que en el primer caso la “etapa estacionaria” no se alcanza incluso después de 4 días. Los resultados de estas nuevas simulaciones se muestran en el **Capítulo 4.4**.

En las curvas presentadas en la **Figura 14**, se tienen curvas con tendencias bien definidas, pero nuevamente no se observa una “etapa inicial” de duración considerable. Por esta razón se recurre a incorporar una nueva reacción al modelo: formación de “jarosita insoluble” a partir de “jarosita soluble”. Claramente la jarosita no es un compuesto soluble, el término utilizado es para definir que se trata de jarosita presente en el medio y que cuando entra en contacto con otra partícula de jarosita entonces se deposita sobre el mineral como “jarosita insoluble”. Las primeras simulaciones incorporando esta nueva reacción no se llevaron a cabo debido a que el programa entregaba un mensaje de error. Analizando los términos definidos se decide que el exponente que acompaña al término de “jarosita soluble” tenga valor 1. Al hacerlo así se obtienen resultados que son mostrados en la **Figura 15**. Las curvas muestran tendencias similares a la curva experimental, sin embargo sin variar el valor de k se obtienen resultados muy distintos. Esta gran diferencia no se había observado anteriormente por lo cual se asume que está relacionado directamente con la incorporación de la nueva reacción.

En las siguientes simulaciones se dejan fijos los valores de los exponentes y se varían los valores de k. Nuevamente se obtienen resultados muy distintos unos de otros en términos de duración del fenómeno de precipitación. Tal como se observa en la última curva de la **Figura 16**, se tiene que para ese caso el fenómeno dura 24 horas, que es justamente lo que dura en la curva experimental. Pese a que no se observa presencia de etapa inicial, este resultado será utilizado para simular en conjunto precipitación de jarosita y azufre, con formación de la biopelícula. Lo mismo ocurre con las curvas mostradas en la **Figura 17**, debido a que el crecimiento de la capa cesa aproximadamente a las 24 horas.

Los primeros resultados obtenidos al simular simultáneamente precipitación de jarosita y azufre, en presencia del crecimiento de la biopelícula se muestran en el **Capítulo 4.6**. El problema con estos resultados es que el programa no fue capaz de simular durante

mucho tiempo, por lo cual en la **Figura 18** se tiene el comportamiento de la curva hasta el día 0,6. De todas formas es posible observar en la **Imagen 1** la formación de las distintas capas de sólidos insolubles en presencia de crecimiento de la biopelícula. Es posible destacar que las partículas de jarosita tienden a encerrar a las bacterias, posiblemente debido a que en la cercanía de ellas se tiene presencia de ión Fe^{3+} , necesario para llevar a cabo la formación de jarosita.

Es necesario señalar que al analizar las imágenes⁷ obtenidas sobre el crecimiento sólo de la capa de jarosita y los perfiles de concentración de los diferentes compuestos, en todos los casos se observó algo similar: cambios notorios en la concentración de Fe^{3+} y SO_4^{-2} , y sin cambios en concentraciones de H^+ y NH_4^+ . Sin embargo al analizar las imágenes al simular simultáneamente todos los fenómenos se obtienen perfiles de concentraciones notorios de H^+ . Esto significa que existen cambios en el pH durante el proceso de lixiviación en conjunto con la presencia de jarosita en el medio.

Los objetivos de este trabajo incluían un estudio detallado sobre el crecimiento de la biopelícula sobre calcopirita y la identificación de posibles estrategias para aumentar la eficiencia de recuperación de cobre a partir de dicho mineral, sin embargo hubiera sido necesario más tiempo para poder abordar todos los objetivos. Por esta razón se recomienda continuar con esta investigación, ya sea como Tema de Memoria o como Tema para Trabajo Dirigido. Las bases para el estudio ya están entregadas, los ajustes de parámetros que faltarían por hacer son mínimos por lo que sólo falta simular y analizar los tres fenómenos en conjunto para luego discutir posibles estrategias que ayuden a mejorar el proceso de lixiviación de calcopirita.

⁷ Todas las imágenes se encuentran en el **Anexo F**

6. Conclusiones

En este estudio se logró obtener curvas de crecimiento de la capa de jarosita con sólo algunas de las características definidas en la curva experimental. Esto es: “etapa de crecimiento” con duración de 12 horas y “etapa estacionaria” a partir de la hora 24. La “etapa inicial” no fue posible observarla claramente en la mayoría de las curvas simuladas.

Se estima que el parámetro más relevante en el fenómeno de precipitación de jarosita es la velocidad de formación de este compuesto, es decir, el valor de la constante k. Pequeñas variaciones en este término provocaron grandes cambios en el comportamiento de las curvas obtenidas.

Los valores de k para los cuales se obtuvieron curvas de precipitación de jarosita similares a la experimental son los siguientes:

k	8,767E-04	2,778E-03	4,767E-04	3,767E-04	1,767E-03	2,576E-03
exponente (Jars)	-	1	1	1	1	1
exponentes (Fe,NH₄)	(2.25,0.7)	(2.4,0.6)	(2.15,0.6)	(2.15,0.6)	(2.4,0.6)	(2.4,0.6)

Tabla 13. Valores de k para obtener curvas similares a la experimental

El hecho de no poder incorporar el término de la concentración de jarosita en la cinética del modelo pudo haber sido definitorio al momento de no lograr encontrar la curva deseada. Quizás la presencia de ese término en la ecuación habría provocado la existencia de la “etapa inicial” a un valor de k alto.

Pudo observarse que la variación de la cantidad de inóculo no fue relevante en el hecho de encontrar grandes diferencias en las curvas simuladas. El hecho de fijar una cantidad de inóculo en las siguientes simulaciones se determinó tal que la capa de jarosita creciera de forma uniforme sobre el mineral.

En el caso del estudio de los tres fenómenos ocurriendo simultáneamente, se tiene que la precipitación de jarosita se incrementa al momento que las bacterias se van multiplicando. Esto puede deberse a la presencia de ión Fe^{3+} en los alrededores de ellas, y que es utilizado por la cinética de formación de jarosita.

7. Referencias

- [1] Olivera A, Piciooreanu C, Asenjo J. 2010. Non-Homogeneous Biofilm Modeling Applied to Bioleaching Processes. *Biotechnology and Bioengineering* 106: 660-676.
- [2] Sand W, Gehrke T, Jozsa PG, Schippers A. 2001. (Bio) chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59:159-175.
- [3] Schippers A, Sand W. 1999. Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur. *Appl Environ Microbiol* 65:319–321.
- [4] Casas J, Lienqueo M.E, Cubillos F, Herrera L. Modelación Cinética de la Precipitación de Hierro como Jarosita en Soluciones Lixiviantes Utilizando la Bacteria *Thiobacillus ferrooxidans*. Universidad de Chile. [en línea] <<http://www.cec.uchile.cl/~mlienqueo/cv/jesus.pdf>> [consulta: abril 2011]
- [5] Uusipaavalniemi E, Karlman S-G. Handling of Iron at the Zinc Plant Kokkola. En: DUTRIZAC J.E, HARRIS G.B. Iron Control and Disposal. Québec, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1996. pp. 101-115.
- [6] Toro L, Paponetti B, Cantalini C. 1988. Precipitate Formation in the Oxidation of Ferrous Ions in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 20: 1-9.
- [7] Cussler EL. 1991. Diffusion: Mass transfer in fluid systems. Cambridge, UK: Cambridge University Press, xii, pp. 525.
- [8] Ciriello C, Synnott J.A. The Effect of Process Parameters on the Precipitation of Sodium Jarosite at Kidd. En: DUTRIZAC J.E, HARRIS G.B. Iron Control and Disposal. Québec, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 1996. pp. 117-134.

Anexo A – Nomenclatura

A continuación se presenta la nomenclatura de las ecuaciones mostradas en el **Capítulo 1**.

Table II. Variables and parameters used in the model.

Variable name	Description	Value	Units	Source
A_{Ch}	Total exposed chalcopyrite surface area	10^{-4}	m^2 chalcopyrite	Chosen
A_X	Surface area of biomass particles in biofilm	Variable	m^2 biomass	Equation (7)
A_S	Surface area of sulfur particles in biofilm	Variable	m^2 sulfur	Equation (7)
C_X	Concentration of surface area of biomass particles in biofilm	Variable	m^2 biomass m^{-3} biofilm	Equation (7)
C_{CA}	Concentration of contact surface area	Variable	$m^2 m^{-3}$ biofilm	Equation (7)
$C_{i,B}$	Concentration of component i in the bulk liquid	State variable	$kmol i m^{-3}$ bulk liquid	
C_i	Concentration of component i	State variable	$kmol i m^{-3}$	
C_X	Concentration of biomass	State variable	g biomass m^{-3} biofilm	
$C_{Cu^{2+}}$	Concentration of cupric ions	State variable	$kmol Cu^{2+} m^{-3}$	
$C_{Fe^{2+}}$	Concentration of ferrous ions	State variable	$kmol Fe^{2+} m^{-3}$	
$C_{Fe^{3+}}$	Concentration of ferric ions	State variable	$kmol Fe^{3+} m^{-3}$	
C_{SO_4}	Concentration of sulfate ions	State variable	$kmol SO_4^{2-} m^{-3}$	
C_O	Concentration of oxygen	State variable	$kmol O_2 m^{-3}$	
C_o^*	Oxygen solubility in water	2.5×10^{-4}	$kmol O_2 m^{-3}$ bulk liquid	Moretti et al. (2005)
Da_S	Simplified Dahmköhler number			$k_{ChFe}/D_{Fe^{3+}}$
$D_{Cu^{2+}}$	Diffusivity of Cu^{2+} in water	6×10^{-5}	$m^2 day^{-1}$	Cussler (1991)
$D_{Fe^{2+}}$	Diffusivity of Fe^{2+} in water	6×10^{-5}	$m^2 day^{-1}$	Cussler (1991)
$D_{Fe^{3+}}$	Diffusivity of Fe^{3+} in water	6×10^{-5}	$m^2 day^{-1}$	Cussler (1991)
D_{SO_4}	Diffusivity of sulfate in water	3×10^{-5}	$m^2 day^{-1}$	Cussler (1991)
D_{O_2}	Diffusivity of O_2 in water	1.9×10^{-4}	$m^2 day^{-1}$	Cussler (1991)
$D_{i,W}$	Diffusivity of component i in water	Variable	$m^2 day^{-1}$	Equation (10)
$D_{i,eff}$	Effective diffusivity of component i in the biofilm	Variable	$m^2 day^{-1}$	Equation (10)
f_{AS}	Fraction of surface area of a sulfur particle in contact with a neighboring biomass particle	0.33		Equation (7)
h	Mesh size for space discretization	2×10^{-6}	m	Numerical solution parameter
k_{La,O_2}	Mass transfer coefficient for oxygen	1×10^{-4}	day^{-1}	Assumed from Cussler (1991)
k_{ChFe}	Oxidative-leaching rate constant	3.456×10^{-5}	$kmol Fe^{3+} m^{-2}$ chalcopyrite day^{-1}	Calculated from Parker et al. (1981)
k_{SOX}	Microbial sulfur oxidation rate constant	4.3×10^{-5}	$kmol SO_4^{2-} m^{-2}$ sulfur day^{-1}	Calculated from Alfaro (1989)

k_{FeOX}	Microbial ferrous oxidation rate constant	9.4×10^{-4}	$\text{kmol Fe}^{3+} \text{ g}^{-1} \text{ biomass day}^{-1}$	Meruane et al. (2002)
$K_{1,Fe}$	Monod coefficient for Fe^{2+} in microbial ferrous ion oxidation	1.31×10^{-3}	$\text{kmol Fe}^{2+} \text{ m}^{-3}$	Meruane et al. (2002)
$K_{2,Fe}$	Coefficient in Meruane's rate of microbial ferrous ion oxidation	3.8×10^{-6}	$\text{kmol Fe}^{3+} \text{ g}^{-1} \text{ biomass day}^{-1}$	Meruane et al. (2002)
$K_{3,Fe}$	Inhibition coefficient in the microbial ferrous ion oxidation rate	0.641	$\text{kmol Fe}^{2+} \text{ kmol}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$	Meruane et al. (2002)
$K_{O,Fe}$	Monod coefficient for oxygen in microbial ferrous ion oxidation rate	2.5×10^{-6}	$\text{kmol O}_2 \text{ m}^{-3}$	Nagpal (1997)
$K_{O,S}$	Monod coefficient for oxygen in microbial sulfur oxidation rate	2.5×10^{-6}	$\text{kmol O}_2 \text{ m}^{-3}$	Assumed equal to $K_{O,Fe}$
L_F	Biofilm thickness	Variable	m	
L_L	Boundary layer thickness	10×10^{-6}	m	Chosen
L_x, L_y	Calculation domain length along the y and x coordinate axes	66×10^{-6}	m	Chosen
N_X	Number of biomass particles in a grid element	Variable		Calculated
r_{ChFe}	Chemical chalcopyrite-leaching rate	Variable	$\text{kmol Fe}^{3+} \text{ m}^{-3} \text{ biofilm day}^{-1}$	Equations (2) and (3)

Imagen 2. Nomenclatura [1]

Anexo B – Archivo de Entrada

A continuación se presenta el archivo de entrada original, al cual se le incorporaron posteriormente los datos correspondientes al fenómeno de precipitación de jarosita:

```
----- Biofilm Model Definitions -----
---Name model system
Bioleaching biofilm - with sulphur deposits
---Input directory
./input/
---Output directory
./output/
---Time step (dtx), h
0.05
---Diffusion grid size (N, M, L)
33, 33
---Shoving grid size (NQ, MQ, LQ)
33, 33
---Number of boundary layer grid nodes (Nbl)
4
---Multigrid parameters [npre, npost, ncycles, nsolve]
50, 50, 20, 10000
----- Geometrical parameters -----
---System size (Lx), m
66e-6
---Maximum biofilm height (Ldet), m
60e-6
----- CHEMICAL species parameters -----
---Number chemical species (NComp)
4
---Chemical species name
O2, Fe2+, Fe3+, Cu2+,
---Diffusion coefficients (D), m2/day
1.9e-5, 0.6e-5, 0.6e-5, 0.6e-5
---Bulk concentration (Cb), kmol/m3 (M)
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6
---Input concentration (Cin), kmol/m3
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6
---Mass transfer coefficient (klav), 1/day
1e-4, 0.0, 0.0, 0.0
---Solubility (C*), kmol/m3
0.25e-3, 0.0, 0.0, 0.0
---Feeding pattern [time(h), kmol 1, kmol 2, ...]
1
```

```

240.0, 0, 0, 0, 0
---Is acid (0 for neutral, 1 for anions from acids, 2 for cations from bases, 3 for inert
cations, 4 for inert anions)
0, 3, 3, 3
---Acidity constant minus log (pKa)
0, 0, 0, 0
---Multigrid tolerance in residual
1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5
----- MICROBIAL species parameters -----
---Number microbial species (NBac)
3
---Microbial species name
S8, XThF, XI
---Biomass or precipitate [0 - precipitate, 1 - biomass]
0, 1, 1
---Microbial species long name
Sulphur, ThiobacillusFe, Inerts
---Inoculum cells (C0)
0, 0, 0
---Initial cell mass (m0), gX
1e-13, 1e-11, 0.0
---Maximum cell mass (mmax), gX
0.2e-11, 0.05e-11, 0.2e-11
---Minimum cell mass (mmin), gX
1e-14, 1e-14, 1e-14
---Maximum biomass density, gX/m3
1960000, 300000, 300000
---Initial bulk concentration of biomass (gX/m3 liquid)
1e-8, 1e-8, 1e-8
---Input biomass concentration
0.0, 0.0, 0.0
---Factors decreasing diffusion
1.0, 0.5, 0.5
---Maximum number of shoving iterations
1000
---Shoving parameter (kshov)
0.97
---Inoculation type [file, random]
random
---Detachment type [0:constant thickness, 1:detachment function]
0
---Detachment constant
5.0e-18
----- BULK LIQUID PARAMETERS -----

```

```

---Bulk volume balances
1
---Volume of liquid phase (V), m3
2.5e-4
---Biofilm surface area (Af), m2
1e-4
---Volumetric flowrate (Q), m3/day
0
----- pH -----
---Calculate pH
0
---Setpoint pH
7.0
----- OTHERS -----
---Restart
-1
---Number of iterations
100000
---Save matrices [0 No, 1 Yes]
1
---Save POV [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
0, 0
---Save TEC [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
1, 0
---Save cells [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
1, 0
---Save interval
1
---Seed random number generator
0
===== REACTIONS DEFINITIONS =====
---Surface reaction name
Chalco_Ferric_Oxidation
---Surface reaction short name
ChFeOx
---Surface reaction stoichiometry name
Fe3+, Cu2+, Fe2+, S8
---Surface reaction stoichiometry coeff (all in kmol, except S8 in g)
-1.0, 0.25, 1.25, 16000.0
---Surface reaction maximum rate (kmolFe3+/m2/d)
3.456e-3
---Surface reaction rate factors
Fe3+, Power, 0.5
=====

```

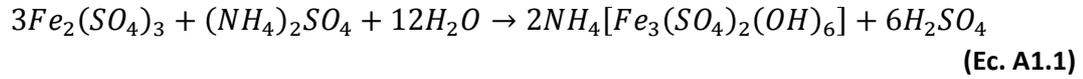
```

---Reaction name
Bac_Ferrous_Oxidation
---Reaction short name
BacFeOx
---Reaction rate biomass
XThF
---Reaction stoichiometry name
Fe2+, O2, Fe3+, XThF
---Reaction stoichiometry coeff
-1.0, -0.24, 1.0, 300.0
---Reaction rate max constant
1.0
---Reaction rate factor
Fe2+, Meruane, Fe3+, 9.4e-4, 3.8e-6, 1.3e-3, 0.641
---Reaction rate factor
O2, Monod, 0.25e-5
=====
---Reaction name
Bac_Sulphur_Oxidation
---Reaction short name
BacSOx
---Reaction rate biomass
XThF
---Reaction rate particulate
S8
---Reaction stoichiometry name
O2, S8, XThF, SO4-2
---Reaction stoichiometry coeff
-1.312, -32000.0, 6000.0, 1.0
---Reaction rate max constant (kmolSO4-2/m2S/day)
4.3e-5
---Reaction rate factor
O2, Monod, 0.25e-5
=====

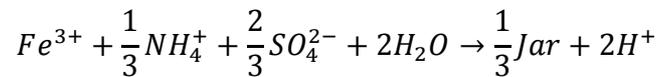
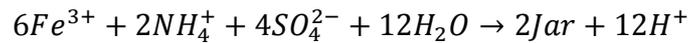
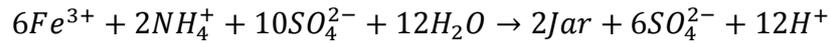
```

Anexo C – Obtención de ecuaciones dependientes de Jarosita

La reacción de formación de jarosita está definida como:



Separando cada componente y simplificando la reacción se tiene que:



(Ec. A1.2)

Por otro lado se tiene que la velocidad de precipitación de jarosita está definida por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k(T)[Fe^{3+}]^\alpha [H_2SO_4]^\beta [NH_4^+]^\gamma [Jar]^\delta$$

(Ec. A1.3)

Como se habló en el Capítulo 3 en esta ecuación las concentraciones están expresadas en unidades de [gr/lit] y para incorporarlas al modelo es necesario convertir unidades a [kmol/m³] para el caso de las especies solubles y a unidades de [gr/m³] para el caso de las insolubles. Luego, y sólo si es necesario, habrá que expresarlas en función de los componentes definidos en la **Ec. A1.2**.

Fe³⁺:

En este caso sólo es necesario el cambio de unidades, por lo que considerando que el peso molecular PM(Fe)=56 [gr/mol], se tendrá que:

$$\begin{aligned} \left[Fe^{3+} \left(\frac{gr}{lt}\right)\right]^\alpha &= \left[Fe^{3+} \left(\frac{gr}{lt} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56 \text{ gr}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{10^3 \text{ mol}} \cdot 10^3 \frac{lt}{m^3}\right)\right]^\alpha \\ \Rightarrow \left[Fe^{3+} \left(\frac{gr}{lt}\right)\right]^\alpha &= \frac{\left[Fe^{3+} \left(\frac{kmol}{m^3}\right)\right]^\alpha}{(56)^\alpha} \end{aligned}$$

(Ec. A1.4)

H₂SO₄:

Aquí si es necesario expresar la concentración en función de uno de los componentes presentes en la **Ec. A1.2**, que en este caso sería H^+ . Entonces, considerando que el $PM(H_2SO_4)=98[\text{gr/mol}]$:

$$[H_2SO_4]_g = [H_2SO_4]_m \cdot 98$$

Para expresar en concentración de H^+ , se sabe que:

$$\begin{aligned} [H^+]_m &= 2 \cdot [H_2SO_4]_m = \frac{2}{98} [H_2SO_4]_g = \frac{1}{49} [H_2SO_4]_g \\ \Rightarrow \left[H_2SO_4 \left(\frac{gr}{lt} \right) \right]^\beta &= 49^\beta \cdot \left[H^+ \left(\frac{kmol}{m^3} \right) \right]^\beta \end{aligned}$$

(Ec. A1.5)

NH₄⁺:

En este caso sólo es necesario el cambio de unidades, considerando $PM(NH_4)=18 [\text{gr/mol}]$:

$$\begin{aligned} \left[NH_4^+ \left(\frac{gr}{lt} \right) \right]^\gamma &= \left[NH_4^+ \left(\frac{gr}{lt} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ gr}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{10^3 \text{ mol}} \cdot 10^3 \frac{lt}{m^3} \right) \right]^\gamma \\ \Rightarrow \left[NH_4^+ \left(\frac{gr}{lt} \right) \right]^\gamma &= \frac{\left[NH_4^+ \left(\frac{kmol}{m^3} \right) \right]^\gamma}{(18)^\gamma} \end{aligned}$$

(Ec. A1.6)

Jarosita:

Debido a que en el modelo la jarosita está definida como una especie insoluble, entonces debe expresarse en unidades de $[\text{gr}/\text{m}^3]$, por lo que el cambio es más simple obteniéndose que:

$$\left[Jar \left(\frac{gr}{lt} \right) \right]^\delta = \left[Jar \left(\frac{gr}{m^3} \right) \right]^\delta \cdot 10^{3\delta}$$

(Ec. A1.7)

k(T):

La constante está definida en unidades de $[\text{gr}/\text{lt}]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} \text{h}^{-1}$. Considerando que las cinéticas definidas en el modelo están expresadas en unidades de $[\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{día})]$ y con $PM(Fe)=56[\text{gr}/\text{lt}]$, entonces se tendrá que:

$$k = k \left(\frac{gr}{lt} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{56 \text{ gr}} \cdot \frac{1 \text{ kmol}}{10^3 \text{ mol}} \cdot 10^3 \frac{lt}{m^3} \right)^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} \cdot h^{-1} \cdot \frac{24h}{\text{día}}$$

$$\Rightarrow k = k \left(\frac{\text{kmol}}{m^3} \right)^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} \text{ día}^{-1} \cdot \frac{24}{(56)^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta}}$$

(Ec. A1.8)

Entonces, reemplazando las ecuaciones **Ec. A1.4** a **Ec. A1.8** en **Ec. A1.3**, se tiene que:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k(T) \cdot \frac{24}{(56)^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta}} \cdot \frac{[Fe^{3+}]^\alpha}{(56)^\alpha} \cdot 49^\beta \cdot [H^+]^\beta \cdot \frac{[NH_4^+]^\gamma}{(18)^\gamma} \cdot [Jar]^\delta \cdot 10^{3\delta}$$

(Ec. A1.9)

Se tiene que los valores de las constantes empíricas son:

$$\alpha = 2,15 ; \beta = -2,85 ; \gamma = 0,6 ; \delta = 1$$

Reemplazando estos valores en la **Ec. A1.9** y resolviendo se tiene que:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = k(T) \cdot 7,526 \cdot 10^{-6} \cdot [Fe^{3+}]^{2,15} [H^+]^{-2,85} [NH_4^+]^{0,6} [Jar]^1$$

(Ec. A1.10)

Como se sabe, la constante k(T) varía entre 1 y 1,7 [gr/lt]^{1-α-β-γ-δ} h⁻¹ a 95°C. Tomando un valor medio tal que k(95°C)=1,35 [gr/lt]^{1-α-β-γ-δ} h⁻¹ se tiene que la expresión para k(T=95°C) es:

$$k(95^\circ C) = k(368K) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot 368K}\right) = 1,35 \left[\frac{gr}{lt}\right]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} h^{-1}$$

(Ec. A1.11)

Dónde:

$$R = 1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K} \right]$$

Para calcular la Energía de Activación (**Ea**) se utilizan valores de **k** obtenidos experimentalmente por C.Ciriello and J.A. Synnott [8]:

$$k_1(80^\circ C) = k_1(353K) = 0,16 \left(\frac{\%Fe}{min} \right)$$

$$k_2(85^\circ C) = k_2(358K) = 0,221 \left(\frac{\%Fe}{min} \right)$$

Considerando que:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \Rightarrow A = \frac{k}{\exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{Ea}{RT_1}\right)} = \frac{k_2}{\exp\left(-\frac{Ea}{RT_2}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{\exp\left(-\frac{Ea}{RT_1}\right)}{\exp\left(-\frac{Ea}{RT_2}\right)} = \exp\left(-\frac{Ea}{RT_1} + \frac{Ea}{RT_2}\right) = \exp\left(\frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$$

Aplicando función $\ln(\cdot)$:

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{Ea}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow Ea = \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \cdot \frac{R}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Calculando en base a los valores de las variables en la ecuación se tiene finalmente que:

$$Ea = 1,62 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)$$

Reemplazando esto en la ecuación **Ec. A1.11** se obtiene el valor de la constante **A**:

$$k(95^\circ\text{C}) = k(368\text{K}) = A \cdot \exp\left(\frac{-1,62 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)}{1,987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot 368\text{K}}\right) = 1,35 \left[\frac{\text{gr}}{\text{lt}}\right]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} h^{-1}$$

$$\Rightarrow A = 5,65 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{gr}}{\text{lt}}\right]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} h^{-1}$$

Con esto se puede entonces calcular el valor de **k(T)** para temperatura ambiente:

$$k(30^\circ\text{C}) = k(303\text{K}) = 5,65 \cdot 10^9 \left[\frac{\text{gr}}{\text{lt}}\right]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} h^{-1} \cdot \exp\left(\frac{-1,62 \cdot 10^4 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol}}\right)}{1,987 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \cdot 303\text{K}}\right)$$

$$\Rightarrow k(30^\circ\text{C}) = k(303\text{K}) = 1,165 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{gr}}{\text{lt}}\right]^{1-\alpha-\beta-\gamma-\delta} h^{-1}$$

Finalmente, reemplazando este valor en la ecuación **Ec. A1.10**, se obtiene la ecuación a incorporar al modelo:

$$-\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} \left(\frac{kmol}{m^3} \right) = 8,7678 \cdot 10^{-8} [Fe^{3+}]^{2,15} [H^+]^{-2,85} [NH_4^+]^{0,6} [Jar]^1$$

(Ec. A1.12)

Anexo D – Memoria de Cálculo

Como se explicó en el Capítulo 3, para incorporar ciertas variables fue necesario realizar algunos cálculos, los cuales se detallan a continuación:

- Coeficientes de Difusión

De la literatura se obtuvieron los siguientes datos:

$$NH_4^+: 1,96 \cdot 10^{-5} \left(\frac{cm^2}{seg} \right)$$

$$H^+: 9,31 \cdot 10^{-5} \left(\frac{cm^2}{seg} \right)$$

En el archivo de entrada las difusividades están definidas en unidades de $[m^2/día]$, por lo que se debe hacer un cambio de unidades, como en el ejemplo que se muestra a continuación:

$$NH_4^+: 1,96 \cdot 10^{-5} \left(\frac{cm^2}{seg} \right) \cdot \left(\frac{m^2}{10.000 \text{ cm}^2} \right) \cdot \left(\frac{86.400 \text{ seg}}{día} \right) = 1,69 \cdot 10^{-4} \left(\frac{m^2}{día} \right)$$
$$\Rightarrow H^+: 8,044 \cdot 10^{-4} \left(\frac{m^2}{día} \right)$$

- Concentración de H^+

Las simulaciones se harán a $pH=2,5$. Esto quiere decir que la concentración de H^+ será igual a:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,5} = 3,16 \cdot 10^{-3} \left[\frac{kmol}{m^3} \right]$$

- Masa máxima de jarosita

Se tiene que:

$$m_{max} = \rho \cdot V_{max} = \rho \cdot \frac{4}{3} \pi r_{max}^3 \Rightarrow r_{max} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{m_{max}}{\rho}}$$

Para calcular la masa máxima de jarosita se asume que r_{max} de azufre es similar a r_{max} de jarosita, por lo tanto se tendrá que:

$$S: r_{max,S} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{0,2 \cdot 10^{-11} \text{ gr}}{1,96 \cdot \frac{10^6 \text{ gr}}{m^3}}} \Rightarrow r_{max,S} = 6,245 \cdot 10^{-7} \text{ m} = r_{max,Jar}$$

$$\Rightarrow m_{max, Jar} = 2,81 \cdot 10^6 \left(\frac{gr}{m^3} \right) \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (6,245 \cdot 10^{-7} m)^3 = 2,87 \cdot 10^{-12} gr$$

Anexo E – Códigos modificados

A continuación se presenta el código utilizado inicialmente para llevar a cabo las simulaciones, pero que entregaban un mensaje de error por lo cual tuvo que ser modificado:

```
=====
---Reaction name
Jarosite_Precipitation
---Reaction short name
JarPrep
---Reaction rate biomass
Jar
---Reaction stoichiometry name
Fe3+, NH4+, SO4-2, H+, Jar
---Reaction stoichiometry coeff
-1.0, -0.333333, -0.666666, 2.0, 159916.7
---Reaction rate max constant
8.7678e-8
---Reaction rate factor
Fe3+, Power, 2.15
---Reaction rate factor
H+, Power, -2.85
---Reaction rate factor
NH4+, Power, 0.6
---Reaction rate factor
Jar, Power, 1
```

A continuación se muestra el código utilizado al incorporar una nueva reacción al modelo:

```
----- CHEMICAL species parameters -----
---Number chemical species (NComp)
8
---Chemical species name
O2, Fe2+, Fe3+, Cu2+, NH4+, H+, SO4-2, Jars
---Diffusion coefficients (D), m2/day
1.9e-5, 0.6e-5, 0.6e-5, 0.6e-5, 1.69e-4, 8.044e-4, 0.3e-5, 1e-11
---Bulk concentration (Cb), kmol/m3 (M)
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6, 2e-2, 3.16e-3, 2e-2, 1e-3
---Input concentration (Cin), kmol/m3
0.25e-3, 1e-3, 1e-3, 1e-6, 2e-2, 3.16e-3, 2e-2, 1e-3
---Mass transfer coefficient (klav), 1/day
1e-4, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0
---Solubility (C*), kmol/m3
```

```

0.25e-3, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0, 0.0
---Feeding pattern [time(h), kmol 1, kmol 2, ...]
1
240.0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0
---Is acid (0 for neutral, 1 for anions from acids, 2 for cations from bases, 3 for inert
cations, 4 for inert anions)
0, 3, 3, 3, 2, 3, 4, 0
---Acidity constant minus log (pKa)
0, 0, 0, 0, 9.3, 0, 0, 0
---Multigrid tolerance in residual
1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5, 1e-5
----- MICROBIAL species parameters -----
---Number microbial species (NBac)
4
---Microbial species name
S8, XThF, Jari, XI
---Biomass or precipitate [0 - precipitate, 1 - biomass]
0, 1, 1, 1
---Microbial species long name
Sulphur, ThiobacillusFe, AmmJarosite, Inerts
---Inoculum cells (C0)
0, 5, 5, 5
---Initial cell mass (m0), gX
1e-14, 0e-11, 1.0e-12, 0e-11
---Maximum cell mass (mmax), gX
0.2e-11, 0.05e-11, 0.287e-11, 0.05e-11
---Minimum cell mass (mmin), gX
1e-14, 1e-14, 1e-14, 1e-14
---Maximum biomass density, gX/m3
1960000, 300000, 2810000, 300000
---Initial bulk concentration of biomass (gX/m3 liquid)
1e-8, 1e-8, 1e-8, 1e-8
---Input biomass concentration
0.0, 0.0, 0.0, 0.0
---Factors decreasing diffusion
1.0, 0.5, 0.5, 1.0
---Maximum number of shoving iterations
1000
---Shoving parameter (kshov)
0.97
---Inoculation type [file, random]
random
---Detachment type [0:constant thickness, 1:detachment function]
0

```

```

---Detachment constant
5.0e-18
----- BULK LIQUID PARAMETERS -----
---Bulk volume balances
1
---Volume of liquid phase (V), m3
2.5e-4
---Biofilm surface area (Af), m2
1e-4
---Volumetric flowrate (Q), m3/day
0
----- pH -----
---Calculate pH
0
---Setpoint pH
7.0
----- OTHERS -----
---Restart
-1
---Number of iterations
100000
---Save matrices [0 No, 1 Yes]
1
---Save POV [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
0, 0
---Save TEC [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
1, 0
---Save cells [0 No, 1 Yes], zip [0 No, 1 Yes]
1, 0
---Save interval
1
---Seed random number generator
0
===== REACTIONS DEFINITIONS =====
---Surface reaction name
Chalco_Ferric_Oxidation
---Surface reaction short name
ChFeOx
---Surface reaction stoichiometry name
Fe3+, Cu2+, Fe2+, S8
---Surface reaction stoichiometry coeff (all in kmol, except S8 in g)
-1.0, 0.25, 1.25, 16000.0
---Surface reaction maximum rate (kmolFe3+/m2/d)
0

```

---Surface reaction rate factors

Fe3+, Power, 0.5

=====

---Reaction name

Bac_Ferrous_Oxidation

---Reaction short name

BacFeOx

---Reaction rate biomass

XThF

---Reaction stoichiometry name

Fe2+, O2, Fe3+, XThF

---Reaction stoichiometry coeff

-1.0, -0.24, 1.0, 300.0

---Reaction rate max constant

0

---Reaction rate factor

Fe2+, Meruane, Fe3+, 9.4e-4, 3.8e-6, 1.3e-3, 0.641

---Reaction rate factor

O2, Monod, 0.25e-5

=====

---Reaction name

Bac_Sulphur_Oxidation

---Reaction short name

BacSOx

---Reaction rate biomass

XThF

---Reaction rate particulate

S8

---Reaction stoichiometry name

O2, S8, XThF, SO4-2

---Reaction stoichiometry coeff

-1.312, -32000.0, 6000.0, 1.0

---Reaction rate max constant (kmolSO4-2/m2S/day)

0

---Reaction rate factor

O2, Monod, 0.25e-5

=====

---Reaction name

Jarosite_Precipitation

---Reaction short name

JarPrep

---Reaction rate biomass

Jari

---Reaction stoichiometry name

```

Jars,   Jari
---Reaction stoichiometry coeff
-239875, 239875
---Reaction rate max constant
2e-2
---Reaction rate factor
Jars,   Power, 1
=====
---Reaction name
Jarosite_Formation
---Reaction short name
JarForm
---Reaction rate biomass
Jari
---Reaction stoichiometry name
Fe3+, NH4+, SO4-2,   H+,   Jars
---Reaction stoichiometry coeff
-1.0, -0.333333, -0.666666, 2.0, 159916.7
---Reaction rate max constant
8.7675e-4
---Reaction rate factor
Fe3+,   Power, 2.15
---Reaction rate factor
H+,   Power, -2.85
---Reaction rate factor
NH4+,   Power, 0.6

```

Anexo F –Perfiles de Concentración

A continuación se muestran las imágenes con los perfiles de concentración obtenidos para las simulaciones del crecimiento de la capa de jarosita sobre la superficie del mineral de calcopirita. Debido a que para todas estas simulaciones se obtuvieron comportamientos similares, sólo se muestra un caso para cada componente:

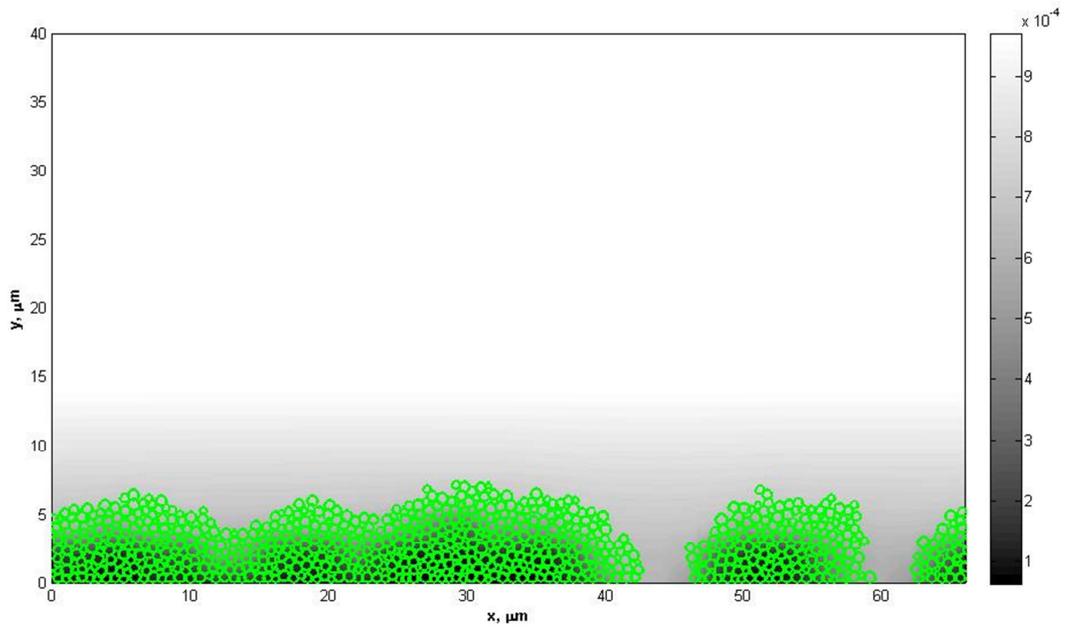


Imagen 3. Perfil de concentración de Fe^{3+}

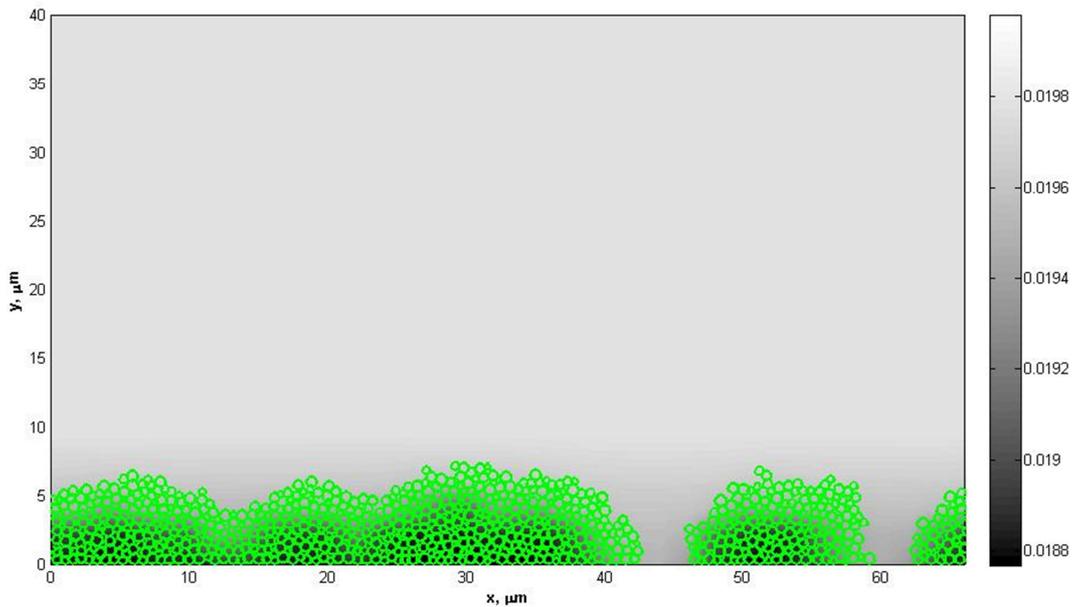


Imagen 4. Perfil de concentración de SO_4^{2-}

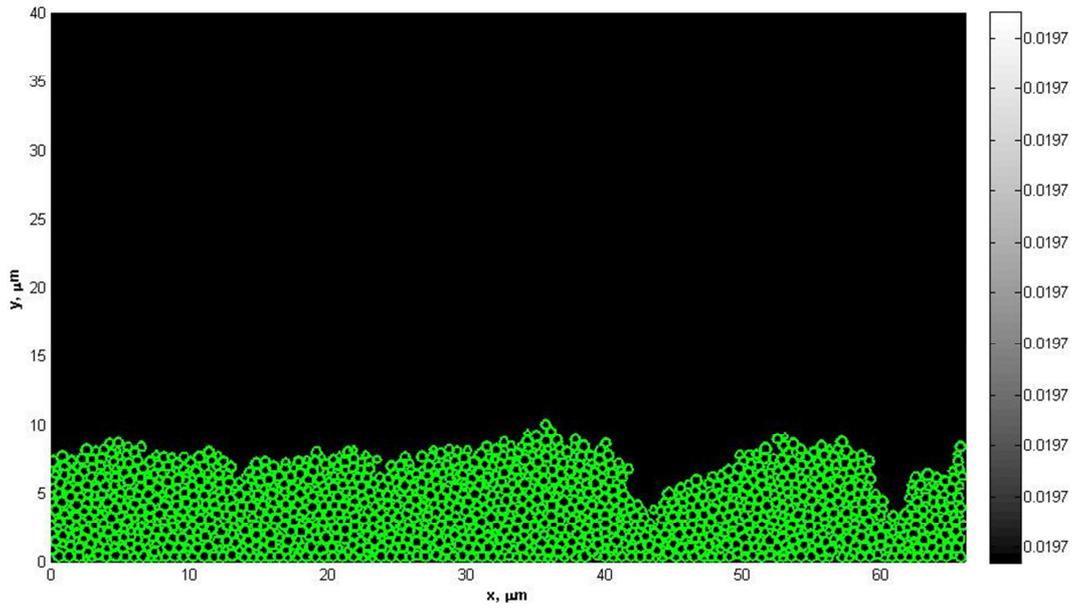


Imagen 5. Perfil de concentración de NH_4^+

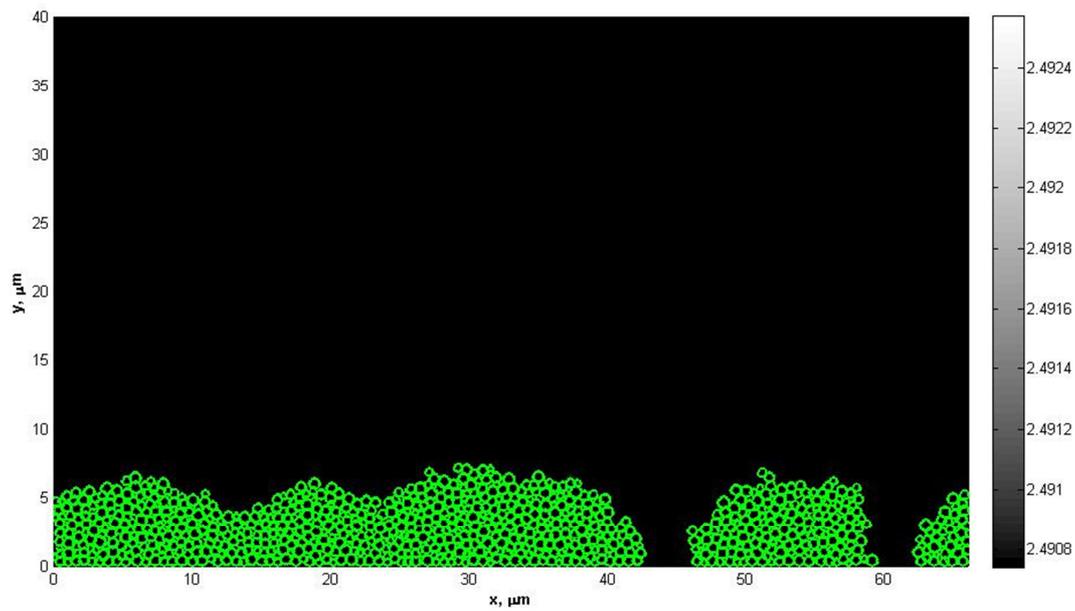


Imagen 6. Perfil de concentración de H^+

A continuación se muestra la imagen obtenida del perfil de concentración del H^+ , pero incorporando los fenómenos de precipitación de azufre elemental y formación de la biopelícula. Sólo se muestra para este componente debido a que para el resto se obtuvieron imágenes similares a las mostradas anteriormente.

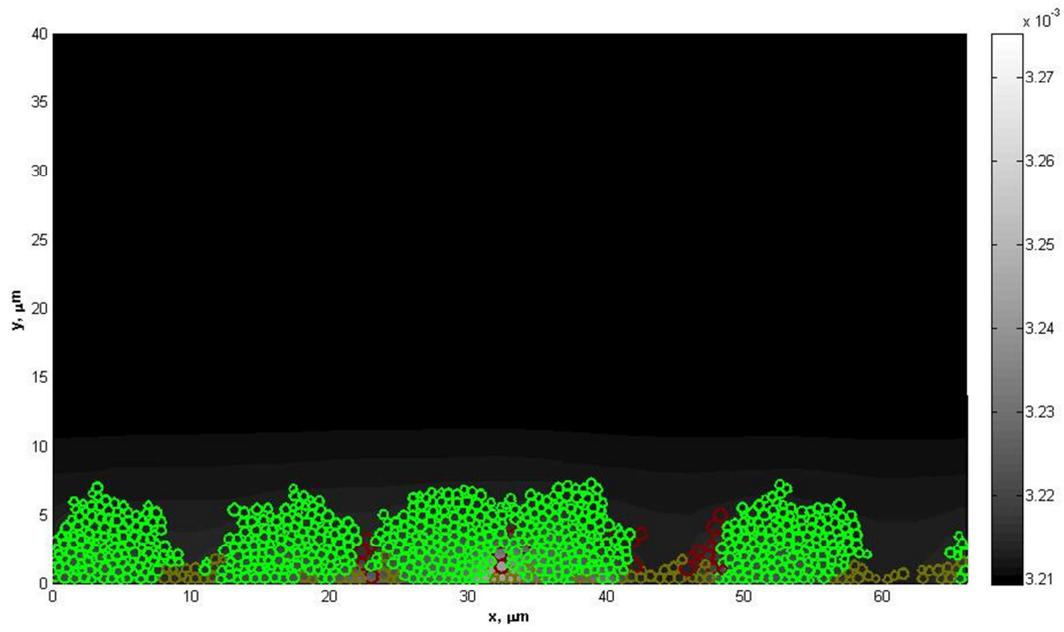


Imagen 7. Perfil de concentración de H^+ , en presencia de precipitados de azufre y formación de biopelícula.