



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**LIXIVIACIÓN ÁCIDA NO-OXIDATIVA DE CALCOPIRITA A 70° C**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**MATÍAS NICOLÁS ÁLVAREZ ÓRDENES**

PROFESOR GUÍA:

DR. TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

DR. PAULO ARAYA FIGUEROA

DR. FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE

MAYO DE 2012

## Resumen

El presente trabajo de título tiene como objetivo principal obtener un mayor entendimiento del comportamiento de la calcopirita en su lixiviación química bajo condiciones no-oxidativas, atmósfera inerte ( $N_2$ ) y a  $70^\circ C$ , tratando de identificar el rol que juega el protón en las reacciones del sistema, bajo las condiciones mencionadas. La metodología implementada consistió en experimentos de lixiviación no-oxidativa de calcopirita natural, de dos tamaños de partícula diferentes,  $186,09 \mu m$  de tamaño promedio (calcopirita gruesa) y  $11,03 \mu m$  de tamaño promedio (calcopirita fina). Cada corrida experimental se llevó a cabo a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico de la solución lixivante, 15, 50 y 100 [g/L]. Para cada condición se tomaron muestras periódicas para medición de cobre, fierro y  $E_h$ . Los datos se analizaron mediante el modelo de núcleo sin reaccionar usando los datos de cobre como índice de conversión, y el mineral residual se caracterizó mediante difracción de rayos X. Una última experiencia consistió en implementar una metodología que sirviera para verificar la formación de sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) durante la lixiviación y que pudiera cuantificar, en alguna medida, su formación. Los resultados indicaron que la velocidad de lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita a  $70^\circ C$  aumenta con la disminución del tamaño de partícula de mineral. En el caso de la calcopirita gruesa, la cinética de lixiviación se pudo describir mediante el modelo de núcleo sin reaccionar y se encuentra controlada por difusión en la ceniza. Sin embargo, no existe una relación directa entre la velocidad de lixiviación y el aumento de la concentración de  $H^+$ . Para el caso de la calcopirita fina, la cinética de lixiviación no se ajustó al modelo simple de núcleo sin reaccionar. Además, existe una relación directa entre la velocidad de lixiviación y el aumento de la concentración de  $H^+$ . Con respecto a la formación de  $H_2S$  durante la lixiviación no-oxidativa, se logró implementar una metodología experimental que verificó exitosamente la formación de dicho compuesto. Por último, se propuso un modelo estequiométrico de dos etapas para la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a  $70^\circ C$  que involucra la formación y disolución de un compuesto superficial intermedio ( $CuS$ ).

*Dedicada a mi prima Antonieta, la que muy temprano nos dejó  
y a la que amamos y extrañamos todos los días*

## Agradecimientos

Quisiera agradecer por sobre todas las cosas a *Dios*, por acompañarme y guiarme todos los días de mi vida.

Agradecer a mi madre, quién desde niño me enseñó que la única herencia que vale es la educación y quién me ha llenado de amor toda la vida. Agradecer también a mi padre, Marcelo, quién desde que lo conozco siempre me ha apoyado en todo, y que a pesar de que no jugué en *la Chile* (como él hubiese querido), estudié en *la Chile* y quién me enseñó que el corazón es más fuerte que la sangre, te quiero chelo. Agradecer a toda mi familia, tías, tíos, primos, primas y hermanas.

En mi paso por la Universidad, conocí a grandes amigos, que pese a no estar siempre disponible para ellos, debido a mis constantes viajes a la cuarta región, no se cansaron nunca de invitarme y considerarme a cuanto evento hubiera, me refiero a mis amigos de Plán Común: Iván Fuentes, Natalia Cornejo, Evelyn Villa y Daniel Schnaider. Ya en la especialidad: Ivette Pinochet, Sebastián Román, Yasna Orozco y Alessandra Baldecchi.

Agradecer a mi profesor guía, señor Tomás Vargas quién confió en mí para llevar a cabo este fascinante tema, y siempre me dio la libertad para poder desarrollar mis ideas. Agradezco sus valiosos consejos y las discusiones sobre éste tema.

Agradecer profundamente al Hogar Universitario Paulina Starr, la cual fue mi casa durante toda mi vida universitaria, y en donde conocí a grandes amigos y un montón de gente tan variada que sin duda han enriquecido mi vida. Así que aprovecho de enviarle un saludo muy grande a los *Paulinos*. Agradecer a la Señora Emma Fonseca que sin su ayuda, paciencia y conocimientos, sin duda este trabajo de título no habría sido posible.

Agradecer a mis suegros: Rosa San Francisco y Mauricio Garrote, por su incondicional apoyo, en todo. Y por último, pero no menos importante, agradecer a mi mujer Katty, por su amor y compañía, quién sin duda ha sido mi pilar durante todo este proceso y a quién admiro profundamente, pues me enseñó que las cosas siempre se pueden hacer mejor. Te Amo.

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Introducción</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Antecedentes Generales . . . . .  | 1         |
| 1.2. Antecedentes Bibliográficos . . . . .                                   | 2         |
| 1.2.1. Aspectos Generales de la calcopirita . . . . .                        | 2         |
| 1.2.2. Lixiviación de calcopirita . . . . .                                  | 4         |
| 1.2.3. Termodinámica de la disolución de calcopirita . . . . .               | 6         |
| 1.3. Objetivos . . . . .   | 11        |
| 1.3.1. Objetivo General . . . . .  | 11        |
| 1.3.2. Objetivos Específicos . . . . .                                       | 11        |
| <b>2. Revisión de la Literatura</b>  | <b>12</b> |
| 2.1. Estado del Arte . . . . .   | 12        |
| 2.2. Conclusiones . . . . .  | 18        |
| <b>3. Metodología</b>  | <b>20</b> |
| 3.1. Materiales . . . . .  | 20        |
| 3.1.1. Experimentos de lixiviación en matraces agitados . . . . .            | 20        |
| Sólido . . . . .   | 20        |
| Soluciones de lixiviación . . . . .  | 22        |
| Pruebas de lixiviación . . . . .   | 23        |
| 3.1.2. Determinación indirecta de la formación de H <sub>2</sub> S . . . . . | 23        |
| 3.2. Métodos Analíticos . . . . .  | 26        |

|           |   |           |
|-----------|---|-----------|
| 3.2.1.    | Cuantificación de Cobre Total . . . . .                               | 26        |
| 3.2.2.    | Cuantificación de Hierro Total . . . . .                              | 26        |
| 3.2.3.    | Cuantificación del Ion Ferroso . . . . .                              | 27        |
| 3.3.      | Tratamiento de datos . . . . .  | 27        |
| 3.3.1.    | Modelo de Núcleo Sin Reaccionar . . . . .                             | 28        |
| 3.4.      | Tratamiento del mineral residual de lixiviación . . . . .             | 30        |
| <b>4.</b> | <b>Resultados y Discusión</b>   | <b>31</b> |
| 4.1.      | Lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa . . . . .              | 32        |
| 4.1.1.    | Cinéticas Experimentales . . . . .                                    | 32        |
| 4.1.2.    | Núcleo Sin Reaccionar . . . . .                                       | 41        |
| 4.1.3.    | Análisis del mineral residual por DRX . . . . .                       | 44        |
| 4.2.      | Lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina . . . . .                | 45        |
| 4.2.1.    | Cinéticas Experimentales . . . . .                                    | 45        |
| 4.2.2.    | Núcleo Sin Reaccionar . . . . .                                       | 56        |
| 4.2.3.    | Análisis del mineral residual por DRX . . . . .                       | 59        |
| 4.3.      | Determinación indirecta de la formación de H <sub>2</sub> S . . . . . | 60        |
| 4.4.      | Análisis Termodinámico . . . . .                                      | 64        |
| <b>5.</b> | <b>Conclusiones</b>   | <b>67</b> |
|           | Referencias . . . . .   | 69        |

# Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1.1. Red cristalina de la calcopirita (Córdoba et al., 2008a). . . . .   | 3  |
| Figura 1.2. Diagrama de Poubaix parcial para el sistema CuFeS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C (L.V. Yévenes, 2009). . . . .                               | 7  |
| Figura 1.3. Diagrama de Poubaix para el sistema CuFeS <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O a 25°C (Córdoba et al., 2008a). . . . .                                    | 8  |
| Figura 3.1. Difractograma de la muestra de calcopirita antes de la lixiviación. . . . .   | 21 |
| Figura 3.2. Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita mediante granulometría laser, con un tamaño de grano promedio de 186,09 [μm]. . . . .      | 22 |
| Figura 3.3. Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita mediante granulometría laser, con un tamaño de grano promedio de 11,03 [μm]. . . . .       | 22 |
| Figura 3.4. Montaje Experimental de las pruebas de lixiviación. . . . .   | 23 |
| Figura 3.5. Determinación indirecta del H <sub>2</sub> S formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C. . . . .                  | 24 |
| Figura 4.1. Disolución de cobre durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico . . . . .      | 33 |
| Figura 4.2. Disolución de Hierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 15 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . .  | 35 |
| Figura 4.3. Disolución de Hierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 50 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . .  | 36 |
| Figura 4.4. Disolución de Hierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 100 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . . | 36 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.5. Evolución del Potencial Electroquímico durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 70°C, a distintas concentraciones de ácido sulfúrico . . . . .   | 39 |
| Figura 4.6. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 15 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,943$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,986$ . . . . .  | 41 |
| Figura 4.7. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 50 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,934$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,982$ . . . . .  | 42 |
| Figura 4.8. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 100 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,953$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,984$ . . . . . | 43 |
| Figura 4.9. Disolución de cobre durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico . . . . .   | 46 |
| Figura 4.10. Porcentajes de recuperación de cobre y fierro en la solución después de diferentes tiempos de reacción de calcopirita a 70°C. Extraído de <a href="#">Oyarzún y Vargas (2007)</a> . . . . .                     | 48 |
| Figura 4.11. Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 15 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . .  | 49 |
| Figura 4.12. Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 50 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . .  | 49 |
| Figura 4.13. Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 100 [g/L] de ácido sulfúrico . . . . .   | 50 |
| Figura 4.14. Razón molar integral $\frac{[Cu^{+2}]}{[FeT]}$ , durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C . . . . .   | 51 |
| Figura 4.15. Razón molar diferencial $\frac{\Delta[Cu^{+2}]}{\Delta[FeT]}$ , durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C . . . . .  | 52 |
| Figura 4.16. Esquema de la estequiometría propuesta para la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C. . . . .   | 54 |



|  |    |
|--|----|
| Figura 4.17. Evolución del Potencial Electroquímico de la solución durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico . . . . .  | 55 |
| Figura 4.18. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 15 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,865$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,695$ . . . . .  | 56 |
| Figura 4.19. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 50 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,920$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,796$ . . . . .  | 57 |
| Figura 4.20. Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 100 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con $R^2 = 0,949$ y (b) Control Difusional con $R^2 = 0,798$ . . . . . | 57 |
| Figura 4.21. Formación de sulfuro de hidrógeno durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico . . . . .  | 61 |
| Figura 5.1. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 15 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . .  | 76 |
| Figura 5.2. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 15 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . .  | 76 |
| Figura 5.3. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 50 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . .  | 77 |
| Figura 5.4. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 50 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . .  | 77 |
| Figura 5.5. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 100 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . .   | 78 |
| Figura 5.6. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 100 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . .   | 78 |
| Figura 5.7. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 15 [g/L] de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . .  | 79 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5.8. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 15 [g/L]<br>de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . .   | 79 |
| Figura 5.9. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 50 [g/L]<br>de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . .   | 80 |
| Figura 5.10. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 50 [g/L]<br>de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . .  | 80 |
| Figura 5.11. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 100 [g/L]<br>de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 1. . . . . | 81 |
| Figura 5.12. Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 100 [g/L]<br>de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , muestra 2. . . . . | 81 |

# Índice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1.1. Energía libre estandar de formación para diferentes especies. . . . .   | 9  |
| Tabla 1.2. Energía libre de reacción de las distintas reacciones de lixiviación no-oxidativas de calcopirita. . . . .  | 9  |
| Tabla 1.3. Datos termodinámicos de la reacción $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}$ . Extraído de <a href="#">Lázaro (2001)</a> . . . . .  | 10 |
| Tabla 1.4. Datos termodinámicos de la reacción $\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{S}$ . Extraído de <a href="#">Lázaro (2001)</a> . . . . .   | 10 |
| Tabla 4.1. Sistemas experimentales para lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C . . . . .  | 32 |
| Tabla 4.2. Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C . . . . .  | 33 |
| Tabla 4.3. Porcentajes de liberación de fierro, como fierro total, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C . . . . .                                   | 37 |
| Tabla 4.4. Resumen del análisis de los datos experimentales segun el modelo de Núcleo Sin Reaccionar, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C. . . . . | 42 |
| Tabla 4.5. Resumen del análisis de Difracción de Rayos-X de los residuos de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C. . . . .  | 44 |

|  |    |
|--|----|
| Tabla 4.6. Sistemas experimentales para lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C . . . . .  | 45 |
| Tabla 4.7. Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a 70°C . . . . .  | 47 |
| Tabla 4.8. Porcentajes de liberación de fierro, como fierro total, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a 70°C . . . . .                             | 50 |
| Tabla 4.9. Resumen del análisis de Difracción de Rayos-X de los residuos de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a 70°C. . . . .  | 59 |
| Tabla 4.10. Análisis de los resultados, cuantificación indirecta de H <sub>2</sub> S formados durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita bajo atmósfera inerte a 70°C. . . . .   | 62 |
| Tabla 4.11. Análisis de los resultados, cuantificación indirecta de H <sub>2</sub> S formados durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita bajo atmósfera inerte a 70°C. Extraído de <a href="#">Oyarzún y Vargas (2007)</a> . . . . . | 62 |
| Tabla 4.12. Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación en los experimentos de cuantificación indirecta de H <sub>2</sub> S. . . . .                             | 63 |
| Tabla 4.13. Entalpia estandar de formación para diferentes especies. . . . .   | 65 |

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Antecedentes Generales

La calcopirita, ( $\text{CuFeS}_2$ ), es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza ([Dutrizac et al., 1978](#)) conteniendo alrededor del 70% de las reservas de este mineral en el mundo ([Rivadeneira, 2006](#)). En los procesos metalúrgicos la calcopirita es tratada principalmente por vía piro-metalúrgica, después de ser concentrada mediante un proceso de flotación. En este sentido, la hidrometalurgia se presenta como una alternativa que presenta importantes ventajas, tales como la posibilidad de tratar minerales de baja ley (cada vez más abundantes en el caso del cobre) y el fácil control sobre los desechos, con los beneficios medio ambientales que esto conlleva. Sin embargo, la calcopirita es altamente refractaria bajo condiciones hidrometalúrgicas, debido principalmente, a transformaciones en su superficie lo que conlleva a productos muy estables bajo condiciones oxidantes. Por lo tanto, cualquier intento por desarrollar un proceso hidrometalúrgico económicamente viable para el tratamiento de la calcopirita, debe tomar en cuenta las bases del fenómeno, para poder así dilucidar los aspectos químicos y electroquímicos que gobiernan su lixiviación ([Córdoba et al., 2008a](#)).

En la actualidad entre el 80 y 85% del cobre se obtiene mediante vía seca. No ob-

stante, este porcentaje, hace 30 años, era prácticamente el 100%. En este tiempo se han desarrollado distintas tecnologías que, aunque han resuelto los problemas de ataque del mineral, no han podido ofrecer resultados económicos comparables a los de la pirometalurgia (Ballester, 2005).

No obstante, la situación actual de la vía húmeda, aunque habiendo conquistado casi el 20% de la producción total de cobre, se apoya en el tratamiento de minerales oxidados y en de minerales sulfurados secundarios ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Sin embargo, no hay hoy en día ningún proceso a escala industrial que aborde el tratamiento de concentrados de calcopirita. Detrás de esta situación hay toda una problemática muy compleja que se relaciona con aspectos básicos fundamentales derivados de la lixiviación de sulfuros (Ballester, 2005).

## **1.2. Antecedentes Bibliográficos**

### **1.2.1. Aspectos Generales de la calcopirita**

La calcopirita, con fórmula química  $\text{CuFeS}_2$ , es un mineral sulfurado de cobre y fierro con una composición másica de 34,63 % de Cobre, 30,43 % de Fierro y 34,94 % de azufre. Además es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza (Dutrillac et al., 1978) conteniendo alrededor del 70 % de las reservas en el mundo (Rivadeneira, 2006) y es el principal mineral de cobre en los depósitos de pórfidos de cobre. Este sulfuro de cobre primario se encuentra, generalmente, asociado a otros tipos de minerales tales como: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ), pentlandita ( $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ), dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) u otros sulfuros de cobre como calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covelina ( $\text{CuS}$ ) y bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) (Lázaro, 2001).

El mineral de calcopirita es de color dorado, tiene una densidad medida promedio de 4,1 a  $4,3 \text{ kg m}^{-3}$  y una densidad calculada de  $4,18 \text{ kg m}^{-3}$ , y posee una dureza de entre 3,5

a 4 en la escala de Mohr. Se trata de un semiconductor tipo n cuya resistividad a temperatura ambiente varía entre  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $9 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ . Su punto de fusión es aproximadamente  $880^\circ\text{C}$  (Gautier, 2009).

La estructura cristalina de la calcopirita es principalmente tetragonal con parámetros de celda  $a = 5.289\text{\AA}$ . y  $c = 10.423\text{\AA}$ , sin embargo, en la literatura se reportan tres tipos (fases) de calcopirita (Ferreira *et al.*, 1975): En primer lugar se encuentra la  $\alpha$ -calcopirita, que es de estructura tetragonal y que se encuentra en la naturaleza en estado natural, cuya fórmula molecular es  $\text{CuFeS}_2$ . En segundo lugar está la  $\beta$ -calcopirita, que posee una estructura cúbica y cuya fórmula molecular es  $\text{CuFeS}_{1.82}$ , y en último lugar se encuentra la  $\gamma$ -calcopirita, con fórmula molecular es  $\text{CuFeS}_{2-x}$ , en donde  $x$  puede tomar un amplio rango de valores.

Otro aspecto interesante de mencionar son los estados de oxidación de los cationes de la calcopirita los cuales han sido objeto de bastante controversia. Para algunos autores los estados son:  $\text{Cu}^+\text{Fe}^{+3}(\text{S}^{-2})_2$  (Y.L. Mikhlin *et al.*, 2004; Kimball *et al.*, 2010) y para otros son:  $\text{Cu}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{S}^{-2})_2$  (L.V. Yévenes, 2009).

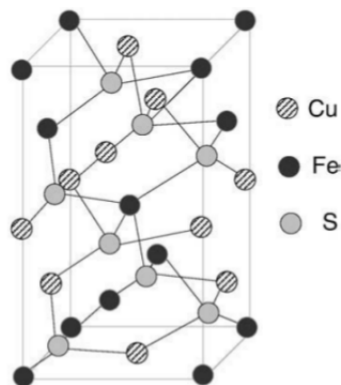


Figura 1.1: Red cristalina de la calcopirita (Córdoba *et al.*, 2008a).

La calcopirita puede ser sintetizada a partir de sus elementos constituyentes. Para esto se mezclan completamente cantidades estequiométricas de cobre, hierro y azufre, para

luego calentar durante un cierto periodo de tiempo. Otra forma es de sintetizar calcopirita es mezclando cantidades equimolares de sulfuro cúprico y sulfuro ferroso, calentadas en ausencia de oxígeno. Una tercera forma es mezclar óxido cuproso y óxido férrico, calentada a una temperatura moderada en una atmósfera sulfhídrica (Gautier, 2009).

### **1.2.2. Lixiviación de calcopirita**

La calcopirita es el sulfuro de cobre más abundante en el mundo y la pirometalurgia la principal vía de producción de cobre desde este mineral, y esto es en parte gracias al hecho de que la calcopirita presenta un comportamiento refractario bajo condiciones hidrometalúrgicas. Sin embargo, la necesidad de generar rutas alternativas de procesamiento capaces de tratar minerales de baja ley ha llevado a muchos investigadores a buscar y comprender mecanismos de lixiviación de calcopirita. No obstante, los complejos convencionales de fundición y refinerías recuperan entre un 98 a 99 % del contenido de cobre en la alimentación de concentrado, es por esta razón que cualquier proceso industrial de lixiviación debe alcanzar una recuperación equivalente para poder generar un interés dentro de la industria minera.

Los procesos de lixiviación de se pueden clasificar de acuerdo al medio lixivante utilizado. Los medios lixiviantes más utilizados son: cloro, amonio, nitrato y sulfato.

El ácido sulfúrico en conjunto con otros agentes oxidantes, tales como, el oxígeno y el ion férrico han recibido gran atención debido principalmente a su bajo costo, mínimos problemas de corrosión y a la posibilidad de regenerar el ácido sulfúrico en la etapa de electroobtención. Sin embargo, este medio de lixiviación presenta una gran desventaja: La cinética de lixiviación de calcopirita es más lenta en el medio de sulfato que en cualquier otro medio.

A continuación se describen los medios lixiviantes más utilizados y sus principales características:



■ **Sulfato**

- altos rendimientos de azufre
- recuperación de metales preciosos desde residuos
- Se puede aplicar electroobtención
- fácil recuperación de metales asociados

■ **Cloro**

- altos rendimientos de azufre
- posibilidad de recuperar metales preciosos
- electroobtención muy compleja
- alta corrosión

■ **Ácido Nítrico**

- bajos rendimientos de azufre
- baja recuperación de metales preciosos
- materiales convencionales de construcción
- electroobtención despues de SX

■ **Amonio**

- azufre se convierte en sulfato
- dificultad de recuperar metales preciosos
- materiales convencionales de construcción
- posible reducción  $H_2$

### 1.2.3. Termodinámica de la disolución de calcopirita

Para poder establecer las condiciones apropiadas de la disolución de calcopirita, es necesario recurrir a los diagramas Eh-pH o diagramas de Pourbaix. Son éstos los que nos ayudarán a identificar las especies predominantes en solución y las fase sólidas intermedias presentes en el equilibrio, con respecto al potencial de reducción y a la concentración de hidrógeno. Sin embargo, el diagrama Eh-pH no puede establecer la vía de lixiviación más apropiada para la disolución de calcopirita ni la cinética de las principales reacciones involucradas en ésta, debido principalmente a que este tipo de diagramas representa sólo una condición de equilibrio y no refleja el comportamiento de este mineral durante su lixiviación en soluciones ácidas. Para [L.V. Yévenes \(2009\)](#) esto se debe a la alta estabilidad termodinámica del ion sulfato, relativa a otras especies de azufre presentes en la solución.

Según [L.V. Yévenes \(2009\)](#) la mayoría de los diagramas en la literatura para sulfuros metálicos incluyen sulfato como especie estable. Sin embargo, para este autor la introducción de sulfato a estos diagramas no refleja la química de esos sistemas en soluciones ácidas. Es por esto que construye un diagrama parcial de Eh-pH (Figura 1.2), centrándose en los minerales sulfurados de cobre y en ausencia de cualquier ligando complejante de los iones metálicos. Además el azufre elemental es metaestable en este diagrama, sin embargo, éste es un producto bien conocido de la oxidación de dichos minerales en soluciones ácidas.

Del diagrama de la figura (1.2) se aprecia que la calcopirita es inestable a bajos potenciales, con respecto tanto a la calcocina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) como a la covelina ( $\text{CuS}$ ). Es por esto que se podría esperar que se produzca, al menos, covelina como un producto intermedio de la oxidación de la calcopirita, especialmente a potenciales cercanos a los 0,6 [V], bajo las condiciones elegidas en dicho diagrama ([L.V. Yévenes, 2009](#)).

El diagrama de Pourbaix de la figura (1.3) muestra el sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  ([Córdoba et al., 2008a](#)). Como se puede apreciar la disolución de calcopirita en medio ácido toma lugar a través de la transformación sólida en distintos sulfuros intermedios ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{CuS}$ ,

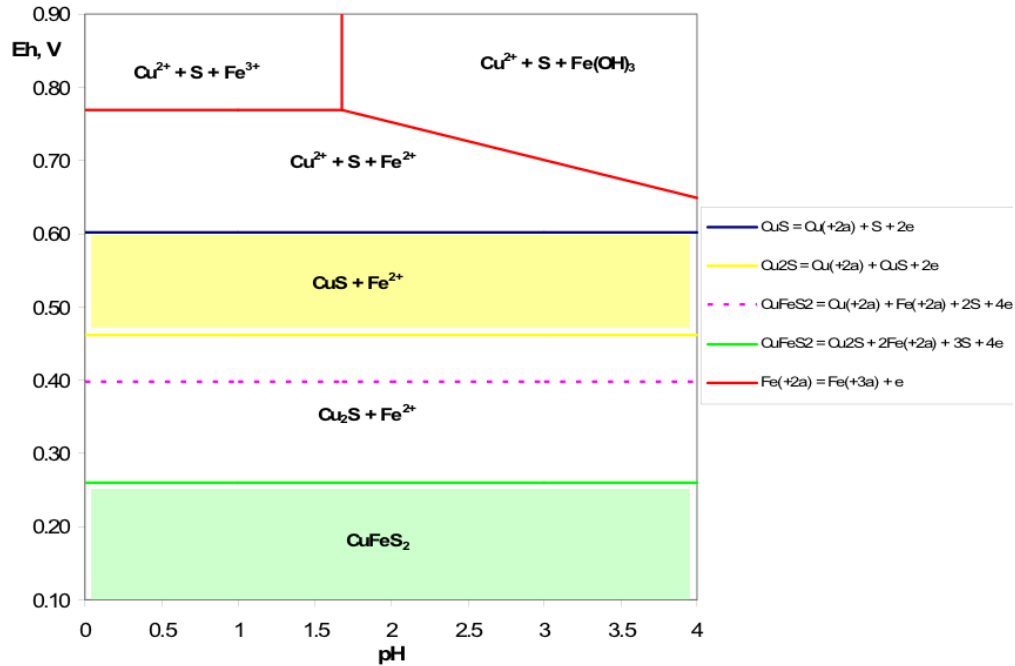
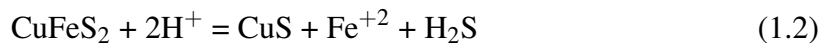
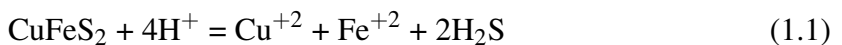


Figura 1.2: Diagrama de Pourbaix parcial para el sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  (L.V. Yévenes, 2009).

$\text{Cu}_2\text{S}$ ) aumentando su contenido en cobre. De acuerdo a este diagrama, para poder disolver a la calcopirita se requiere un pH menor a 4 y un potencial redox mayor a 400 [mV] vs. EHE.

En el caso particular de la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita existen diversas reacciones que se proponen en la literatura (Dutrizac, 1989; Lázaro, 2001; Nicol y Lázaro, 2003, 2006; Nicol et al, 2010; Oyarzún y Vargas, 2007; L.V. Yévenes, 2009) y que podrían explicar el mecanismo de dicho fenómeno, estas son:



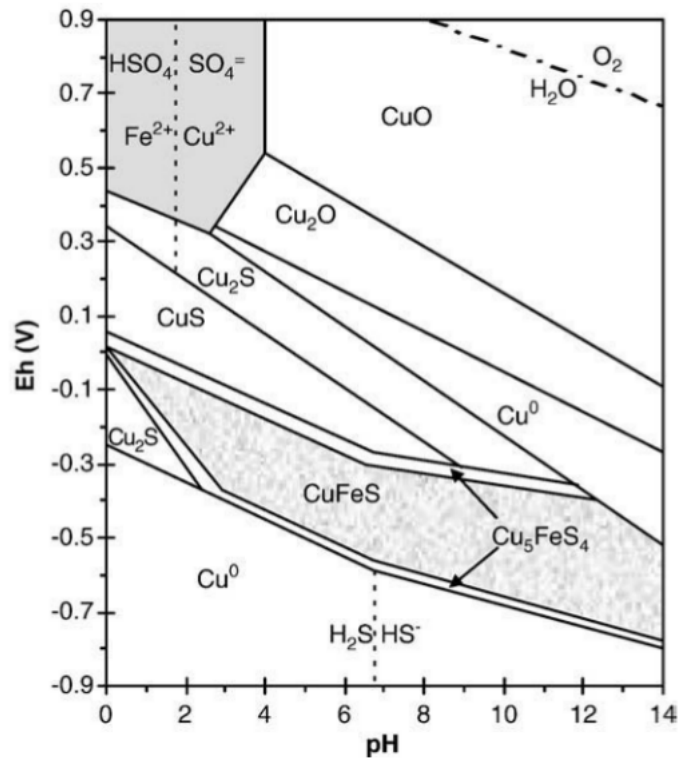
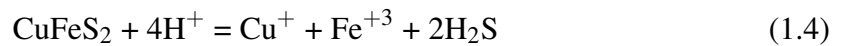
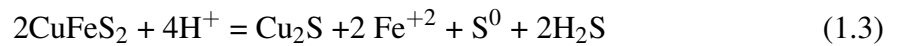


Figura 1.3: Diagrama de Pourbaix para el sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  (Córdoba et al., 2008a).



A continuación se presentan los datos termodinámicos (i.e la energía libre estandar de formación) de las distintas especies involucradas en la lixiviación no-oxidativa de calcopirita. Todos los datos fueron extraídos de Burkin (2001) excepto la energía libre estandar de formación de la calcopirita, dato que se obtuvo de Pemsler (1975).

Tabla 1.1: Energía libre estandar de formación para diferentes especies.

| <b>Especie</b>                    | CuFeS <sub>2</sub> | Cu <sub>2</sub> S | CuS    | H <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> S |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------|----------------|------------------|
| $\Delta G^0$ kJ mol <sup>-1</sup> | -179,20            | -86,20            | -53,60 | 0              | -27,83           |

| <b>Especie</b>                    | Cu <sup>+2</sup> | Fe <sup>+2</sup> | S <sup>0</sup> | Cu <sup>+</sup> | Fe <sup>+3</sup> |
|-----------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|------------------|
| $\Delta G^0$ kJ mol <sup>-1</sup> | 65,49            | -78,90           | 0              | 49,98           | -4,70            |

De acuerdo a estos datos se calcularon las energías libres para cada reacción

Tabla 1.2: Energía libre de reacción de las distintas reacciones de lixiviación no-oxidativas de calcopirita.

| <b>Reacción</b>  | $\Delta G_{rxn}^0$ [kJ] |
|--|-------------------------|
| $\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{S}$                          | 18,87                   |
| $2\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{+2} + \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{S}$ | 86,57                   |
| $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}$                     | 110,13                  |
| $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{+3} + 2\text{H}_2\text{S}$                        | 168,62                  |

Por un lado, la tabla (1.2) nos entrega una noción de la probabilidad de ocurrencia de la reacciones antes mencionadas, en ese sentido, es posible apreciar que la reacción (1.2) es la que presenta el escenario más favorable, sin embargo, como es bien sabido esto nada nos dice acerca de la cinética de dichas reacciones.

Por otro lado, los cálculos realizados arriba corresponden a sistemas a 25°C, por lo que los resultados anteriores podrían verse modificados si consideramos el efecto de la temperatura.

Lázaro (2001) calculó los datos termodinámicos de las principales reacciones involucradas en la lixiviación no-oxidativa de calcopirita utilizando el software Outokumpu HSC y el método Criss-Cobble para temperaturas elevadas.

Tabla 1.3: Datos termodinámicos de la reacción  $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ = \text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_2\text{S}$ . Extraído de Lázaro (2001).

| T [°C]    | $\Delta\text{H}$ [kJ] | $\Delta\text{S}$ [J K <sup>-1</sup> ] | $\Delta\text{G}$ [kJ] | $\text{K}_{eq}$      |
|-----------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 20        | 82,81                 | -91,25                                | 109,56                | $3 \cdot 10^{-20}$   |
| 25        | 84,39                 | -85,9                                 | 110                   | $5,3 \cdot 10^{-20}$ |
| 30        | 85,96                 | -80,69                                | 110,42                | $9,4 \cdot 10^{-20}$ |
| 40        | 89                    | -70,82                                | 111,18                | $2,8 \cdot 10^{-19}$ |
| 50        | 91,86                 | -61,81                                | 111,84                | $8,3 \cdot 10^{-19}$ |
| 60        | 94,55                 | -53,63                                | 112,41                | $2,4 \cdot 10^{-18}$ |
| <b>70</b> | <b>97,04</b>          | <b>-46,25</b>                         | <b>112,91</b>         | $6,5 \cdot 10^{-18}$ |
| 80        | 99,32                 | -39,69                                | 113,34                | $1,7 \cdot 10^{-17}$ |
| 90        | 101,39                | -33,93                                | 113,71                | $4,4 \cdot 10^{-17}$ |
| 100       | 103,23                | -28,93                                | 114,02                | $1,1 \cdot 10^{-16}$ |

Tabla 1.4: Datos termodinámicos de la reacción  $\text{CuFeS}_2 + 2\text{H}^+ = \text{CuS} + \text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{S}$ . Extraído de Lázaro (2001).

| T [°C]    | $\Delta\text{H}$ [kJ] | $\Delta\text{S}$ [J K <sup>-1</sup> ] | $\Delta\text{G}$ [kJ] | $\text{K}_{eq}$     |
|-----------|-----------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 20        | 4,59                  | -45,81                                | 18,02                 | $6,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 25        | 5,31                  | -43,35                                | 18,24                 | $6,4 \cdot 10^{-4}$ |
| 30        | 6,03                  | -40,95                                | 18,45                 | $6,6 \cdot 10^{-4}$ |
| 40        | 7,43                  | -36,43                                | 18,83                 | $7,2 \cdot 10^{-4}$ |
| 50        | 8,73                  | -32,32                                | 19,18                 | $7,9 \cdot 10^{-4}$ |
| 60        | 9,95                  | -28,62                                | 19,48                 | $8,8 \cdot 10^{-4}$ |
| <b>70</b> | <b>11,06</b>          | <b>-25,32</b>                         | <b>19,75</b>          | $9,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 80        | 12,07                 | -22,42                                | 19,99                 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ |
| 90        | 12,97                 | -19,91                                | 20,20                 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ |
| 100       | 13,76                 | -17,77                                | 20,39                 | $1,4 \cdot 10^{-3}$ |

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo General**

- El objetivo principal de este trabajo de título es obtener un mayor entendimiento del comportamiento de la calcopirita bajo condiciones no-oxidativas de lixiviación a 70° C e identificar el rol que juega la concentración del ácido en dicha etapa .

### **1.3.2. Objetivos Específicos**

- Desarrollar un análisis y resumen general actualizado de la bibliografía referente a la disolución no oxidativa de la calcopirita.
- Estudiar la evolución del potencial electroquímico y de iones Fe(II), Cu(II) y FeT en la solución, durante la lixiviación ácida no oxidativa de la calcopirita a 70°, para distintas concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y distintos tamaños de partícula.
- Estudiar e identificar los compuestos formados sobre el mineral residual de lixiviación mediante Difracción de Rayos X.
- Estudiar las cinéticas de lixiviación bajo condiciones no-oxidativas, según el modelo de Núcleo Sin Reaccionar, determinando la etapa controlante de la velocidad de disolución.
- Establecer una metodología experimental que sirva para verificar la formación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita a 70°C y que pueda cuantificar en alguna medida su formación y comportamiento.
- Determinar la estequiometría de la reacción ácida no-oxidativa de la calcopirita a 70°C.

# Capítulo 2

## Revisión de la Literatura

### 2.1. Estado del Arte

De acuerdo al diagrama de Pourbaix para el sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Córdoba et al., 2008a) la disolución de calcopirita se alcanza a potenciales mayores que 0.4 V/SHE, por lo que un agente oxidante comúnmente utilizado son los iones férricos, agregados como sulfato o cloruro. A pesar del hecho que los iones férricos proveerían del potencial necesario para disolver a la calcopirita, las cinéticas de disolución son muy lentas, bajo condiciones ambientales. Existe un consenso con respecto a la formación de una capa pasivante sobre la superficie de la calcopirita lo que explicaría la reducción de la velocidad de la reacción de oxidación, sin embargo, la naturaleza de esta capa es aún desconocida (Córdoba et al., 2008a).

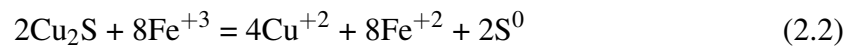
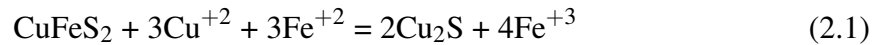
El mecanismo para la disolución de calcopirita aun es un tema muy controversial, debido en parte, a que a menudo los trabajos realizados se han llevado a cabo bajo distintas condiciones experimentales (Nicol et al, 2010). Sin embargo, es generalmente aceptado que las mayores tasas de lixiviación, de la mayoría de los sulfuros minerales, están asociadas a altos potenciales de oxidación. Por lo tanto, si la lixiviación de la calcopirita es considerada un proceso electroquímico, entonces, se esperaría que la tasa de oxidación fuese dependiente de la diferencia de potencial entre la superficie de las partículas del mineral y la



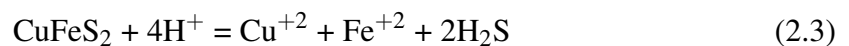
solución. En este sentido una serie de trabajos se han llevado a cabo para determinar el rol del potencial en los mecanismos de disolución de la calcopirita (Nicol y Lázaro, 2002), estableciendo que el potencial en el seno de la solución ( $E_h$ ) se puede aproximar al potencial establecido en la superficie del mineral ( $E_{mix}$ ) solo bajo condiciones de relativamente altas concentraciones de ion ferroso.

Recientes reportes sugieren que existe un “potencial crítico” para una favorable disolución de la calcopirita (Third et al., 2000), y contrario a lo que normalmente se espera, este potencial es menor al potencial establecido por los oxidantes comunes, tales como ion férrico u oxígeno. En este sentido se han reportado mejoras en las tasas de disolución de calcopirita en soluciones de HCl con iones cúpricos disueltos, a 35°C, en la llamada “ventana de potencial”, es decir, en el rango 550 a 620 mV/SHE y la presencia de oxígeno disuelto fue esencial para alcanzar estas mejoras, sin embargo, pese a que la presencia de oxígeno disuelto es esencial, una oxidación excesiva puede resultar en un aumento del potencial, llevando al sistema a una región en donde la pasivación es posible (Yévenes et al., 2010a). También se han reportado mejoras en las tasas de lixiviación férrica, sin embargo, las medidas del potencial de la solución estaban en el rango 450 a 650 mV/SHE (Third et al., 2000; Hiroyoshi et al., 1997; Peters, 1976). Hiroyoshi et al (1997) han atribuido este efecto al ion ferroso. Los resultados de estos autores han mostrado, inesperadamente, que la calcopirita es más efectivamente lixiviada en soluciones aireadas de sulfato ferroso que en soluciones aireadas de sulfato férrico, en donde la cantidad de cobre extraído con sulfato ferroso fue alrededor de cinco veces mayor que la obtenida con sulfato férrico (Hiroyoshi et al., 1997). Más tarde Hiroyoshi et al (2001) estudiaron los efectos del ion ferroso sobre soluciones de ácido sulfúrico con iones férrico en atmósfera nitrogenada y comprobaron que a altas concentraciones de ion cúprico, la oxidación de la calcopirita era mejorada por la adición de altas concentraciones de ion ferroso, sin embargo, a bajas concentraciones de ion cúprico, el ion ferroso suprimía la oxidación. Por último Hiroyoshi et al. (2004) afirman que estas mejoras en las tasas de lixiviación de la calcopirita a bajos potenciales, es posible solo cuando los iones ferroso y cúprico coexisten en la solución debido a un efecto

sinérgico entre esos iones. Además proponen un modelo de disolución reductiva/oxidativa de dos etapas, para explicar el fenómeno encontrado arriba.



El modelo predice la formación de un producto intermedio  $\text{Cu}_2\text{S}$ , que es oxidado más rápidamente que la calcopirita y esto causa los aumentos en la extracción de cobre a bajos potenciales y en presencia de los iones cúprico y ferroso. Sin embargo, de acuerdo a Nicol y Lázaro (2003), este modelo falla al explicar cómo la reacción (2.1) se alcanza a potenciales en los cuales este proceso es improbable que ocurra, desde un punto de vista termodinámico y particularmente cinético, debido a los altos sobre-potenciales asociados a esas reacciones sobre la superficie de la calcopirita. En este mismo trabajo Nicol y Lázaro (2003) proponen que una posible explicación a algunas de las observaciones mencionadas arriba, involucra una etapa inicial de disolución no-oxidativa de la calcopirita modelada por la siguiente reacción:

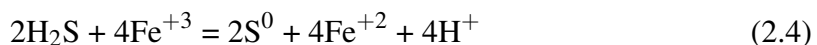


En donde la tasa de disolución está gobernada por dos etapas:

1. Una rápida disolución que asegure el equilibrio entre las especies solubles en la superficie del mineral y el sólido.
2. La difusión de las especies solubles lejos de la superficie del mineral, como etapa controlante de la velocidad.

Las bajas concentraciones de equilibrio de las especies solubles hacen que esta reacción se agote rápidamente. Sin embargo, como una manera de continuar con esta disolución no-oxidativa, los autores proponen perturbar el equilibrio hacia la derecha, mediante

la pérdida de H<sub>2</sub>S hacia la fase gas o mediante la oxidación con ion férrico. En particular los autores proponen esta última medida.



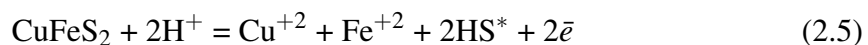
Asumiendo que la oxidación de H<sub>2</sub>S por el ion férrico, en la superficie del mineral, es lo suficientemente rápida como para perturbar el equilibrio y prolongar la reacción (2.3), los autores desarrollaron un modelo no-oxidativo/oxidativo en cuyos resultados (modelados) establecen que:

1. La tasa de disolución no aumenta significativamente para concentraciones de ion férrico por sobre los 0.1 M.
2. La tasa de disolución aumenta con el incremento de la acidez (sin la presencia de ion ferroso). Sin embargo, en las mediciones experimentales, el incremento de la acidez no se vio reflejado en una aumento de las tasa de disolución.
3. La adición de ion ferroso reduce la tasa de disolución.

Este último punto se contradice con los resultados encontrados por Hiroyoshi et al. (2001), pero concuerdan con otros estudios (Dutrizac et al., 1969; Yévenes et al, 2010b) en donde se ha encontrado que la adición de ion ferroso reduce la disolución de la calcopirita.

Por último, los autores establecen que la contribución del proceso no-oxidativo a la disolución total puede ser estimada de los experimentos con electrodos disco-anillo y pareciera que la proporción de la reacción no-oxidativa disminuye con el aumento del potencial, en la región 500 a 700 mV/SHE. Sin embargo, más tarde estos autores son más cautos, pues según estudios de electrodo de disco-anillo, en soluciones diluidas de ácido sulfúrico a 60°C (Nicol y Lázaro, 2006), la disolución de calcopirita puede ocurrir en alguna medida, en ausencia de cualquier reactivo oxidante, con la formación de especies solubles de azufre, la cual esta vez dicen, es presumiblemente H<sub>2</sub>S.

Siguiendo esta línea, Jordan y Vargas (2010), realizaron estudios de disolución anódica de calcopirita a soluciones de ácido sulfúrico desoxigenadas y libres de ion férrico a pH 1.7 y a 70°C, variando el potencial aplicado en el rango 550 a 900 mV/SHE. Ellos encontraron que para potenciales bajo los 700 mV/SHE existe un desbalance entre la carga electrónica total ( $Q_e$ ) que es pasada a la solución, durante el tiempo del experimento (8 hr.) y la carga iónica ( $Q_+$ ) asociada a los iones Cu(II), Fe(II) y Fe(III) liberados a la solución durante dicho periodo, tal que  $Q_e < Q_+$ . Este desbalance de cargas positivas y negativas indica que durante la disolución a bajos potenciales existe alguna carga positiva adicional que está siendo incorporada dentro de la estructura de la calcopirita. Los autores interpretan esos resultados en términos de un mecanismo que implica una reacción con protones, la cual involucra la formación de un compuesto poli-sulfuro intermedio. En este caso, la disolución de calcopirita puede ser representada de acuerdo a la siguiente reacción:

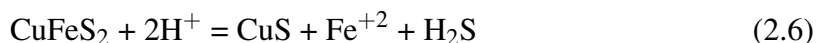


En esta reacción, la calcopirita es disuelta anódicamente mientras reacciona con los protones, los cuales remueven los iones sulfuros desde la red cristalina de la calcopirita, primero en forma de  $\text{HS}^*$  y más tarde, a medida que se sigue reaccionando con  $\text{H}^+$ , en forma de  $\text{H}_2\text{S}^{*+}$ . Este  $\text{H}_2\text{S}^{*+}$  formado, puede permanecer sobre la superficie de la calcopirita dando lugar a un amplio rango de poli-sulfuros. En un trabajo previo, Jordan et al. (2006) establecen que en la disolución anódica de calcopirita bajo una atmósfera de Nitrógeno, el número de electrones involucrados es inicialmente muy bajo, cercano a dos, lo cual es resultado de la mayor importancia relativa de la disolución química de la calcopirita (reacción (2.3)) en esta etapa.

Para Nicol et al. (2010) el comportamiento del azufre en la disolución de la calcopirita es un importante indicador de su mecanismo, es por eso que utilizaron MLA (Análisis de Liberación del Mineral) para investigar las partículas del mineral después de su disolución. Ellos encontraron que a bajos potenciales (580 mV/SHE) y en soluciones de HCl y Cu(II)

a 35°C, el azufre elemental no se formaba sobre la superficie de la calcopirita, como se asume generalmente en la lixiviación oxidativa de sulfuros minerales, sino que la mayoría del azufre elemental formado se encontraba en forma aislada como glóbulos esféricos con una asociación ocasional con la calcopirita. Además encontraron que bajo condiciones de baja acidez, el azufre formaba anillos concéntricos aislados alrededor de la calcopirita. En términos del modelo no-oxidativo, para estos autores, la ubicación del azufre formado dependerá de la cinética de oxidación del H<sub>2</sub>S, relativa a la de su formación por la disolución del mineral y al transporte de masa desde la superficie. Por lo tanto, a altas temperaturas y condiciones altamente oxidantes, se tenderá a la formación de azufre cerca o sobre la superficie de la calcopirita, mientras que a bajas temperaturas y condiciones débilmente oxidantes, resultará en la oxidación del H<sub>2</sub>S lejos de la superficie del mineral. Luego, la conclusión más importante de estos resultados es que la etapa inicial de la disolución de la calcopirita involucra la formación de una especie soluble intermedia de azufre.

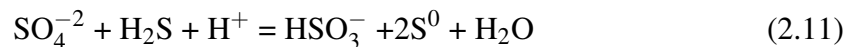
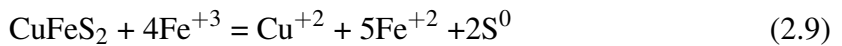
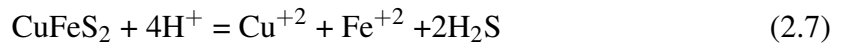
A pesar de que la mayoría de los aspectos del modelo no-oxidativo están de acuerdo con las observaciones experimentales, aun existen otros aspectos (tales como el efecto de la acidez sobre la tasa de disolución) que no son consistentes con este mecanismo. Como consecuencia de esto último, los autores proponen un mecanismo alternativo y termodinámicamente más favorable que el de la reacción (2.3), el cual se describe a continuación:



Después de un extendido período de disolución de la calcopirita a bajos potenciales (550 mV/SHE) se observó la formación de una fase de una especie como covelina, desprendido de los análisis mineralógicos descritos en trabajos anteriores ([Yévenes et al., 2010a](#)).

El último punto de este *Estado de Arte* corresponde a resultados aún no publicados por Oyarzún y Vargas ([2007](#)), quienes realizaron experimentos de disolución de calcopirita

en soluciones de ácido sulfúrico desoxigenadas, bajo atmósfera inerte a 70°C. En estos experimentos se pudo verificar la formación de H<sub>2</sub>S en fase gaseosa y que el ion sulfato cumple un rol de oxidante bajo estas condiciones. Para explicar lo observado, la autora propone las siguientes secuencias de reacciones:



Un resultado interesante encontrado en este trabajo fue que durante el seguimiento a la formación de H<sub>2</sub>S(g) (ecuación (2.7)) , aproximadamente alrededor del día 3, éste aumentaba a tasas decrecientes, deteniéndose su formación casi por completo, a los 17 días de iniciada la medición.

## 2.2. Conclusiones

Existe mucho interés en el estudio del mecanismo de reacción en la lixiviación de la calcopirita, ya que este conocimiento puede dar las bases para mejorar la cinética del proceso y optimizar las condiciones de operación a nivel industrial. A pesar de que la lixiviación oxidativa de la calcopirita con ion férrico en medio ácido es una reacción central en muchos procesos industriales de lixiviación química y bacteriana, aun no están claros

muchos aspectos de su mecanismo ni la naturaleza de los productos formados en esta capa pasivante sobre su superficie. Además, como se ha verificado en la literatura y en estudios experimentales, existe un mecanismo subyacente a la reacción global de disolución, que corresponde a una disolución no-oxidativa de la calcopirita, la cual toma un mayor protagonismo en etapas iniciales de disolución, a altas temperaturas y a bajos potenciales, y que explica la mayoría de los fenómenos encontrados bajo estas condiciones. Sin embargo, aun no queda claro, la real interacción química entre el mineral sulfurado y el protón del medio acuoso, ni su influencia en la disolución. Tampoco está claro, por qué la formación de  $H_2S$  durante la disolución no-oxidativa (ecuación (2.7)), se detiene al cabo de unos días. Sería interesante poder realizar estudios similares a los realizados por Oyarzún y Vargas (2007) y llevar un seguimiento al potencial de la solución, pues como mencionaban algunos autores (Jordan et al., 2006; Nicol y Lázaro, 2003), a medida que sube el potencial el rol de la disolución no-oxidativa pierde protagonismo. Otra posible explicación sería la que se desprende de los estudio de Jordan y Vargas (2010), pues durante etapas iniciales de disolución, los productos formados ( $HS^*$ ,  $H_2S^{*+}$ ) pueden permanecer sobre la superficie de la calcopirita, dando origen a una amplia gama de poli-sulfuros, los que podrían pasivar al mineral, dificultando la difusión del protón a través de esta capa y en general detener la formación del  $H_2S$ .

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Materiales

#### 3.1.1. Experimentos de lixiviación en matraces agitados

##### Sólido

Para los experimentos de lixiviación se utilizó calcopirita natural, proveniente de la división Andina de CODELCO, la cual se usó en forma de granos con dos distintos tamaños, el primero con un tamaño -# 60 + # 120 (mallas Tyler) y un diámetro promedio de 186,09 [ $\mu\text{m}$ ] y el segundo con un tamaño de - # 500 (mallas Tyler) y un diámetro promedio de 11,03 [ $\mu\text{m}$ ]. Se preparó siguiendo los siguientes pasos:

- **Molienda:** la muestra de calcopirita es chancada en un chancador de mandíbula y luego molida en un molino de dos discos.
- **Tamizaje:** la muestra se tamiza y se recupera la fracción retenida entre las mallas deseadas.
- **Lavado:** posteriormente es lavada con agua potable y agua destilada.
- **Secado:** la muestra es secada en una sala a 60°C



- **Separación de otros minerales:** mediante un separador magnético se purifica la muestra de calcopirita. La muestra fue pasada cuatro veces, cada vez con distintos amperajes, 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 y 3. Con 15 grados de inclinación (+), que retiene la parte de interés.
- **Purificación:** mediante observación bajo microscopio se separan manualmente los granos contaminantes de la muestra de calcopirita molida.

En las Figuras (3.1), (3.2) y (3.3) se presentan el difractograma realizado a la muestra inicial de calcopirita mediante difracción de Rayos-X y las distribuciones granulométricas realizadas a los minerales de distinto tamaño mediante granulometría láser, respectivamente.

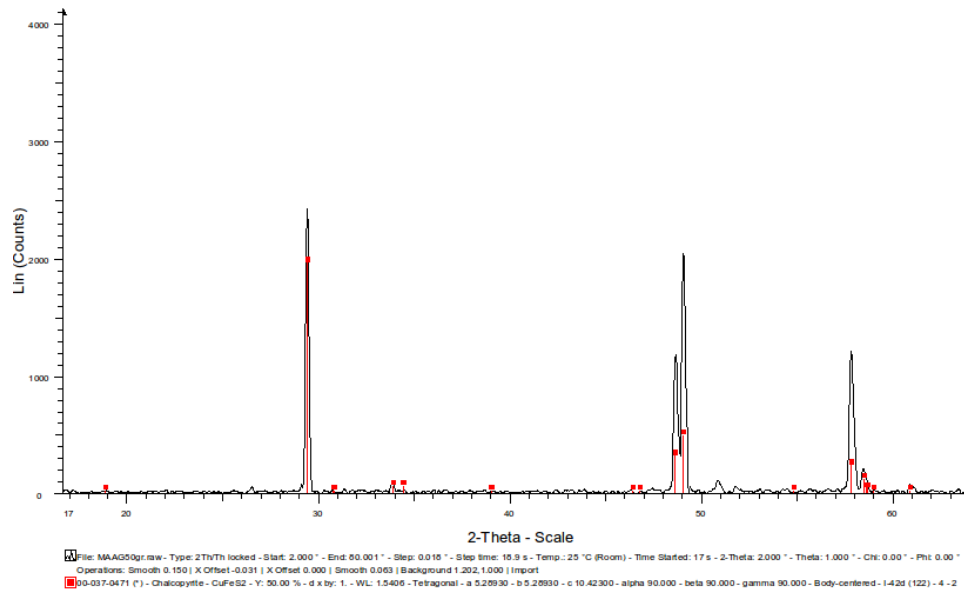


Figura 3.1: Difractograma de la muestra de calcopirita antes de la lixiviación.

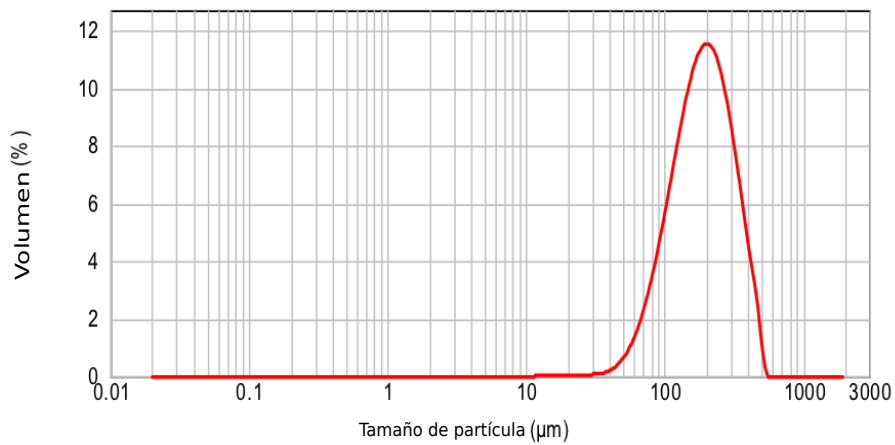


Figura 3.2: Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita mediante granulometría laser, con un tamaño de grano promedio de 186,09 [μm].

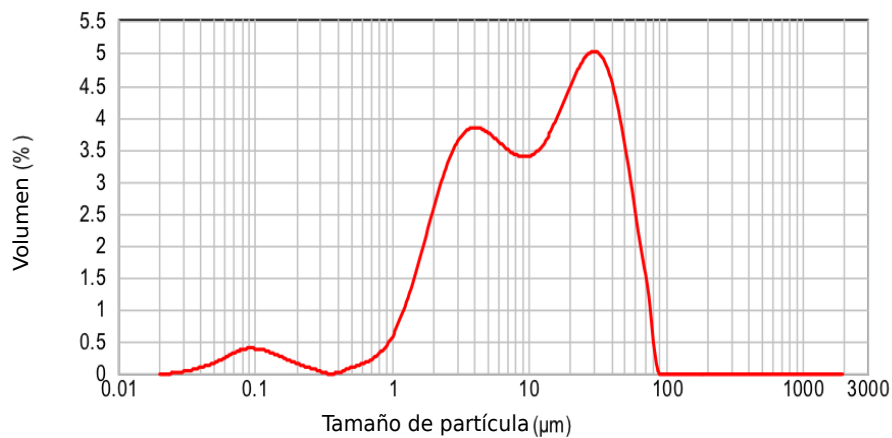


Figura 3.3: Distribución granulométrica de la muestra de calcopirita mediante granulometría laser, con un tamaño de grano promedio de 11,03 [μm].

### Soluciones de lixiviación

Se prepararon soluciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a tres distintas concentraciones de ácido, 15, 50 y 100 [g/L]. Para preparar dichas soluciones se utilizó agua desionizada previamente hervida. Una vez enfriada se agregaron las cantidades correspondientes de ácido sulfúrico con una pureza de entre 95-97 %, posteriormente se nitrogenaron durante 5 minutos y luego se almacenaron, previo a las pruebas de lixiviación.

## Pruebas de lixiviación

Todas las pruebas de lixiviación se realizaron en un Shaker orbital a 100 rpm y a una temperatura de 70°C durante 15 días y por duplicado. Se utilizaron matraces Erlenmeyer de 250 mL como reactores de lixiviación, con una pulpa de densidad 1%, es decir, 100 mL de solución de lixiviación y 1 g de mineral.

Antes de iniciar las pruebas de lixiviación los matraces fueron nitrogenados (con N<sub>2</sub> puro) durante 20 minutos para asegurar condiciones anaeróbicas, además los matraces fueron tapados con septas selladas con teflón. Se tomaron muestras (aprox. 4 mL) periódicas de solución para ser analizadas por [Cu<sup>+2</sup>], [Fe<sup>+2</sup>], [Fe<sub>total</sub>] y E<sub>h</sub>. Posteriormente se reponen los 4 mL tomados con 4 mL de solución de lixiviación fresca y se burbujea nitrógeno por 5 minutos para mantener la presión del gas y las condiciones anaeróbicas del sistema.



(a) Matraz Erlenmeyer de 250 mL sellado con septa y teflón.

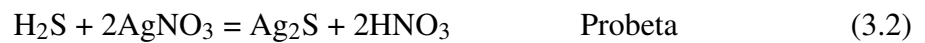
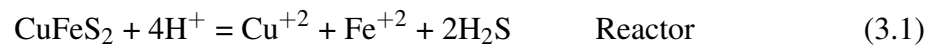
(b) Matraces en Shaker a 100 rpm y 70°C.

Figura 3.4: Montaje Experimental de las pruebas de lixiviación.

### 3.1.2. Determinación indirecta de la formación de H<sub>2</sub>S

La determinación indirecta de la formación H<sub>2</sub>S consistió en hacer pasar el sulfuro de hidrógeno (en estado gaseoso) formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina ( $d_{50} = 11,03 \mu\text{m}$ ) a través de una conexión entre el reactor de lixiviación

(inserto en un shaker a 70°C ) y una probeta con 100 [ml] de una solución ácida de nitrato de plata, lo que haría precipitar a la plata disuelta en la probeta como sulfuro de plata e incrementar la acidez de la solución debido a la formación de ácido nítrico. A continuación se presentan las reacciones involucradas en dicha prueba:



A continuación se detalla un esquema del montaje implementado en la determinación indirecta del H<sub>2</sub>S formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C.

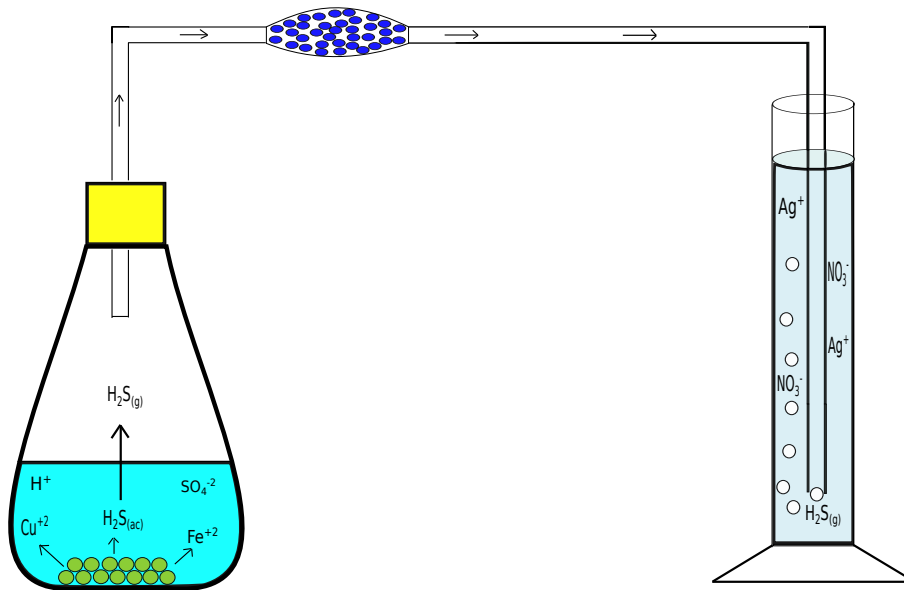


Figura 3.5: Determinación indirecta del H<sub>2</sub>S formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C.

El montaje experimental que se muestra en la figura (3.5) representa solo una de las tres pruebas que se llevaron a cabo simultáneamente para la determinación indirecta del  $H_2S$  formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a  $70^\circ C$ . Se realizaron tres pruebas simultáneas, variando únicamente la concentración de ácido sulfúrico en los reactores de lixiviación (15, 50 y 100 [g/L] de  $H_2SO_4$ ). Todos los reactores se conectaron a una probeta de vidrio<sup>1</sup> con 100 [mL] de una solución de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) 0,02 [M], disuelto en  $HNO_3$  al 5% (v/v). Este trio de pruebas experimentales se repitieron una vez terminada la primera corrida de pruebas, para así poder tener datos en duplicado.

Los reactores de lixiviación, consistieron en matraces de 250 [mL] que contenían 1 [g] de calcopirita fina y 100 [mL] de soluciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a distintas concentraciones de ácido, 15, 50 y 100 [g/L]. Todas las pruebas de lixiviación se realizaron en un Shaker orbital a 100 rpm y a una temperatura de  $70^\circ C$  durante 15 días. Antes de iniciar las pruebas de lixiviación los matraces fueron nitrogenados (con  $N_2$  puro) durante 20 minutos para asegurar condiciones anaeróbicas.

La conexión entre el reactor y la probeta consistió en un adaptado de vidrio y manguera. A la salida del reactor de lixiviación la conexión contaba con un bulbo de vidrio que en su interior contenía sílica gel, con el objetivo de capturar la humedad que acompañaba al sulfuro de hidrógeno gaseoso, producto del vapor de agua que se pudiera formar dentro del reactor de lixiviación.

Se tomaron muestras periódicas (de 5 [mL] ) de la solución de la probeta para medir la generación de ácido (nitrato) dentro de ésta, producto de la reacción entre el sulfuro de hidrógeno y el nitrato de plata en la solución (reacción 4.7). Dicha medida se realizó mediante titulación con una solución de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) 0,1 [M] y utilizando anaranjado de metilo como indicador del viraje colorimétrico del pH.

---

<sup>1</sup>Las probetas fueron cubiertas completamente con papel alusa, para así evitar el contacto de la solución con la luz

## **3.2. Métodos Analíticos**

### **3.2.1. Cuantificación de Cobre Total**

A continuación se presenta el procedimiento para determinar cobre total en solución mediante Absorción Atómica.

- Se instala el equipo con lámpara de cátodo hueco para cobre.
- Se ingresa blanco de solución ácida a la concentración correspondiente (15, 50 y 100 [g/L]) .
- Se preparan patrones de 0,5; 1; 5; 10; 20; 50; 100 y 200 [ppm] en solución ácida a la concentración correspondiente (15, 50 y 100 [g/L]) a partir de un estándar de cobre de 1000 [ppm].
- Se ingresan los patrones al equipo.
- Se mide en espectrofotómetro de Absorción atómica a 324,8 [nm].

### **3.2.2. Cuantificación de Hierro Total**

A continuación se presenta el procedimiento para determinar Hierro total en solución mediante Colorimetría con o-fenantrolina.

- Tomar 0,1 mL de muestra diluida hasta una concentración máxima de hierro total de 100 ppm.
- Agregar 0,1 mL de Hidroxilamina y agitar.
- Agregar 0,4 mL de Fenantrolina y agitar.
- Agregar 1,9 mL de agua destilada y agitar nuevamente.
- Leer absorbancia a 510 nm contra blanco.

### 3.2.3. Cuantificación del Ion Ferroso

A continuación se presenta el procedimiento para determinar ion ferroso en solución sin la presencia de ion férrico, mediante Colorimetría con o-fenantrolina.

- Tomar 0,1 mL de muestra diluida hasta una concentración máxima de ion ferroso de 100 ppm.
- Agregar 0,4 mL de Fenantrolina y agitar.
- Agregar 2 mL de agua destilada y agitar nuevamente.
- Leer absorbancia a 510 nm contra blanco.

### 3.3. Tratamiento de datos

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

$$[Cu^{+2}]_{t+1}^{real} = [Cu^{+2}]_{t+1}^{medido} + \frac{[Cu^{+2}]_t^{real} \cdot V_{muestra}}{V_{total}} \quad (3.3)$$

$$[Fe^{+2}]_{t+1}^{real} = [Fe^{+2}]_{t+1}^{medido} + \frac{[Fe^{+2}]_t^{real} \cdot V_{muestra}}{V_{total}} \quad (3.4)$$

$$[Fe_{total}]_{t+1}^{real} = [Fe_{total}]_{t+1}^{medido} + \frac{[Fe_{total}]_t^{real} \cdot V_{muestra}}{V_{total}} \quad (3.5)$$

Las concentraciones finales de ion férrico y ferroso fueron calculadas en base al potencial redox de la solución y la concentración total de hierro usando la ecuación de Nernst para soluciones de ácido sulfúrico conteniendo iones férrico y ferroso ([Hiroyoshi et al., 2001](#)).

No obstante, de igual manera se llevó un seguimiento del ion ferroso y fierro total por o-fenantrolina.

$$E = 0,670 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \left( \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \right) \quad (3.6)$$

$$[Fe_{tot}] = [Fe^{+3}] + [Fe^{+2}] \quad (3.7)$$

El potencial electroquímico se midió en mili volts versus electrodo Ag/AgCl con potencial estándar de 0,222 [V vs EHE], sin embargo, todos los potenciales fueron llevados a valores del Electrodo de Hidrógeno Estandar (EHE) por lo que el potencial estándar de la reducción de ión férrico usado en la Ecuación (3.6) toma el valor de 0,670 [V vs EHE]. Los valores de las constantes son: la constante de Faraday  $F=96500$  [F], y para la constante universal de los gases  $R=8,314$  [J/molK], y la temperatura  $T$  en grados Kelvin.

### 3.3.1. Modelo de Núcleo Sin Reaccionar

El tratamiento de los datos y el posterior análisis de las cinéticas de lixiviación fue realizado bajo los supuestos del modelo de Núcleo Sin Reaccionar (Levenspiel, 2000) para partículas esféricas de tamaño constante en reacciones sólido-gas, el que se puede extender al caso estudiado, donde la reacción es entre iones disueltos y el sólido. Los datos de conversión se testearon según los modelos de control por control por reacción química y difusión en la ceniza.

- **La reacción química como etapa controlante**

Ocurre cuando el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza y la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la



superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - x_t)^{1/3} \quad (3.8)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} \quad (3.9)$$

■ **La difusión a través de la capa de cenizas como etapa controlante**

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

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_t)^{2/3} + 2(1 - x_t) \quad (3.10)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad (3.11)$$

La medida de conversión ( $x_t$ ) de la calcopirita durante la lixiviación se calculó de manera análoga a la del cálculo de recuperación de cobre, esto es:

$$x_t = \frac{[Cu^{+2}]_t \cdot V_{total}}{M_{Cu}^{total}} \quad (3.12)$$

$$\%Recup_{total} = \frac{[Cu^{+2}]_{final} \cdot V_{total}}{M_{Cu}^{total}} \quad (3.13)$$

### **3.4. Tratamiento del mineral residual de lixiviación**

El mineral residual de cada condición experimental se recuperó del sistema a través de filtración con bomba de vacío, usando microfiltro 0,22 [ $\mu\text{m}$ ] Milipore que retiene la calcopirita que no ha reaccionado y los posibles sólidos precipitados. Los sólidos se lavaron con agua acidulada a  $\text{pH}=1,6$ , usándola también para recuperar por arrastre sólidos pegados a la pared del matraz. Los filtros con el sólido retenido se traspasaron a placas petri las que se dejaron en Estufa de secado a  $30^{\circ}\text{C}$ .

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

# Capítulo 4

## Resultados y Discusión

El desarrollo experimental de este trabajo de tesis se ha enfocado en la lixiviación química de calcopirita a 70°C bajo condiciones no-oxidativas, es decir, sin la presencia de ningún agente oxidante en la solución (ya sea fierro u oxígeno), con el fin de estudiar el efecto que tiene la concentración del ácido sulfúrico sobre la eficiencia en la recuperación de cobre desde el mineral, tratando de dilucidar si existe algún rol que juegue el protón en la desulfuración y desestabilización de la estructura cristalina de la calcopirita, medida en el grado de liberación de iones desde la calcopirita a la solución. En el contexto del comportamiento de la calcopirita bajo condiciones no-oxidativas de lixiviación, se realizaron también pruebas con distinto tamaño de partícula, con el fin de comparar dichos resultados a los obtenidos por [Gonzalez \(2010\)](#) y [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#) en pruebas similares, además de visualizar la posibilidad de llevar la metodología a escala industrial. Los resultados se detallan a continuación, donde cada punto experimental corresponde al promedio aritmético de los duplicados de cada condición.

## 4.1. Lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa

- **Objetivo:** Establecer el efecto que tiene sobre la disolución de calcopirita gruesa (i.e tamaño promedio de 186,09 [ $\mu\text{m}$ ] ) la concentración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de la solución lixivante bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), determinando el rol del protón en las reacciones del sistema.

Se llevaron a cabo experimentos en duplicado de lixiviación de calcopirita con distintas concentraciones iniciales de ácido sulfúrico en ausencia de agentes oxidantes y a  $70^\circ\text{C}$ . Las condiciones de cada prueba se detallan en la tabla (4.1)

Tabla 4.1: Sistemas experimentales para lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a  $70^\circ\text{C}$

| $\text{H}_2\text{SO}_4$ [g/L] | calcopirita [g] | $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $t_{lix}$ [días] | $V_{lix}$ [ml] | ambiente     |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------|----------------|--------------|
| 15                            | 1               | 186,09                     | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |
| 50                            | 1               | 186,09                     | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |
| 100                           | 1               | 186,09                     | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |

### 4.1.1. Cinéticas Experimentales

La extracción de cobre para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixivantes bajo ambiente inerte se observa en la Figura (4.1).

Como se aprecia en la gráfica, no se puede distinguir claramente una relación directa entre la concentración de ácido sulfúrico y el grado de liberación de cobre a la solución, pues, la curva que presenta una mayor extracción de cobre es la del experimento con 50 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución lixivante, no obstante, y de acuerdo a lo esperado la curva de menor extracción fue la del experimento llevado a cabo con 15 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución lixivante, seguida muy de cerca por la curva de 100 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

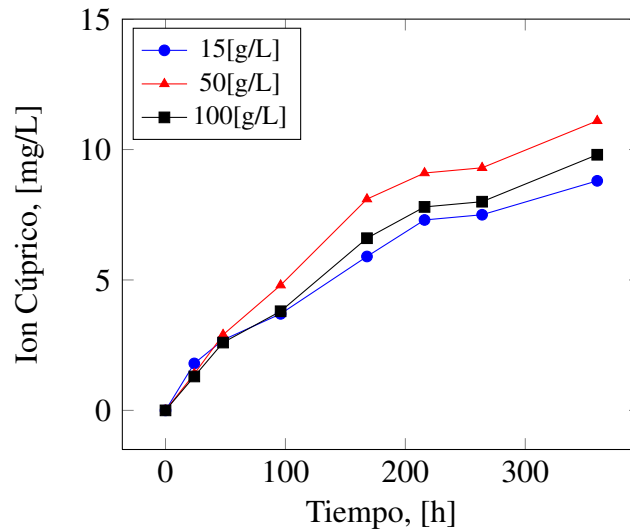


Figura 4.1: Disolución de cobre durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico

En la Tabla (4.2) se resumen los porcentajes de extracción teóricos a los 15 días (360 horas) de lixiviación de calcopirita gruesa para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes. Los resultados experimentales muestran que el porcentaje de recuperación de cobre es despreciable en comparación a cualquier otro resultado obtenido en lixiviaciones oxidativas de este mineral, sin embargo, las bajas recuperaciones obtenidas en estas pruebas son atribuibles, principalmente, a la gran granulometría utilizada, pues, como es sabido (Oyarzún y Vargas, 2007; Yévenes et al, 2010b) el tamaño de la partícula juega un rol importante en la reactividad del mineral, la cual decrece con el aumento del tamaño de la partícula.

Tabla 4.2: Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L] | t <sub>lix</sub> [días] | % Recuperación |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------|
| 15                                   | 15                      | 0,26           |
| 50                                   | 15                      | 0,32           |
| 100                                  | 15                      | 0,29           |

Pese a lograr bajas recuperaciones en la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita gruesa, estos resultados pueden ser, en alguna medida, comparables a los obtenidos por [Gonzalez \(2010\)](#). En aquella oportunidad el autor alcanzó recuperaciones similares bajo condiciones de lixiviación parecidas a las de este trabajo de tesis. Las pruebas fueron realizadas con calcopirita natural de diámetro promedio 152 [ $\mu\text{m}$ ] durante 11 días, sin la presencia de fierro en las soluciones iniciales, con medio Norris a  $\text{pH}=1,5$  como solución lixivante y bajo tres atmósferas distintas: aire, oxígeno enriquecido y nitrógeno enriquecido.

En dicha ocasión los porcentajes de extracción de cobre teóricos fueron los siguientes: 0,8% de recuperación en el experimento bajo atmósfera aireada; 0,7% de recuperación en el experimento bajo atmósfera de oxígeno enriquecido (100%  $\text{O}_2$ ), sin embargo, el autor no realizó el experimento bajo atmósfera de nitrógeno enriquecido (100%  $\text{N}_2$ ) por considerar dichas recuperaciones despreciables en comparación a los dos escenarios anteriores.

Es por esta razón que se deja a la granulometría utilizada en este experimento como la principal responsable de la baja reactividad de la calcopirita en condiciones no-oxidativas y no a los agentes oxidantes ausentes, como lo son el fierro y el oxígeno.

Otro aspecto interesante de notar es que a pesar de realizar pruebas sin la presencia de agentes oxidantes y dejando al protón como único responsable de la lixiviación de calcopirita, la liberación de cobre hacia la solución fue posible, hecho que sustenta la hipótesis de una reacción no-oxidativa (reacción (1.1)) en etapas tempranas de disolución y a bajos potenciales. Más adelante se discutirá con mayor profundidad la posibilidad de ocurrencia de dicha reacción.

La liberación de fierro, como fierro total e ión ferroso, para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes bajo ambiente inerte se observa en las Figuras (4.2), (4.3) y (4.4).

Como se aprecia en las gráficas, al cabo de la primeras 48 horas de lixiviación la liberación de fierro a la solución era prácticamente la misma para las tres concentraciones de ácido, situación que se ve modificada a las 96 horas de lixiviación. No obstante, y al igual que en el caso del cobre, aquí tampoco se puede apreciar claramente una relación directa entre la concentración de ácido sulfúrico y el grado de liberación de fierro a la solución, pues, la curva que presenta una mayor liberación de fierro es la del experimento con 50 [g/L] de  $H_2SO_4$  en la solución lixivante (igual que en el caso anterior), sin embargo, y de acuerdo a lo esperado la curva de menor liberación fue la del experimento llevado a cabo con 15 [g/L] de  $H_2SO_4$  en la solución lixivante, seguida muy de cerca (casi idénticas) por la curva de 100 [g/L] de  $H_2SO_4$ , la cual presenta un leve aumento en el último punto de la gráfica.

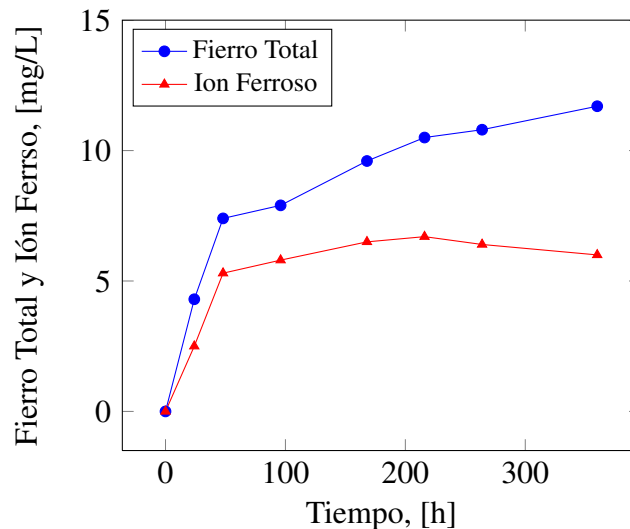


Figura 4.2: Disolución de Fierro total e Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 15 [g/L] de ácido sulfúrico

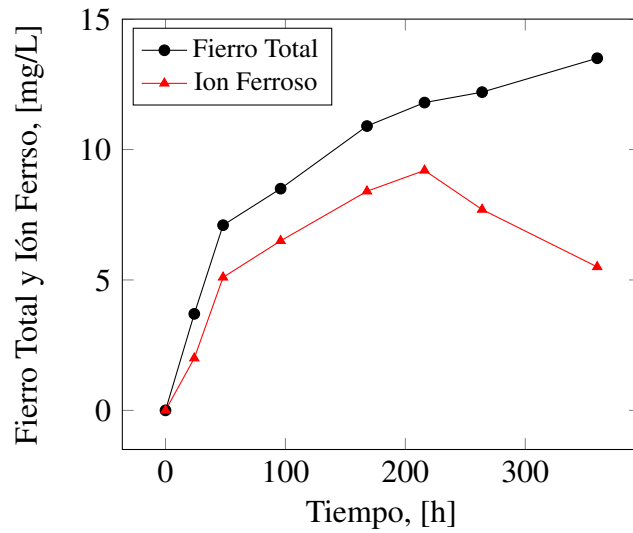


Figura 4.3: Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 50 [g/L] de ácido sulfúrico

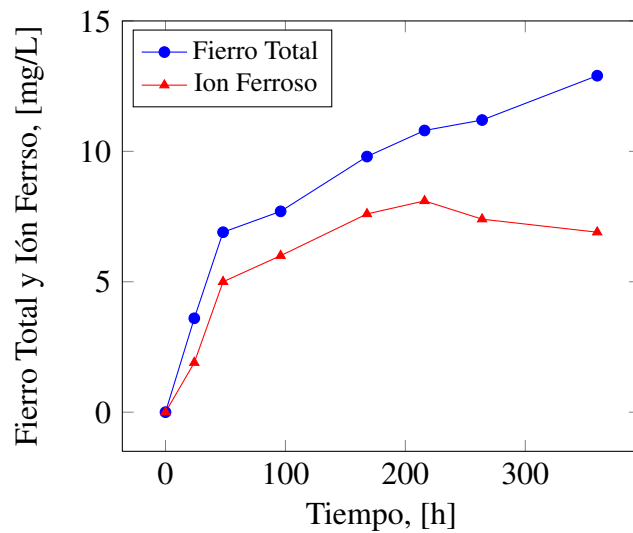


Figura 4.4: Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 70°C, y 100 [g/L] de ácido sulfúrico



En la Tabla (4.3) se resumen los porcentajes de liberación de hierro total<sup>1</sup> teóricos a los 15 días (360 horas) de lixiviación de calcopirita gruesa para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes. Los resultados experimentales muestran que los porcentaje de liberación de hierro son todos mayores a los obtenidos para las recuperaciones de cobre, lo que significa que existe una liberación preferencial de hierro con respecto al cobre, lo que podría estar indicando la presencia de reacciones no estequiométricas de lixiviación.

Al igual que en el caso del cobre, las bajas liberaciones de hierro obtenidas en estas pruebas son atribuibles, principalmente, a la gran granulometría utilizada.

Tabla 4.3: Porcentajes de liberación de hierro, como hierro total, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L] | t <sub>lix</sub> [días] | % Liberación |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------|
| 15                                   | 15                      | 0,39         |
| 50                                   | 15                      | 0,45         |
| 100                                  | 15                      | 0,43         |

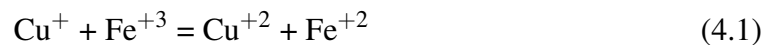
Los gráficos de las figuras (4.2), (4.3) y (4.4) muestran la evolución y/o comportamiento de hierro total y iones ferroso en la solución férrico, además la diferencia entre ambas curvas refleja el comportamiento del ión férrico.

Como se puede apreciar en dichas figuras, al inicio del periodo de lixiviación la liberación de hierro a la solución se produce casi por completo en la forma de iones ferroso, sin embargo, si se observa en las gráficas anteriores se puede notar que desde la misma etapa de lixiviación, ya existen pequeñas trazas de ion férrico siendo liberadas u oxidadas en la solución. Este aspecto es de vital interés, pues determinar de manera clara el origen de los iones férricos presentes en la solución ayudará a dar validez o no, a la hipótesis de una reacción no-oxidativa.

---

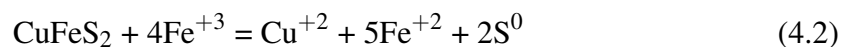
<sup>1</sup>El porcentaje de liberación de hierro, como hierro total, a la solución es calculado con respecto al contenido teórico total de hierro en la masa inicial de calcopirita.

Para algunos autores (Kimball *et al.*, 2010; Y.L. Mikhlin *et al.*, 2004) las valencias del cobre y hierro dentro de la estructura cristalina de la calcopirita son 1 y 3 respectivamente, por lo que al lixiviarla los iones liberados a la solución serían:  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Fe}^{+3}$ . Sin embargo, la oxidación del ion cuproso por efecto del ion férrico es rápida bajo condiciones ácidas de lixiviación.



Cabe mencionar que para las curvas de ión ferroso en solución, de los gráficos de las figuras (4.2) y (4.4), se observa que a partir de las 96 horas de lixiviación los iones ferroso de dichas condiciones experimentales tienden a tener un comportamiento constante en torno a los 7 [mg/L], lo cual difiere con el comportamiento de la curva de 50 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución, la cual evoluciona hasta un *peak* de 9,2 [mg/L] a las 216 horas de lixiviación, para caer a los 5,5 [mg/L] una vez terminado el periodo de lixiviación a los 15 días (360 horas).

Un caso parecido ocurre con el comportamiento de los iones férrico presentes en la solución. Inicialmente las tres curvas (15, 50 y 100 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) tienden a tomar un valor constante en torno a los 2 [mg/L], situación que se ve alterada a transcurridas 168 horas de lixiviación, en donde se puede apreciar un leve aumento en la concentración de dicho ion. Aumento que es más pronunciado en el caso de la curva de 50 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Este aumento en la concentración de ion férrico en solución se puede ver reflejado en un aumento en la extracción de cobre desde la calcopirita, pues el ion férrico puede atacar a la calcopirita lixiviándola, pero esta vez de manera oxidativa de acuerdo a la siguiente reacción:



El gráfico de la figura (4.5) muestra la evolución del potencial electroquímico de la solución, durante la lixiviación de calcopirita gruesa a 70°C y distintas concentraciones de ácido sulfúrico.

Como se puede apreciar, la rápida caída en el potencial en las primeras etapas de lixiviación se debe principalmente a la liberación de iones ferroso, desde la calcopirita hacia la solución.

En este trabajo de tesis la liberación de iones ferroso a la solución se atribuye a una reacción no-oxidativa que ocurre entre la calcopirita y los protones presentes en la solución (aportados por el ácido sulfúrico). Dicha reacción heterogenea (reacción (1.1)) ha sido planteada por varios autores (Dutrizac, 1989; Lázaro, 2001; Nicol y Lázaro, 2003, 2006; Nicol et al, 2010; Oyarzún y Vargas, 2007; L.V. Yévenes, 2009; Kimball *et al.*, 2010) y cuya importancia dentro del proceso de disolución de calcopirita ha sido despreciada por largo tiempo.

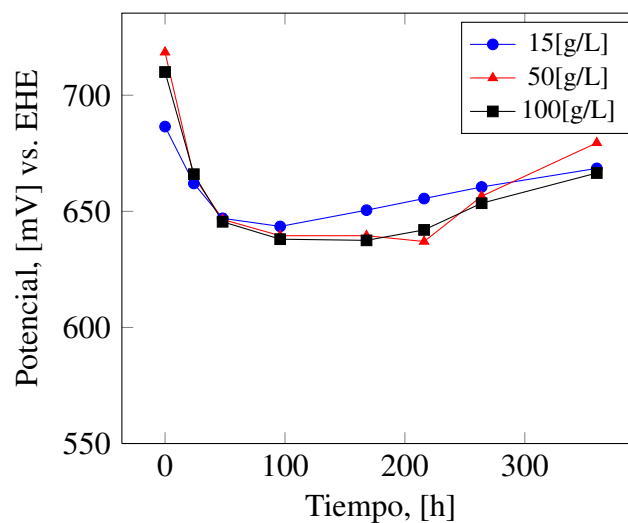
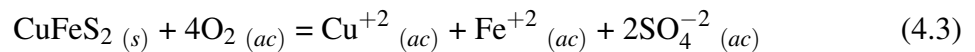


Figura 4.5: Evolución del Potencial Electroquímico durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 70°C, a distintas concentraciones de ácido sulfúrico

El principal argumento de quienes se oponen a la reacción no-oxidativa, es atribuir dicha liberación de ion ferroso al oxígeno disuelto (OD) que pueda quedar en la solución después del proceso de nitrogenación (reacción (4.3)). Sin embargo, [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#) realizó mediciones de OD a las soluciones de lixiviación dentro de los reactores que fueron sellados según la metodología mencionada en el capítulo anterior, encontrando valores menores a 3 [mg/L] de OD. Según [Kimball \*et al.\* \(2010\)](#) y [Nicol y Lázaro \(2003\)](#) para valores de OD  $< \sim 10$  [mg/L] y debido a que la reducción de  $O_2$  es una reacción multi-paso compleja, se esperaría que la cinética de la reducción fuese muy lenta, tanto como para despreciarla.



Además, [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#) realizó mediciones de sulfato antes y después de la lixiviación, encontrando una disminución en el contenido de  $SO_4^{-2}$  presente en las soluciones, lo que se contradice con la ocurrencia de la reacción (4.3) como agente lixivante tanto del cobre como del hierro, la cual predice un aumento en el contenido de sulfato de las soluciones.

Por último se puede apreciar en el gráfico de la figura (4.5) un leve aumento en el potencial electroquímico de la solución en la etapa final de lixiviación, lo que concuerda perfectamente con el aumento del contenido de iones férrico de las soluciones.

### 4.1.2. Núcleo Sin Reaccionar

Los datos experimentales obtenidos se analizaron mediante el modelo de Núcleo sin reaccionar con el fin de obtener información sobre el modelo cinético de lixiviación al que se ajustan los sistemas estudiados. Se ha utilizado la extracción de cobre como índice de conversión de la reacción de lixiviación. Los datos experimentales se analizaron a través de control por difusión en la ceniza y control por reacción química según la metodología descrita en el capítulo anterior.

La aplicación de ambos modelos para los datos de lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 15 [g/L] de  $H_2SO_4$  en la solución lixivante muestran que la etapa controlante es por difusión en la ceniza, debido a que este modelo ajusta mejor a los datos de conversión de calcopirita, determinándose un  $\tau$  igual a  $1,6 \cdot 10^8$  días según el gráfico que se muestra en la Figura (4.6), donde la pendiente de la curva de ajuste corresponde a  $\frac{1}{\tau}$ .

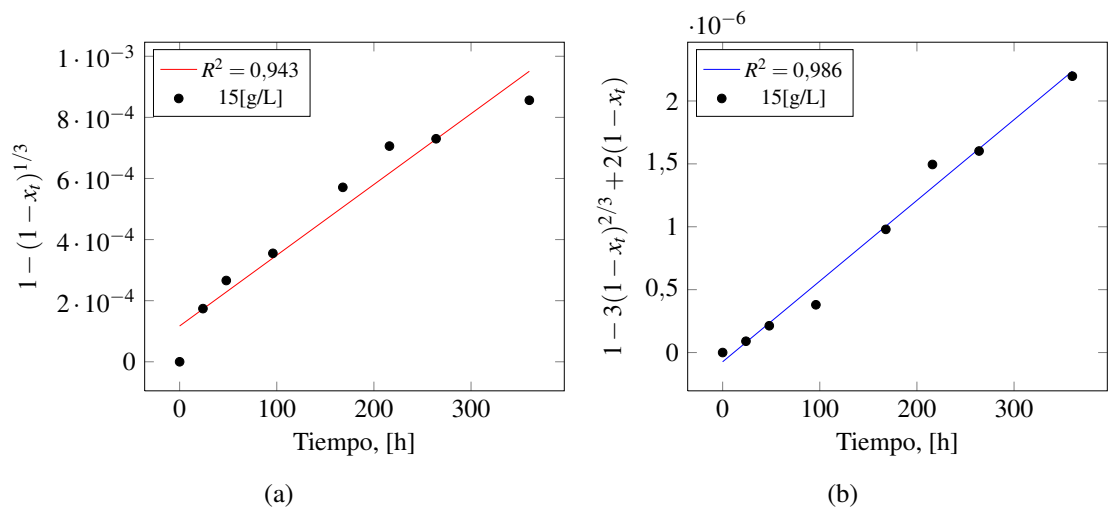


Figura 4.6: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 15 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,943$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,986$ .

La aplicación de ambos modelos para los datos de lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 50 [g/L] de  $H_2SO_4$  en la solución lixivante muestran que la etapa controlante es por difusión en la ceniza, debido a que este modelo ajusta mejor a los datos de conversión de calcopirita, determinándose un  $\tau$  igual a  $9,7 \cdot 10^7$  días según el gráfico que se muestra en la Figura (4.7).

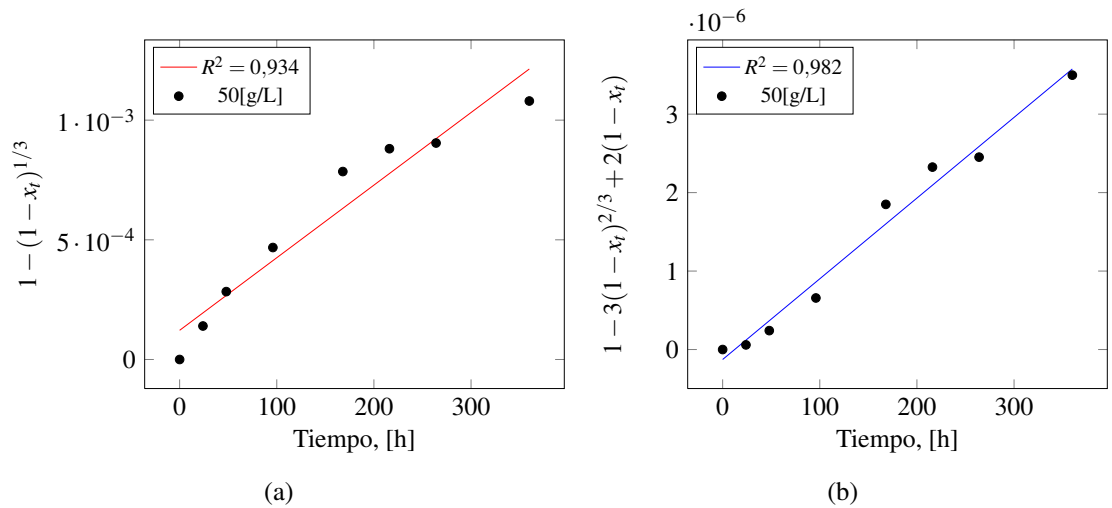


Figura 4.7: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 50 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,934$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,982$ .

Tabla 4.4: Resumen del análisis de los datos experimentales según el modelo de Núcleo Sin Reaccionar, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a  $70^\circ C$ .

| $H_2SO_4$ [g/L] | Etapas de Control | Curva de ajuste                            | $\tau$ [días]    | $R^2$ |
|-----------------|-------------------|--|------------------|-------|
| 15              | Difusión          | $6,41 \cdot 10^{-9}x - 7,34 \cdot 10^{-8}$ | $1,6 \cdot 10^8$ | 0,986 |
| 50              | Difusión          | $1,03 \cdot 10^{-8}x - 1,27 \cdot 10^{-7}$ | $9,7 \cdot 10^7$ | 0,982 |
| 100             | Difusión          | $7,87 \cdot 10^{-9}x - 1,39 \cdot 10^{-7}$ | $1,3 \cdot 10^8$ | 0,984 |

La tabla (4.4) resume los resultados obtenidos de los datos experimentales de lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C, según el modelo de Núcleo Sin Reaccionar.

La aplicación de ambos modelos para los datos de lixiviación no-oxidativa de calcopirita gruesa a 100 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución lixiviante muestran que la etapa controlante es por difusión en la ceniza, debido a que este modelo ajusta mejor a los datos de conversión de calcopirita, determinándose un  $\tau$  igual a  $1,3 \cdot 10^8$  días según el gráfico que se muestra en la Figura (4.8).

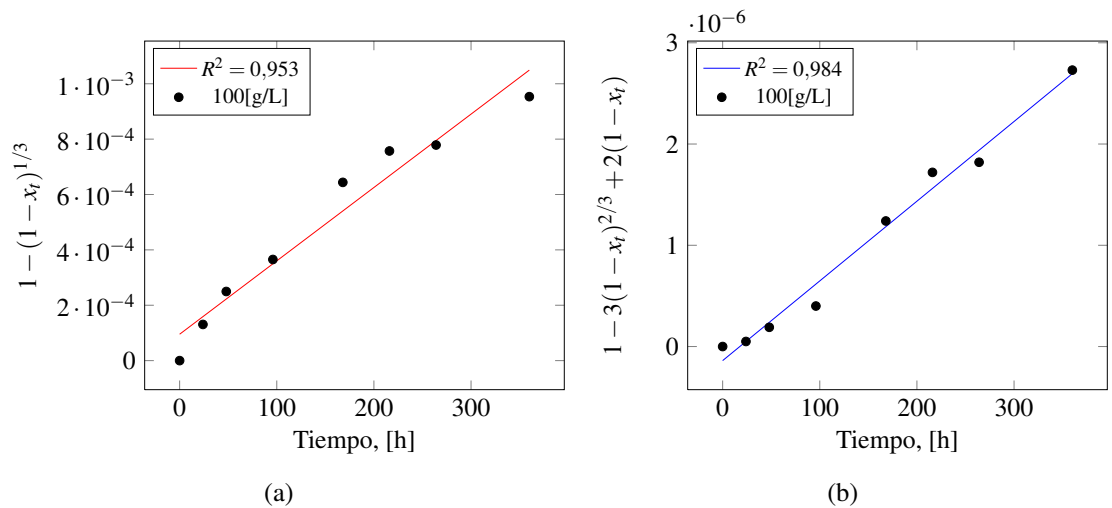


Figura 4.8: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 100 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,953$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,984$ .

No obstante a que el resultado del análisis según el modelo de Núcleo Sin Reaccionar nos dice que la lixiviación no-oxidativa de la calcopirita esta controlada por la difusión de los reactivos ( $\text{Cu}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$ ) a través de la ceniza, existe aún mucha controversia con respecto a este tema, pues las opiniones son muy variadas de acuerdo a los distintos autores. Se recomienda revisar las distintas propuestas dadas en la literatura resumidas en [Lázaro \(2001\)](#).

### 4.1.3. Análisis del mineral residual por DRX

En la Tabla (4.5) se resumen las especies detectadas en el mineral lixiviado bajo las distintas condiciones estudiadas, en donde las especies solo se presentan como "D"(detectado) y "ND"(no detectado), debido a que el análisis consistió sólo en la identificación de las especies y no en su cuantificación. Los difractogramas resultantes de la difracción para el mineral residual de cada condición experimental se encuentran en el Anexo B.

Son muchos los autores (Córdoba et al., 2008a; Dutrizac, 1989; Gautier, 2009; Gonzalez, 2010; Jordan y Vargas, 2010; C. Klauber, 2008; Nicol et al, 2010) que proponen una amplia gama de candidatos como posibles responsables de la *pasivación* de la calcopirita durante su lixiviación, tales como: azufre, poli-sulfuros, sulfuros deficientes en metal y jarositas<sup>2</sup>, sin embargo, en los residuos sólidos de lixiviación realizados en este trabajo de tesis solo se encontró calcopirita asociada a ninguno de los candidatos mencionados anteriormente.

Dado que todas las pruebas se realizaron en duplicado, la tabla (4.5) incluye estos resultados.

Tabla 4.5: Resumen del análisis de Difracción de Rayos-X de los residuos de lixiviación de calcopirita gruesa bajo atmósfera inerte a 70°C.

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L] | CuFeS <sub>2</sub> | poli-sulfuro | azufre elemental | CuS <sub>n</sub> |
|--------------------------------------|--------------------|--------------|------------------|------------------|
| 15-1                                 | D                  | ND           | ND               | ND               |
| 15-2                                 | D                  | ND           | ND               | ND               |
| 50-1                                 | D                  | ND           | ND               | ND               |
| 50-2                                 | D                  | ND           | ND               | ND               |
| 100-1                                | D                  | ND           | ND               | ND               |
| 100-2                                | D                  | ND           | ND               | ND               |

<sup>2</sup>Las jarositas son encontradas en biolixiviación.



## 4.2. Lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina

- **Objetivo:** Establecer el efecto que tiene sobre la disolución de calcopirita fina (i.e tamaño promedio de 11,03 [ $\mu\text{m}$ ] ) la concentración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de la solución lixivante bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), determinando el rol del protón en las reacciones del sistema.

Se llevaron a cabo experimentos en duplicado de lixiviación de calcopirita con distintas concentraciones iniciales de ácido sulfúrico en ausencia de agentes oxidantes y a  $70^\circ\text{C}$ . Las condiciones de cada prueba se detallan en la tabla (4.6)

Tabla 4.6: Sistemas experimentales para lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a  $70^\circ\text{C}$

| $\text{H}_2\text{SO}_4$ [g/L] | calcopirita [g] | $d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ] | $t_{lix}$ [días] | $V_{lix}$ [ml] | ambiente     |
|-------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------|----------------|--------------|
| 15                            | 1               | 11,03                      | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |
| 50                            | 1               | 11,03                      | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |
| 100                           | 1               | 11,03                      | 15               | 100            | $\text{N}_2$ |

### 4.2.1. Cinéticas Experimentales

La extracción de cobre para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixivantes bajo ambiente inerte se observa en la Figura (4.9).

Como se aprecia en la gráfica, y a diferencia del caso de lixiviación de calcopirita gruesa, acá es posible distinguir una relación directa entre la concentración de ácido sulfúrico y el grado de liberación de cobre a la solución, pues, la curva que presenta una mayor extracción de cobre es la del experimento con 100 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución lixivante y la curva de menor extracción fue la del experimento llevado a cabo con 15 [g/L] de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en la solución lixivante, lo que es coherente con la hipótesis de una reacción no-oxidativa (reacción 1.1), en donde se espera que a mayor concentración de protones se logre una mayor liberación de cobre a la solución. Sin embargo, pese a existir un aumento considerable en la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixivante, éste no se ve reflejado

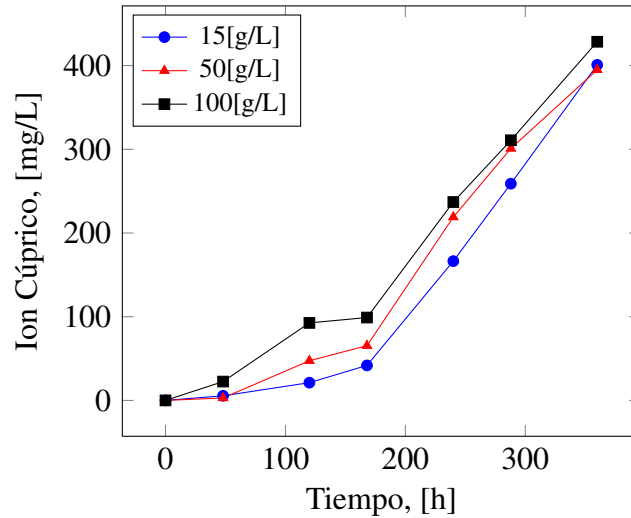


Figura 4.9: Disolución de cobre durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico

en un aumento similar en la extracción de cobre.

También es posible apreciar que la liberación de cobre hacia la solución comienza lentamente hasta alcanzar un *plateau* o meseta a las 168 horas de iniciada la lixiviación. Dicha situación se intensifica con el aumento de la concentración de ácido de la solución, pues es en la curva de 100 [g/L] de  $H_2SO_4$  en donde este *plateau* se aprecia más claramente. A partir de éste punto la liberación de cobre hacia la solución comienza a aumentar a tasas crecientes, lo que no se ajusta precisamente al modelo de núcleo sin reaccionar. No obstante, es necesario contar con los datos de liberación de hierro a la solución para poder darle alguna explicación a éste comportamiento.

En la Tabla (4.7) se resumen los porcentajes de extracción teóricos a los 15 días (360 horas) de lixiviación de calcopirita fina para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes. Los resultados experimentales muestran que los porcentajes de recuperación de cobre son mayores a los alcanzados en la lixivitaciones de mineral de alta granulometría, lo que reafirma nuevamente el importante rol que juega

la granulometría en la reactividad del mineral, la cual aumenta con la disminución del tamaño de la partícula.

Tabla 4.7: Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a 70°C

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L] | t <sub>lix</sub> [días] | % Recuperación |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------|
| 15                                   | 15                      | 11,7           |
| 50                                   | 15                      | 11,5           |
| 100                                  | 15                      | 12,5           |

Pese a existir un considerable aumento en las recuperaciones de cobre en comparación al caso de lixiviación de calcopirita gruesa, estos resultados distan mucho de los alcanzados por [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#).

Dichos autores realizaron experimentos muy similares a los realizados en este trabajo de tesis, con la diferencia de realizar medidas de [Cu<sup>+2</sup>], [Fe<sub>tot</sub>] y E<sub>h</sub> solo al inicio y al final de cada prueba. En aquella ocasión utilizó 0,5 [g] de calcopirita natural proveniente de minera Candelaria con una granulometría de -# 500 (-25 [μm]), similar a la granulometría utilizada en este trabajo. La solución lixivante consistió en ácido sulfúrico a 15 [g/L] sin agentes oxidantes, tales como fierro u oxígeno, bajo atmósfera inerte y a 70°C. El tiempo de lixiviación fue de 17, 30, 40 y 68 días (un experimento para cada tiempo de lixiviación). A continuación se muestran los resultados obtenidos por [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#) en el gráfico de la figura (4.10).

Los únicos parámetros que difieren a los utilizados en este trabajo fueron: la masa inicial de calcopirita, el origen del mineral y la velocidad de agitación en el Shaker, la cual fue de 150 [rpm] en contraste a la utilizada en todos los experimentos mostrados en este trabajo de tesis, que fue de 100 [rpm].

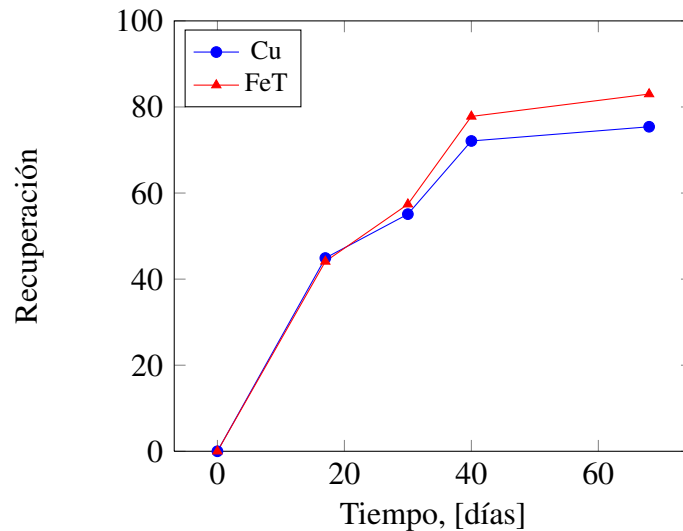


Figura 4.10: Porcentajes de recuperación de cobre y hierro en la solución después de diferentes tiempos de reacción de calcopirita a 70°C. Extraído de [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#).

La liberación de fierro, como fierro total y ion ferroso, para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes bajo ambiente inerte se observa en las figuras (4.11), (4.12) y (4.13).

Como se puede apreciar en las gráficas, al cabo de la primeras 48 horas de lixiviación la liberación de fierro a la solución era practicamente la misma para las tres concentraciones de ácido, posteriormente a esto las curvas tienden a tomar un valor constante (distinto valor para cada curva), situación que se vé modificada a las 120 horas de lixiviación, pues desde ese momento la concentración de fierro total experimenta un significativo aumento hasta el final de la lixiviación. Al igual que en el caso del cobre, aquí también se puede apreciar una relación directa entre la concentración de ácido sulfúrico y el grado de liberación de fierro a la solución, lo que es coherente con la hipótesis de una reacción no-oxidativa (reacción 1.1), en donde se espera que a mayor concentración de protones se logre una mayor liberación de fierro a la solución. Sin embargo, pese a existir un aumento considerable en la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixivante, éste no se ve reflejado en un aumento similar en la liberación de fierro.

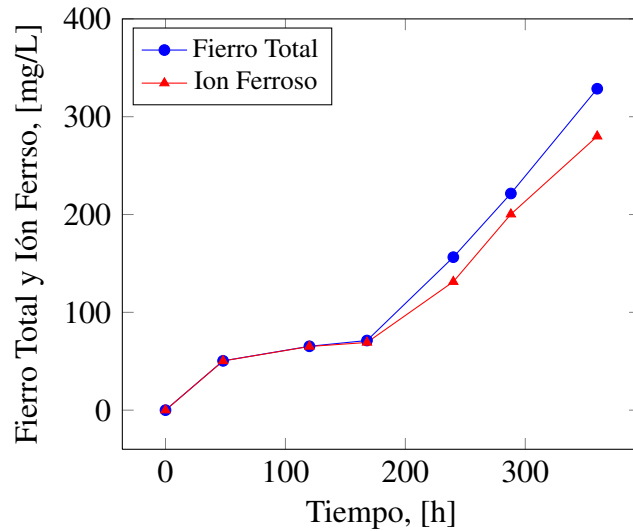


Figura 4.11: Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 15 [g/L] de ácido sulfúrico

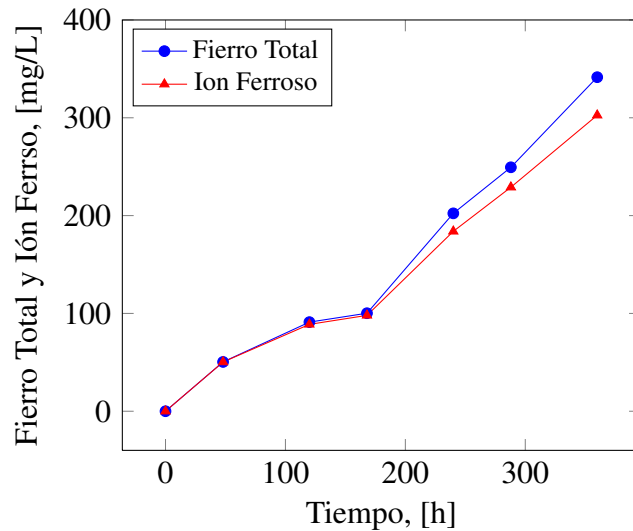


Figura 4.12: Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 50 [g/L] de ácido sulfúrico

En la Tabla (4.8) se resumen los porcentajes de liberación teóricos a los 15 días (360 horas) de lixiviación de calcopirita fina para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones lixiviantes.

Al igual que en el caso del cobre, las alzas en la liberaciones de fierro obtenidas en es-

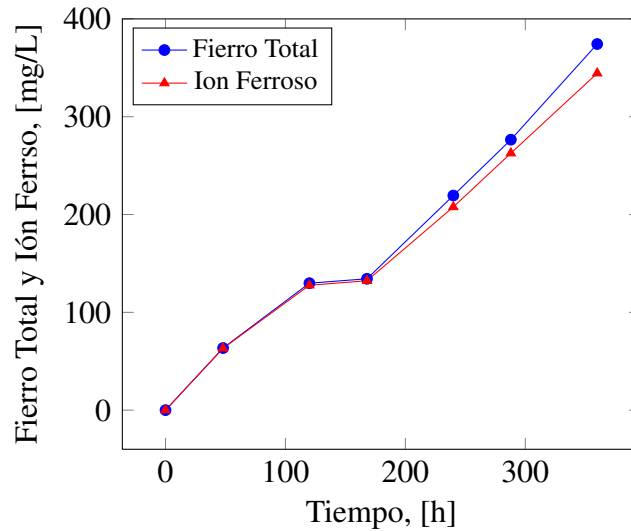


Figura 4.13: Disolución de Fierro total y Ion Ferroso durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y 100 [g/L] de ácido sulfúrico

tas pruebas son atribuibles, principalmente, a la disminución en el tamaño de partícula utilizada.

Tabla 4.8: Porcentajes de liberación de fierro, como fierro total, para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a 70°C

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/L] | t <sub>lix</sub> [días] | % Liberación |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------|
| 15                                   | 15                      | 10,9         |
| 50                                   | 15                      | 11,3         |
| 100                                  | 15                      | 12,4         |

Los gráficos de las figuras (4.11), (4.12) y (4.13) muestran la evolución y/o comportamiento de fierro total y iones ferroso en la solución férrica, además la diferencia entre ambas curvas refleja el comportamiento del ión férrico.

Como se puede apreciar en dichas figuras, al inicio del periodo de lixiviación la liberación de fierro a la solución se produce casi por completo en la forma de iones ferroso, sin embargo, se puede apreciar que a partir de las 168 horas comienza la aparición de iones férricos en la solución.

Al comparar los gráficos de las figuras (4.11), (4.12) y (4.13) es posible apreciar que prácticamente todo el hierro liberado desde la calcopirita hacia la solución es en forma de ion ferroso, luego, el comportamiento del hierro total durante los experimentos de lixiviación es el comportamiento del ion ferroso. También es posible apreciar que en todos los escenarios (concentraciones de ácido) el ion férrico se encuentra presente en la solución en niveles marginales.

Al igual que en el caso del cobre, aquí también es posible apreciar que se alcanza un *plateau* a las 168 horas de iniciada la lixiviación y luego comienza un aumento en la velocidad de liberación de hierro hacia la solución.

A continuación se presenta un análisis de la razón molar Cu/FeT tanto integral como diferencial que ayudará a comprender de mejor manera el comportamiento estequiométrico de la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina.

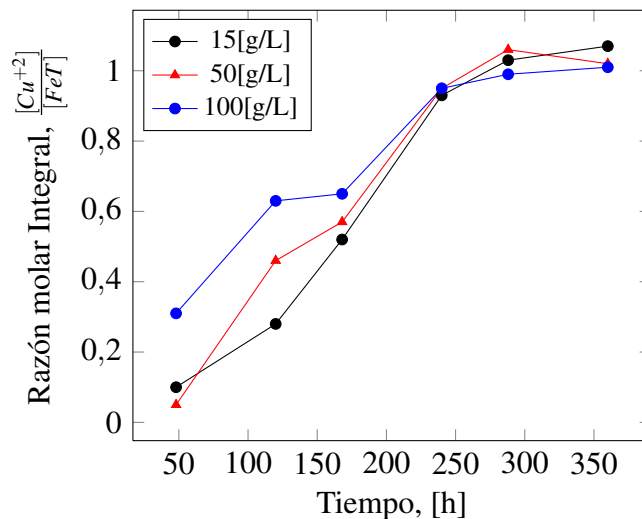


Figura 4.14: Razón molar integral  $\frac{[Cu^{+2}]}{[FeT]}$ , durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C

Por una parte, se aprecia en el gráfico de la razón molar integral (Figura (4.14)) que existe una liberación preferencial de hierro por sobre la del cobre durante las primeras horas de lixiviación, situación que se ve modificada al final de la lixiviación, en donde

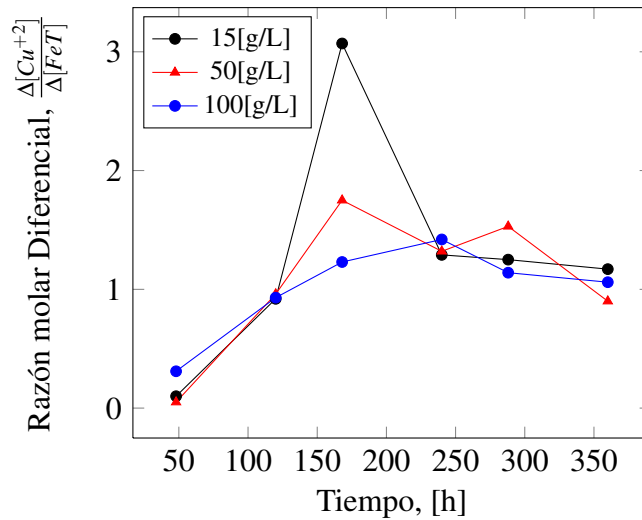


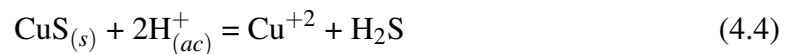
Figura 4.15: Razón molar diferencial  $\frac{\Delta[Cu^{+2}]}{\Delta[FeT]}$ , durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C

las concentraciones de cobre y hierro parecieran igualarse. Por otra parte la razón molar diferencial (Figura (4.15)) nos da una noción de estequiometría de la reacción entre cada instante de tiempo, y es posible apreciar que al inicio de la lixiviación, la liberación de hierro hacia la solución es mucho mayor que la del cobre, luego no es posible explicar dicho fenómeno solo con la reacción (1.1), pues en ese caso la razón molar cobre/Fierro debiera ser 1:1. Por lo tanto, el hierro adicional liberado a la solución podría ser aportado por la reacción (1.2). La formación inicial de un producto intermedio (CuS, en nuestro caso) sobre la superficie de la calcopirita explicaría que inicialmente exista más hierro que cobre en solución, y dado a que la cantidad de hierro en solución es mucho mayor que la de cobre, se cree que ambas reacciones actúan paralelamente, pero la reacción (1.2) tiene una mayor ponderación o importancia relativa a la reacción (1.1), debido posiblemente a una termodinámica más favorable. No obstante, como se aprecia en las figuras (4.9),(4.11),(4.12) y (4.13), tanto en el cobre como en el hierro (más claramente en el hierro) se puede distinguir que las curvas llegan a un *plateau*, esto se puede explicar ya que como lo han señalado algunos autores (Jordan et al., 2006; Nicol y Lázaro, 2003, 2006; Lázaro, 2001) la reacción (1.1) pierde protagonismo a medida que avanza la reacción, debido a que ésta llega



rápidamente al equilibrio. Además, la reacción (1.2) disminuye su velocidad debido a que la superficie de la calcopirita comienza a recubrirse con este producto intermedio (CuS), lo que explica el *plateau* en la curva del fierro.

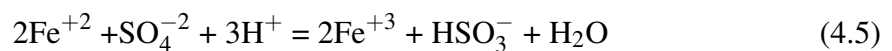
Por una parte, a medida que se avanza en la curva de la razón molar diferencial (figura (4.15)), es posible apreciar que dicha razón aumenta, esto significa que la cantidad de cobre en solución comienza a aumentar, lo que se puede atribuir al comienzo de la disolución no-oxidativa del producto intermedio formado sobre la superficie de la calcopirita. Dicha reacción se presenta a continuación:

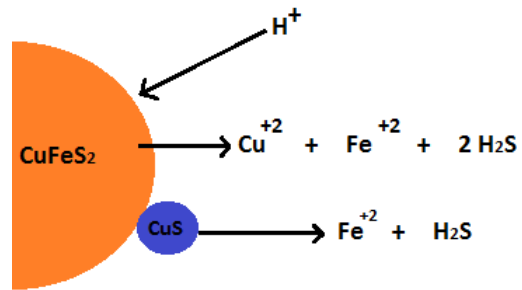


Por otra parte, una vez terminado el *plateau* en las curvas de cobre y fierro, comienza un rápida liberación de dichos iones hacia la solución, lo que coincide con la aparición de pequeñas trazas de ión férrico en la solución, lo que se puede ver reflejado con el inicio de una reacción oxidativa (reacción (4.2)).

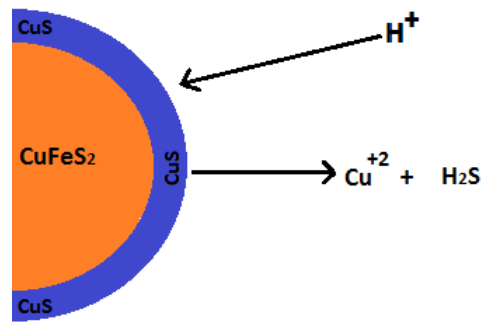
Por último, en el gráfico de razón molar diferencial se observa al final una disminución de dicha razón, lo que significa una disminución de la liberación de iones cúpricos hacia la solución, para terminar en una razón molar cercana a 1 (al igual que la razón molar integral, figura (4.14)). Esta situación se puede explicar con la disminución de la velocidad de la reacción (4.4), debido principalmente a la disminución de producto intermedio sobre la superficie de la calcopirita (debido a su disolución).

Pese a todas estas hipótesis, aún no es posible encontrar una explicación a la aparición de ión férrico en la solución. Según [Oyarzún y Vargas \(2007\)](#) la aparición de ión férrico en solución se puede explicar si se considera al ión sulfato como agente oxidante del ión ferroso, de acuerdo a la siguiente reacción:

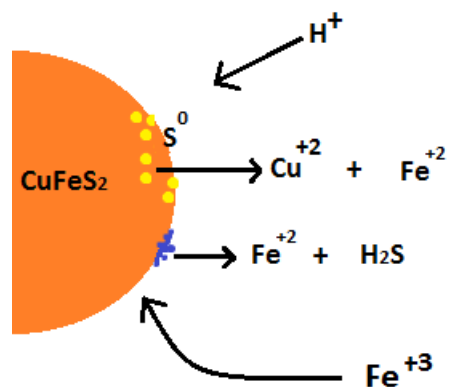




(a)



(b)



(c)

Figura 4.16: Esquema de la estequiometría propuesta para la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a  $70^\circ C$ .

El gráfico de la figura (4.17) muestra la evolución del potencial electroquímico de la solución, durante la lixiviación de calcopirita fina a 70°C y distintas concentraciones de ácido sulfúrico. Como se puede apreciar, la rápida caída en el potencial en las primeras etapas de lixiviación se debe principalmente a la liberación de iones ferroso, desde la calcopirita hacia la solución. Además es posible apreciar que la caída de potencial en el gráfico de la figura (4.17) es mucho más pronunciada, en comparación a la de la figura (4.5), esto debido a que en este caso (calcopirita fina) existe una liberación de iones ferroso considerablemente mayor a la encontrada en los experimentos con calcopirita gruesa. Por último, de este gráfico se desprende que el potencial evoluciona hacia un valor constante en torno a los 600 [mV] vs. EHE (a partir de las 240 horas de lixiviación).

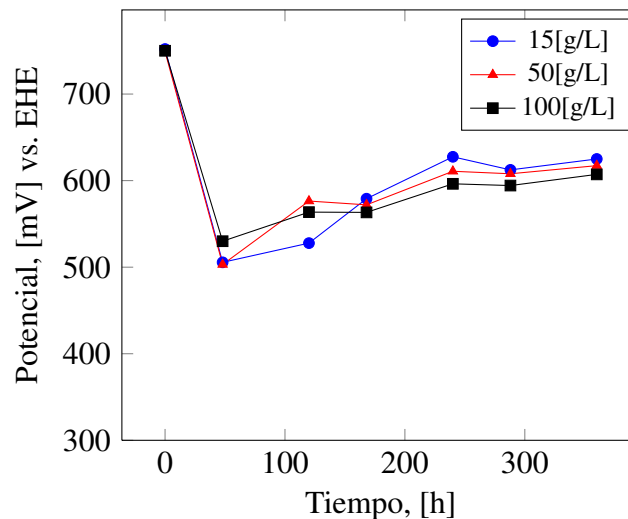


Figura 4.17: Evolución del Potencial Electroquímico de la solución durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico

### 4.2.2. Núcleo Sin Reaccionar

Al igual que en el caso anterior los datos experimentales obtenidos se analizaron mediante el modelo de Núcleo sin reaccionar con el fin de obtener información sobre el modelo cinético de lixiviación al que se ajustan los sistemas estudiados. Se utilizó la extracción de cobre como índice de conversión de la reacción de lixiviación. Los datos experimentales se analizaron a través de control por difusión en la ceniza y control por reacción química según la metodología descrita en el capítulo anterior.

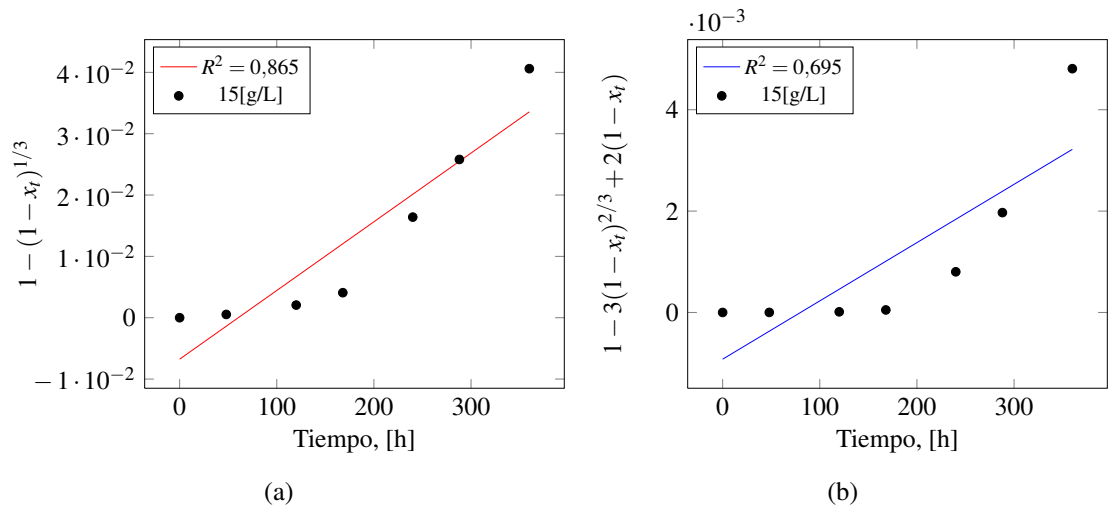


Figura 4.18: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 15 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,865$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,695$ .

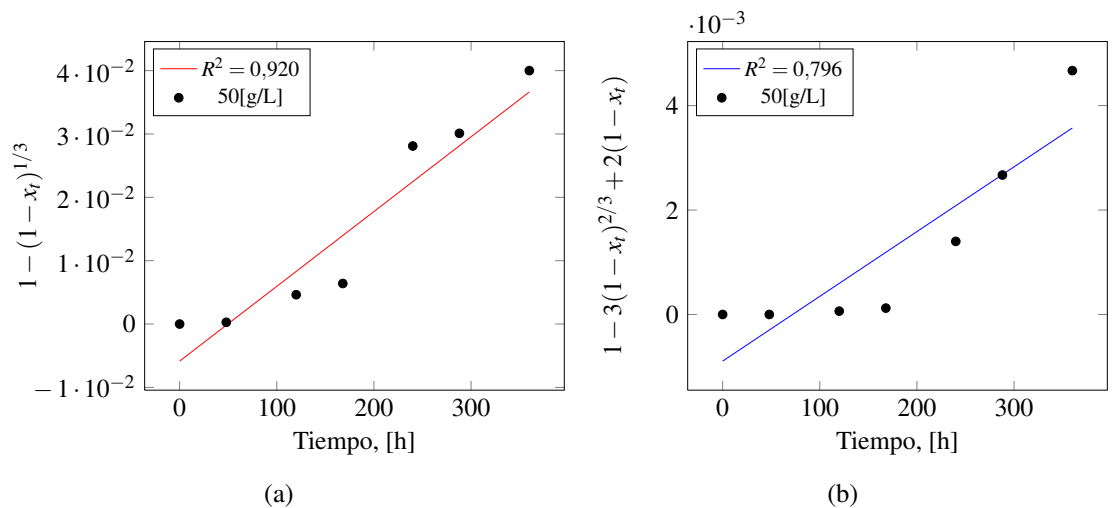


Figura 4.19: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 50 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,920$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,796$ .

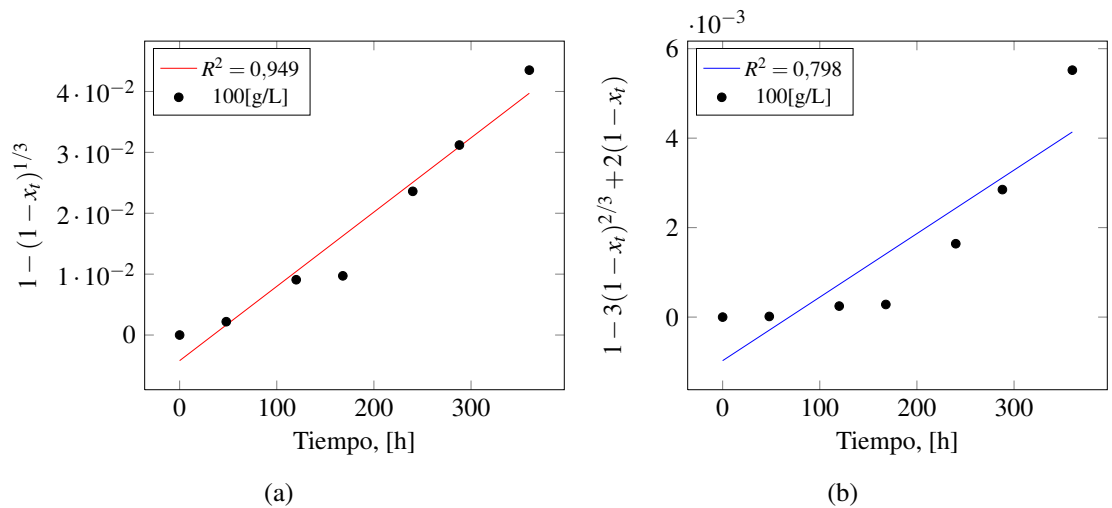


Figura 4.20: Modelo de núcleo sin reaccionar ajustado a la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 100 [g/L] de ácido sulfúrico. (a) Control Químico con  $R^2 = 0,949$  y (b) Control Difusional con  $R^2 = 0,798$ .

Al observar los gráficos de las figuras (4.18), (4.19) y (4.20) es posible apreciar que en ningún caso los datos se ajustan bien al modelo de Núcleo Sin Reaccionar, esto debido principalmente a la complejidad del fenómeno que subyace dicha lixiviación, pues en

éste modelo se considera que la superficie sin reaccionar de la partícula disminuye en el tiempo. Sin embargo, considerar la disolución de la especie intermedia formada sobre la superficie de la calcopirita, no se ajusta a las hipótesis del modelo. Por esta razón no es posible determinar la etapa controlante de la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C.

### 4.2.3. Análisis del mineral residual por DRX

En la Tabla (4.9) se resumen las especies detectadas en el mineral lixiviado bajo las distintas condiciones estudiadas, en donde las especies solo se presentan como "D"(detectado) y "ND"(no detectado), debido a que el análisis consistió sólo en la identificación de las especies y no en su cuantificación. Los difractogramas resultantes de la difracción para el mineral residual de cada condición experimental se encuentran en el Anexo B.

En los residuos sólidos de lixiviación realizados en este trabajo de tesis solo se encontró calcopirita asociada a ninguno de los candidatos mencionados anteriormente, con la excepción de en donde se observa la presencia de azufre elemental en pequeñas cantidades . Por una parte, esto justifica en alguna medida la estequiometría propuesta anteriormente, en donde todo el  $\text{CuS}$  formado en la superficie de la calcopirita es disuelto hacia la solución. Por otra parte las trazas de azufre encontradas sobre la superficie de la calcopirita se condicen con la reacción oxidativa al final de la lixiviación.

Dado que todas las pruebas se realizaron en duplicado, la tabla (4.9) incluye estos resultados.

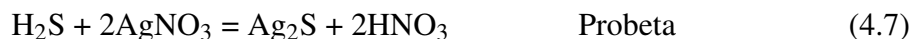
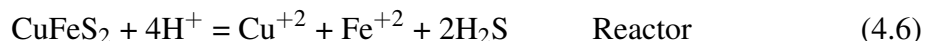
Tabla 4.9: Resumen del análisis de Difracción de Rayos-X de los residuos de lixiviación de calcopirita fina bajo atmósfera inerte a  $70^{\circ}\text{C}$ .

| $\text{H}_2\text{SO}_4$ [g/L] | $\text{CuFeS}_2$ | poli-sulfuro | azufre elemental | $\text{CuS}_n$ |
|-------------------------------|------------------|--------------|------------------|----------------|
| 15-1                          | D                | ND           | ND               | ND             |
| 15-2                          | D                | ND           | ND               | ND             |
| 50-1                          | D                | ND           | D                | ND             |
| 50-2                          | D                | ND           | D                | ND             |
| 100-1                         | D                | ND           | D                | ND             |
| 100-2                         | D                | ND           | ND               | ND             |

### 4.3. Determinación indirecta de la formación de H<sub>2</sub>S

- **Objetivo:** Establecer una metodología experimental que sirva para determinar la formación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita a 70°C y que pueda cuantificar en alguna medida su formación de tal manera de entregar una primera aproximación de dicho valor.

Como se detalló en el capítulo 3, para estas pruebas se utilizó calcopirita fina por ser más reactiva. Las pruebas consistieron básicamente en hacer pasar el sulfuro de hidrógeno (en estado gaseoso) formado durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina ( $d_{50} = 11,03 \text{ } [\mu\text{m}]$ ) a través de una conexión entre el reactor de lixiviación (inserto en un shaker a 70°C ) y una probeta con 100 [ml] de una solución ácida de nitrato de plata, lo que haría precipitar a la plata disuelta en la probeta como sulfuro de plata e incrementar la acidez de la solución debido a la formación de ácido nítrico. Las reacciones involucradas en dicha prueba:



La formación de H<sub>2</sub>S durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita se puede apreciar en el gráfico de la figura (4.21).

La cantidad de sulfuro de hidrógeno representado en el gráfico de la figura (4.21) corresponde en realidad a la cantidad de gas que reaccionó con la solución acidulada de nitrato de plata y medido indirectamente por la cantidad de ácido nítrico formado dentro de la probeta y de acuerdo a la estequiometría de la reacción (4.7).



De toda el sulfuro de hidrógeno formado durante la reacción de lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita (reacción (4.6) se cree que una parte de él queda en la solución, debido a la alta solubilidad de este compuesto en el ácido, y la otra parte sale de la solución en forma de gas. Sin embargo del  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  no todo reacciona con la plata disuelta en la probeta, es por esta razón que el montaje implementado en la experiencia sirve más como una manera de confirmar la formación de sulfuro de hidrógeno durante la reacción de lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita, que de cuantificar su presencia. A continuación se presentan algunas equivalencias de lo planteado anteriormente.

$$\text{H}_2\text{S}_{\text{total}} = \text{H}_2\text{S}_{(ac)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \quad (4.8)$$

$$\text{H}_2\text{S}_{(g)} = y \cdot \text{H}_2\text{S}_{(g)} + (1 - y) \cdot \text{H}_2\text{S}_{(g)} \quad (4.9)$$

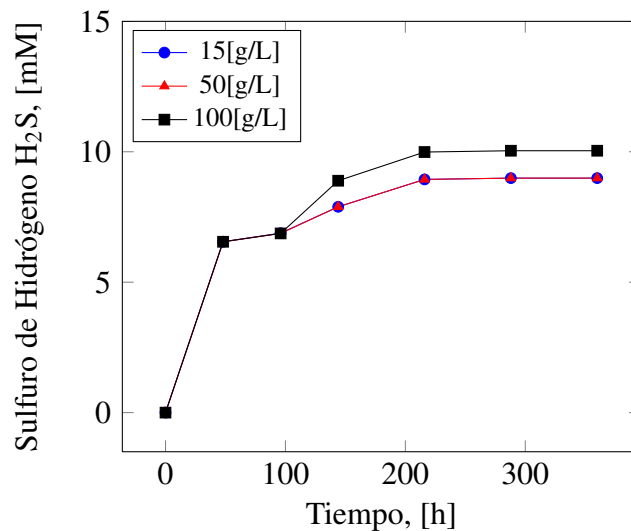


Figura 4.21: Formación de sulfuro de hidrógeno durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C, y distintas concentraciones de ácido sulfúrico

Oyarzún y Vargas (2007) realizó un experimento similar en donde un reactor de similares características al del reactor de lixiviación, para atrapar el gas y dentro de éste una solución de cloruro de estaño ( $\text{SnCl}_2$ ) acidulada con ácido clorhídrico. En este trabajo de tesis se optó por utilizar una solución de nitrato de plata acidulada con ácido nítrico, debido principalmente a la estabilidad de ambos compuestos, pues el cloruro de estaño reacciona con el agua y el oxígeno formando un precipitado de hidróxido de estaño y el ácido clorhídrico es demasiado volátil. El único cuidado que hay que tener con la solución de nitrato de plata es evitar su exposición con la luz, cosa que se evitó recubriendo las probetas de precipitación con papel alusa. Además, se cambió el reactor de precipitación por una probeta, con el fin de asegurar que la burbuja de  $\text{H}_2\text{S}$  que llegara ahí tuviese el espacio suficiente para reaccionar con la plata disuelta.

A continuación se presentan dos tablas comparativas entre los resultados obtenidos en este trabajo de tesis y los obtenidos por Oyarzún y Vargas (2007).

Tabla 4.10: Análisis de los resultados, cuantificación indirecta de  $\text{H}_2\text{S}$  formados durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita bajo atmósfera inerte a  $70^\circ\text{C}$ .

| Experiencias                                | $\text{Cu}^{+2}_{\text{inicial}}$ | $\text{Cu}^{+2}_{\text{final}}$ | $\Delta[\text{HNO}_3]$ | $\text{H}_2\text{S}_{\text{calculado}}$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|---|
| Reactor (15 [g/L] $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | 0 g/L                             | 0,635 g/L                       | —                      | 0,68 g/L                                |
| Probeta                                     | —                                 | —                               | +0,018 M               | 0,3 g/L                                 |

Tabla 4.11: Análisis de los resultados, cuantificación indirecta de  $\text{H}_2\text{S}$  formados durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita bajo atmósfera inerte a  $70^\circ\text{C}$ . Extraído de Oyarzún y Vargas (2007).

| Experiencias                                  | $\text{Cu}^{+2}_{\text{inicial}}$ | $\text{Cu}^{+2}_{\text{final}}$ | $\Delta[\text{HCl}]$ | $\text{H}_2\text{S}_{\text{calculado}}$ |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------|---|
| Reactor 1 (15 [g/L] $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) | 0 g/L                             | 0,89 g/L                        | —                    | 1,36 g/L                                |
| Reactor 2                                     | —                                 | —                               | +0,04 g/L            | 0,68 g/L                                |

En ambos casos el  $\text{H}_2\text{S}$  calculado en el reactor de lixiviación es mayor al calculado en la probeta (o reactor de precipitación), lo que sugiere la existencia de un equilibrio entre las fases líquida y gaseosa del sulfuro de hidrógeno.

Por último, pero no menos importante, es un hecho que no deja de llamar la atención, pues durante la realización de estas últimas pruebas, los reactores de lixiviación solo fueron analizados al inicio y al final de dichas experiencia para cobre, fierro total y potencial electroquímico de la solución, sin llevar el seguimiento a su cinética, como se había estado haciendo en las pruebas anteriores. El resultado de los análisis químicos de las soluciones finales de lixiviación muestran un aumento significativo en las recuperaciones de cobre en estas últimas pruebas, lo que puede estar significando dos cosas: por una parte, la remoción de sulfuro de hidrógeno desde el reactor de lixiviación puede estar desplazando el equilibrio hacia la formación de los productos (principio de Le Chatelier), en este caso, mayor liberación de cobre. Por otra parte, la conexión de vidrio en el reactor de lixiviación pudo no quedar muy bien sellada permitiendo el ingreso de oxígeno al sistema, lo que se vio reflejado en mayor disolución de calcopirita, sin embargo, esta última hipótesis es menos probable pues la metodología de sellado fue muy rigurosa, verificando siempre mediante burbujeo de espumas detergentes posibles infiltraciones, además el aumento en las recuperaciones se observó en todas las pruebas (6 ensayos) lo que disminuye la posibilidad de ser un descuido.

Tabla 4.12: Porcentajes de recuperación de cobre para distintas concentraciones de ácido sulfúrico en las soluciones de lixiviación en los experimentos de cuantificación indirecta de  $H_2S$ .

| $H_2SO_4$ [g/L] | $t_{lix}$ [días] | % Recuperación |
|-----------------|------------------|----------------|
| 15              | 15               | 18,5           |
| 50              | 15               | 38,5           |
| 100             | 15               | 40,4           |

## 4.4. Análisis Termodinámico

Pese a que bajo condiciones no-oxidativas de lixiviación (atmósfera inerte y 70°C ) la calcopirita presenta liberación tanto de iones cúpricos como ferrosos hacia la solución, además de la formación de ácido sulfídrico y no presentar evidencia de CuS ni Cu<sub>2</sub>S sobre la superficie de los residuos de lixiviación, la termodinámica que gobierna la reacción no-oxidativa (reacción (1.1)) es muy desfavorable, principalmente por los valores registrados en la literatura de su constante de equilibrio y de la energía libre estándar de reacción.

A continuación se presentan algunos cálculos termodinámicos que tratan de corroborar los valores de constantes encontradas en la literatura y presentar algunos escenarios más favorables en donde se pueda justificar la ocurrencia de la lixiviación no-oxidativa de calcopirita a 70°C .

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(Q) \quad (4.10)$$

En equilibrio  $\Delta G = 0$

$$\Delta G_{298}^0 = -RT \cdot \ln\left(K_{eq}^{(298)}\right) \quad (4.11)$$

Pero según lo calculado en el capítulo 1 se tenía que  $\Delta G_{298}^0 = -110,13$  [kJ mol<sup>-1</sup>]. Luego, ocupando  $R = 8,314 \cdot 10^{-3}$  [kJ mol<sup>-1</sup> °K<sup>-1</sup>] y  $T = 298$  °K obtenemos que:

$$K_{eq}^{(298)} \approx 4,96 \cdot 10^{-20}$$

Este valor es similar al encontrado en la literatura ([Lázaro, 2001](#)) y que se encuentra en la tabla (1.3).

Para calcular el valor de la constante de equilibrio a 70°C ocupamos la ecuación de Van't

Hoff

$$\ln(K_{T_2}) - \ln(K_{T_1}) = \frac{\Delta H_r^0}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4.12)$$

para calcular  $\Delta H_r^0$  ocupamos los datos de la siguiente tabla<sup>3</sup> :

Tabla 4.13: Entalpia estandar de formación para diferentes especies.

| Especie                           | CuFeS <sub>2</sub> | Cu <sup>+2</sup> | Fe <sup>+2</sup> | H <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> S |
|-----------------------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| $\Delta H^0$ kJ mol <sup>-1</sup> | -176,33            | 64,77            | -89,10           | 0              | -39,70           |

de donde se obtiene que  $\Delta H_r^0 = 72,6$  [kJ mol<sup>-1</sup>]. Luego, reemplazando los datos en la ecuación (4.12) se puede calcular  $K_{eq}^{(343)}$  (i.e a 70°).

$$K_{eq}^{(343)} \approx 2,32 \cdot 10^{-18}$$

valor que también es similar al calculado por [Lázaro \(2001\)](#) el que corresponde a  $6,5 \cdot 10^{-18}$ .

calculado este valor llegamos a la siguiente situación:

$$\Delta G_{70^\circ C} = \Delta G_{70^\circ C}^0 + RT \cdot \ln(Q) \quad (4.13)$$

$$\Delta G_{70^\circ C} = -RT \cdot \ln(K_{eq}^{70^\circ C}) + RT \cdot \ln(Q) \quad (4.14)$$

$$\Delta G_{70^\circ C} = RT \cdot \ln\left(\frac{Q}{K_{eq}^{70^\circ C}}\right) \quad (4.15)$$

<sup>3</sup>Todos los datos fueron extraídos de [Burkin \(2001\)](#) excepto la entalpia estandar de formación de la calcopirita, dato que se obtuvo de [Pemsler \(1975\)](#).

De la ecuación (4.15) se desprende que la única manera de que el  $\Delta G_{70^\circ C}$  tome valores negativos es considerar  $Q < K_{eq}^{70^\circ C}$  y ya sabemos que según la ecuación de lixiviación no-oxidativa de calcopirita (ecuación (1.1)) Q toma la siguiente expresión:

$$Q = \frac{[Cu^{+2}][Fe^{+2}][H_2S]^2}{[H^+]^4} \quad (4.16)$$

Para algunos autores (Nicol y Lázaro, 2003) y en particular en este trabajo de tesis, se cree que existen condiciones como para lograr la ocurrencia de la reacción no-oxidativa de calcopirita, especialmente cuando se consideran pequeñas cantidades de iones disueltos a la solución, como es en el caso de la lixiviación de calcopirita de alta granulometría y/o algunos experimentos electroquímicos y a altas temperaturas. Dicha reacción tiende a ocurrir en etapas tempranas de lixiviación y a bajos potenciales electroquímicos (600-650 [mV] vs. EHE) y se puede dar en la industria en situaciones donde la presencia de oxígeno es escasa o inexistente, como lo son los interiores de pilas de lixiviación.

# Capítulo 5

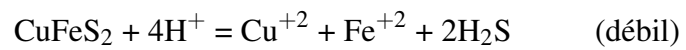
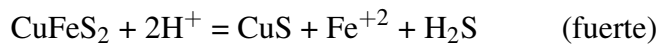
## Conclusiones

El conjunto de resultados obtenidos en este trabajo de título permite concluir que:

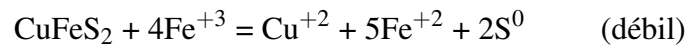
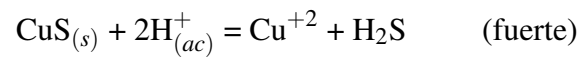
- La velocidad de lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita a 70°C aumenta con la disminución del tamaño de partícula de mineral.
- En el caso de la calcopirita gruesa (tamaño promedio de 186,09 [ $\mu\text{m}$ ] ), la cinética de lixiviación se pudo describir mediante el modelo de núcleo sin reaccionar y se encuentra controlada por difusión en la ceniza. Sin embargo, no existe una relación directa entre la velocidad de lixiviación y el aumento de la concentración de  $\text{H}^+$ , lo que indica que el proceso está controlado por la difusión de iones  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ .
- Para el caso de la calcopirita fina (tamaño promedio de 11,03 [ $\mu\text{m}$ ] ), la cinética de lixiviación no se ajustó al modelo simple de núcleo sin reaccionar. Además, existe una relación directa entre la velocidad de lixiviación y el aumento de la concentración de  $\text{H}^+$ .
- Se logró implementar una metodología experimental que permitió comprobar la formación de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) durante la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C.

- Se propuso un modelo estequiométrico de dos etapas para la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita fina a 70°C.

- **Primera Etapa:**



- **Segunda Etapa:**





## Referencias

- Ballester, A. y Córdoba, E. (2005). Hidrometalurgia de la Calcopirita. En: HYDRO-COPPER: Innovations in the Hydrometallurgical processing of sulphides. Santiago, Chile. pp. 19–41.
- Brent Hiskey, J. and Milton E. Wadsworth, (1975). Galvanic Conversion of Chalcopirite. *Metallurgical Transactions B*, 6B, 183–190.
- Brurkin, A. R. Chemical Hydrometallurgy: Theory and Principles. London. *Imperial College Press*, 2001.
- Córdoba, E.M. et al., (2008). Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93, 81–87.
- Córdoba, E.M. et al., (2008). Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 93, 88–96.
- Dutrizac, J.E. et al., (1969). The kinetics of dissolution of synthetic chalcopirite in aqueous acid ferric sulfate solutions. *Metall. Trans*, 245, 955–959.
- Dutrizac, J.E. et al., (1978). The kinetics of dissolution of chalcopirite in ferric ion media. *Metall. Trans B*, 9B, 431–439.
- Dutrizac, J.E. (1989). Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopirite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 28, No. 4, pp. 337–344.
- Ferreira, R.C.H and Burkin, A.R. (1975). Acid leaching of Chalcopirite. In: Bulkies, A.R. (Ed.), Leaching and Reduction in Hydrometallurgy. Inst. Min. Met., Londres. pp. 54–56.
- GAUTIER Hill, Verónica Lucía. Estudio de las interacciones microorganismo-mineral en la biolixiviación de la calcopirita con *Sulfolobus metallicus*. Tesis (para optar al Grado de Doctor en Ciencias de la ingeniería mención Química). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, (2009).
- GONZALEZ Aravena, Arely Carolina. Influencia de la acción química del oxígeno en la lixiviación química y biológica de calcopirita a 70°C. Memoria (para optar al título

- de Ingeniero Civil Químico e Ingeniero Civil en Biotecnología). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, (2010).
- Hiroyoshi, N. et al., (1997). A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, *47*, 37–45.
- Hiroyoshi, N. et al., (2001). Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy*, *60*, 185–197.
- Hiroyoshi, N. et al., (2004). Synergistic effect of cupric and ferrous ion son active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, *74*, 103–116.
- Jordan, H. et al., (2006). Electrochemical study of the catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite at 70° C. *Hydrometallurgy*, *83*, 55–62.
- Jordan, H. and Vargas, T., (2010). Modeling the Kinetics of Anodic Dissolution of Chalcopyrite based on Electrochemical Measurements Conducted on Chalcopyrite Particle Electrodes. In:27th ECS Meeting: Electrochemistry in Mineral and Metal Processing 8. Vancouver, Canadá. pp-201.
- Kimball, Bryn E., Rimstidt, J. Donald and Brantley, Susan L. (2010). Chalcopyrite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry*, *25*, pp.972–983.
- Klauber, C. (2008). A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing*, *86*, pp.1–17.
- LÁZARO Báez, María Isabel. Electrochemistry of the leaching of chalcopyrite. Tesis para optar al grado de Doctor of Philosophy. Western, Australia. Murdoch University. (2001)
- LEVENSPIEL, Octave. Ingeniería de las reacciones químicas. Mexico. Ed. Repla S.A, 2000. Segunda Edición.
- Muñoz, J. et al., (1995). Effect of thermophilic microorganisms on the electrochemical behavior of chalcopyrite. In:Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium. Viña del Mar, Chile, Volume 1, pp.67-76.

- Nicol, M. and Scott, P. (1979). The Kinetics and mechanism of non-oxidative dissolution of some iron sulphides in aqueous acidic solutions. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, MAY 1979, 298–305.
- Nicol, M. and Lázaro I., (2002). The role of  $E_H$  measurements in the interpretation of kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 63, 15–22.
- Nicol, M. and Lázaro I., (2003). The role of non-oxidative processes in the leaching of chalcopyrite. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Book 1, pp.383-394.
- Nicol, M. and Lázaro I., (2006). A rotating ring-disk study of the initial stage of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, 425–431.
- Nicol, M. et al., (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 3: Mechanisms. *Hydrometallurgy*, 103, 86–95.
- Oyarzún, P., Vargas T. (2007). Estudio de la transformación de la calcopirita durante su disolución en ácido sulfúrico a 70°C. Informe de Avance de Tesis. Universidad de Chile, Santiago, Chile.
- Pemslar, J. Paul and Warner C. (1975). Thermodynamic Investigations on Chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 6B, June.
- Peters, E., (1976). Direct Leaching of sulphides: Chemistry and applications. *Metallurgical Transactions B*, 7, 505–517.
- Rivadeneira, J., (2006). Introduction. Mining innovation in Latin America Report. Publication via on-line.(<http://www.mininginnovation.cl/content.htm>). Santiago, Chile, pp.6-7.
- Third, K. A. et al., (2000). The role of iron-oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching. *Hydrometallurgy*, 57, 225–233.
- Vilcáez, J., Yamada, R., Inoue, C. (2009). Effect of pH reduction and ferric ion addition on the leaching of chalcopyrite at thermophilic temperatures. *Hydrometallurgy*, 96,

62–71.

- Viramontes-Gamboa G., Berny F. Rivera-Vasquez and David G. Dixon. (2007). The Active-Passive Behavior of Chalcopyrite: Comparative Study Between Electrochemical and Leaching Responses. *Journal of The Electrochemical Society*, **154** (6), C299–C311.
- YÉVENES Velásquez, Lilian de Lourdes. The Kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Tesis para optar al grado de Doctor of Philosophy. Western, Australia. Murdoch University. (2009)
- Yévenes, L.V. et al., (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 1: The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, *103*, 108–113.
- Yévenes, L.V. et al., (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, *103*, 80–85.
- Y.L. Mikhlin, Y. V. Tomashevich, I.P. Asanov, A.O. Okotrub, V.A. Varnek y D.V. Vyalikh. (2004). Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite reacted in acidic solutions. *Applied Surface Science*, *225*, 395–409.

# **Anexos**

## Anexo A: Nomenclatura

$E_h$  : Potencial electroquímico [mV]

$\Delta G^o$  : Energía libre estándar de formación [kJ mol<sup>-1</sup>]

$\Delta G_{rxn}$  : Energía libre estándar de reacción [kJ]

$\Delta H$  : Variación de la entalpía [kJ]

$\Delta S$  : Variación de la entropía [J K<sup>-1</sup>]

$K_{eq}$  : Constante de equilibrio [-]

[Cu<sup>+2</sup>] : concentración de ion cúprico [mg/L]

[Fe<sub>tot</sub>] : concentración de fierro total [mg/L]

[Fe<sup>+2</sup>] : concentración de ion ferroso [mg/L]

[Fe<sup>+3</sup>] : concentración de ion férrico [mg/L]

R : constante universal de los gases [J/mol K]

F : constante de Faraday [F]

T : temperatura [K]

$\tau$  : tiempo de conversión total del sólido [días]

$x_t$  : conversión de cobre en el tiempo t [-]

R : radio inicial de la partícula [cm]

$\rho_B$  : densidad de la partícula [mg/cm<sup>3</sup>]

b : coeficiente estequiométrico de la fase sólida [-]

$C_{Ag}$  : concentración del reactivo en la fase líquida [mg/L]

$D_e$  : coeficiente de difusión efectivo

$k_s$  : coeficiente cinético de reacción [ $L/cm^2$  días]

$R^2$  : coeficiente de correlación [-]

$H_2S_{(ac)}$ : sulfuro de hidrógeno acuoso [mg/L]

$y$ : grado de reacción del  $H_2S$  con plata,  $y \in [0,1]$

## Anexo B: Difractogramas residuos lixiviación

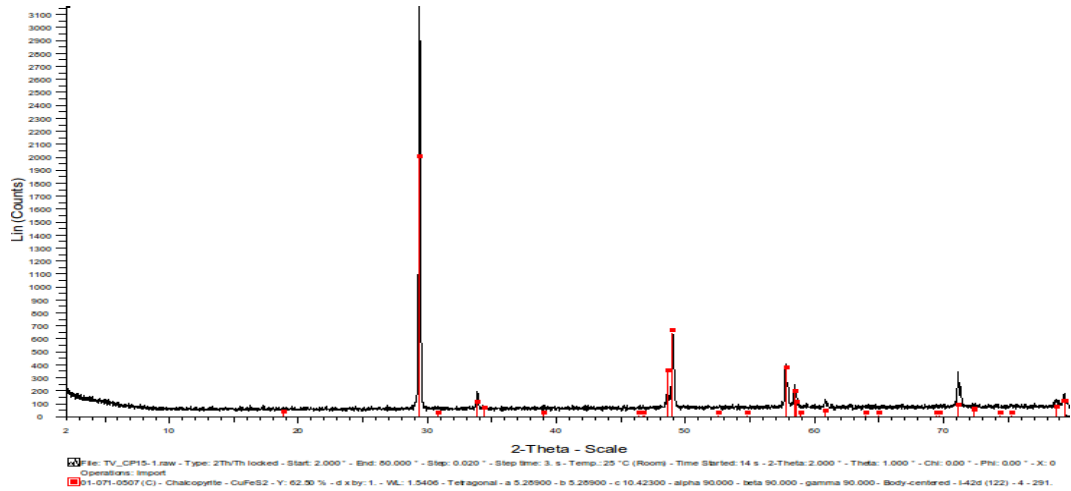


Figura 5.1: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 15 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

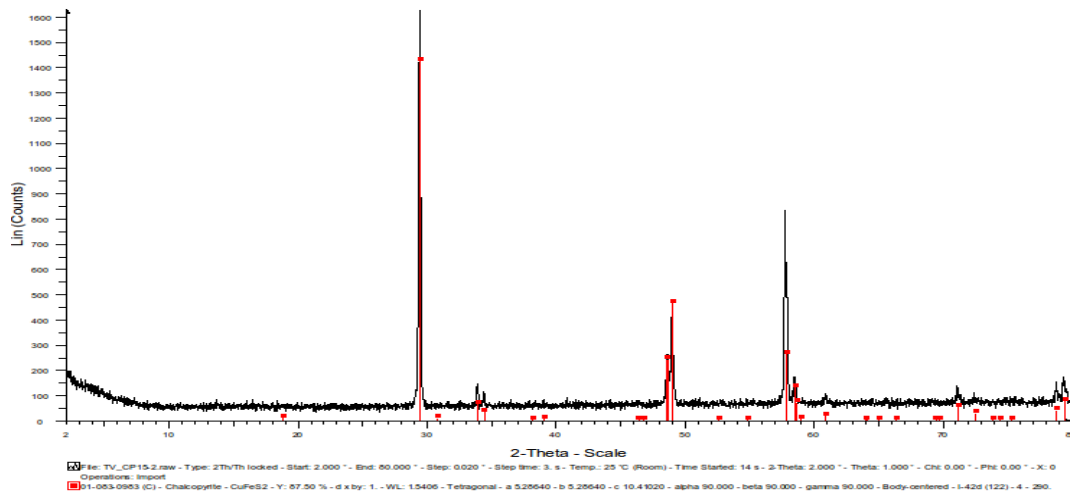


Figura 5.2: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 15 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.



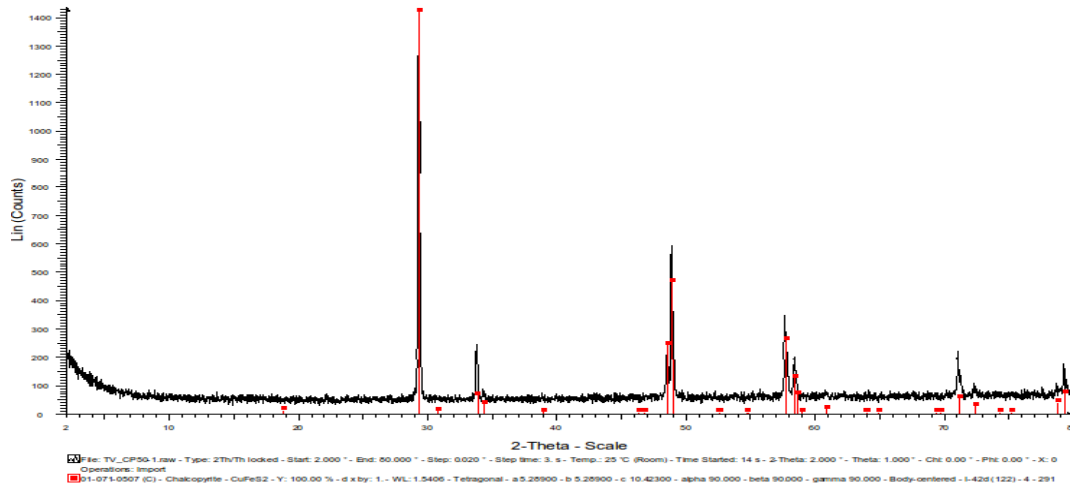


Figura 5.3: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 50 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

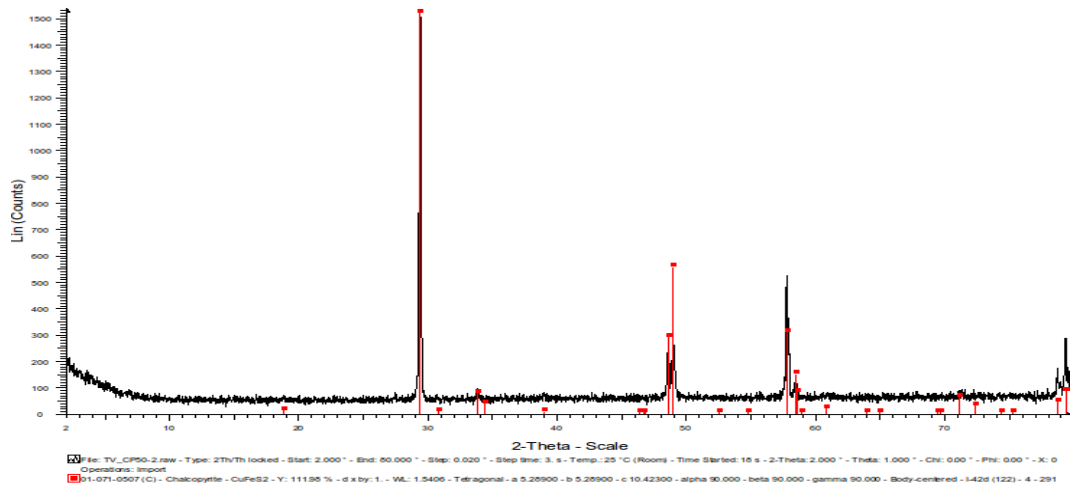


Figura 5.4: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 50 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.

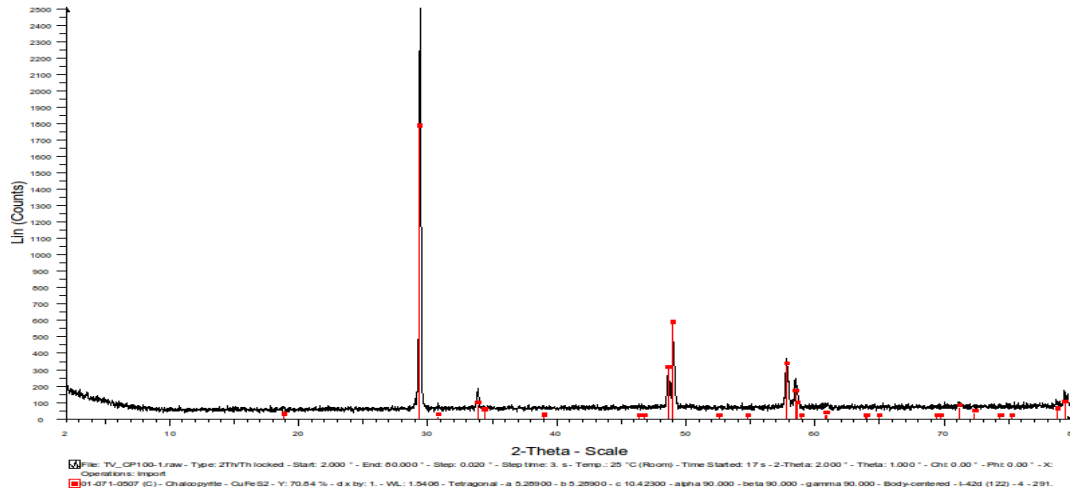


Figura 5.5: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 100 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

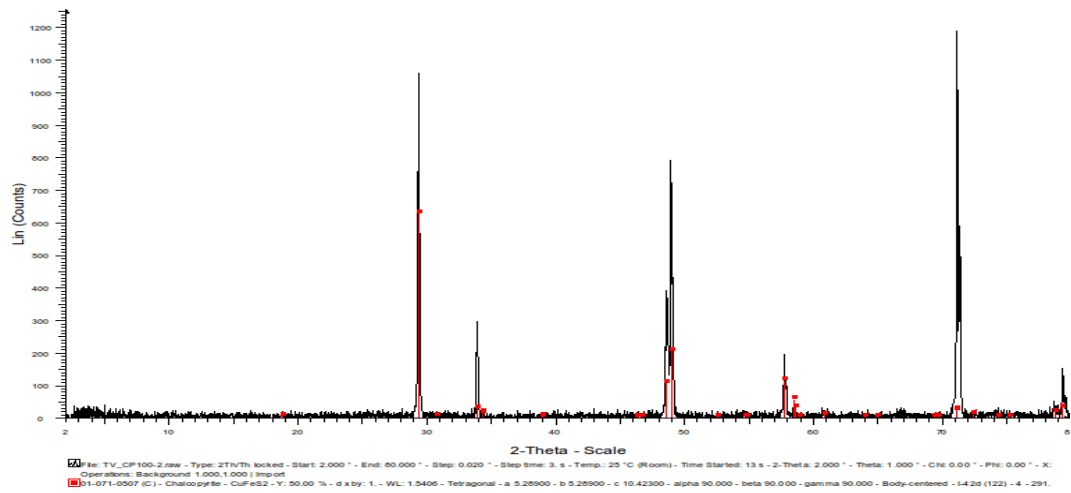


Figura 5.6: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita gruesa, solución 100 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.

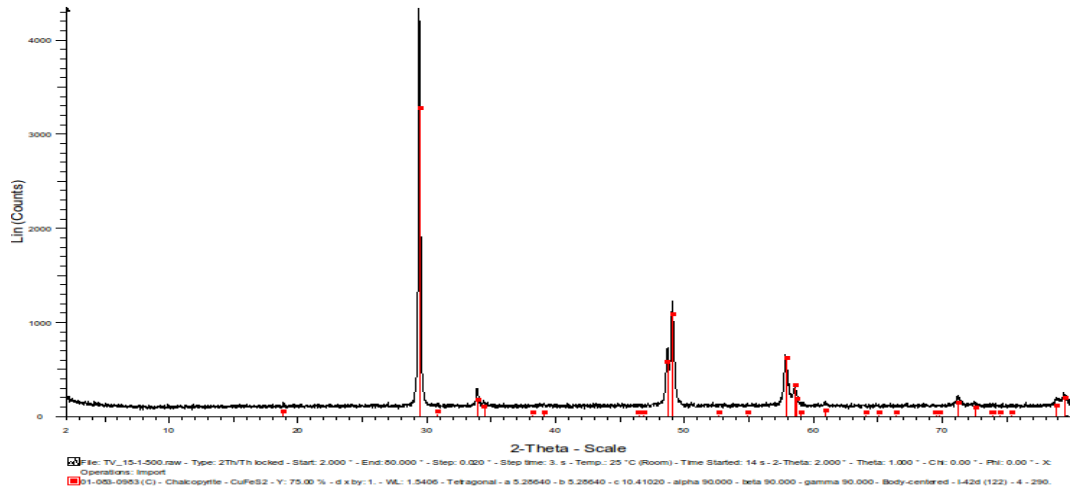


Figura 5.7: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 15 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

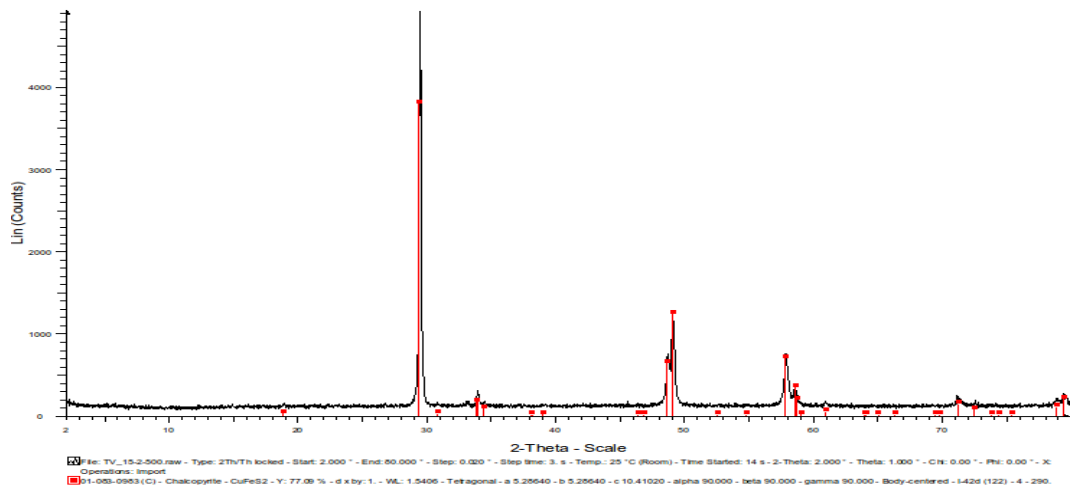


Figura 5.8: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 15 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.

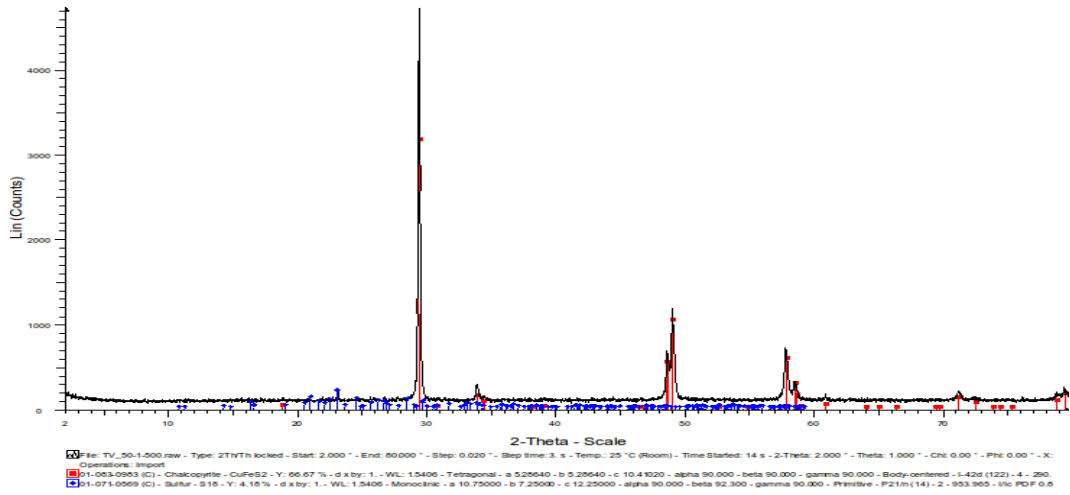


Figura 5.9: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 50 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

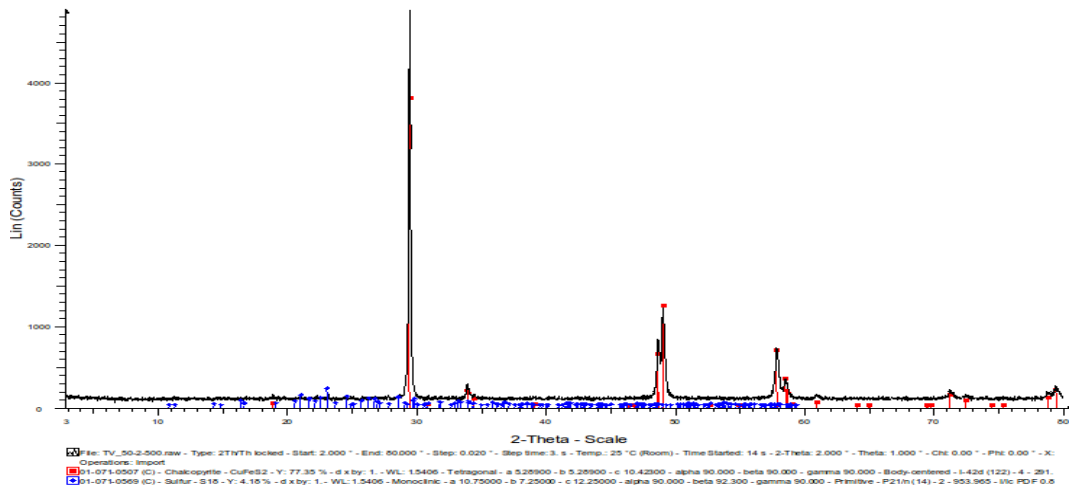


Figura 5.10: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 50 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.

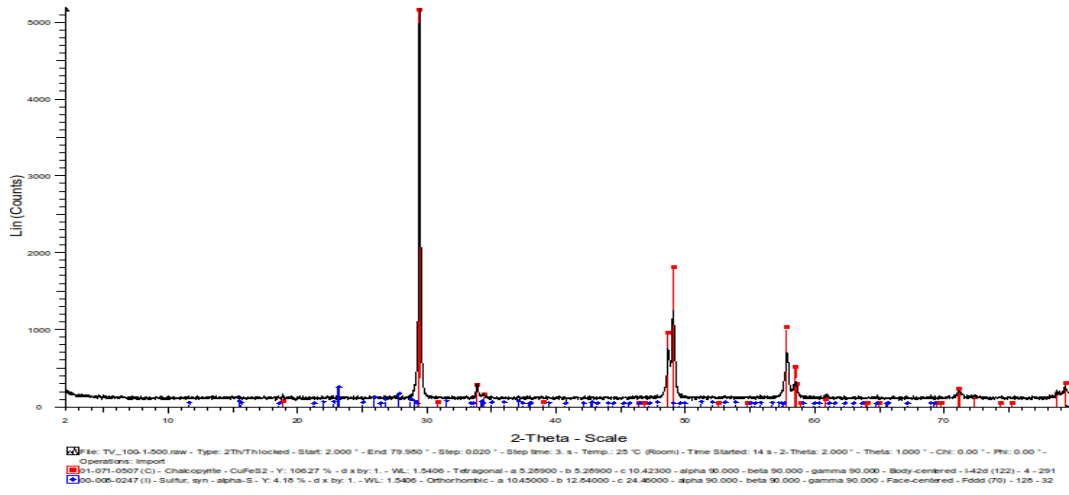


Figura 5.11: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 100 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 1.

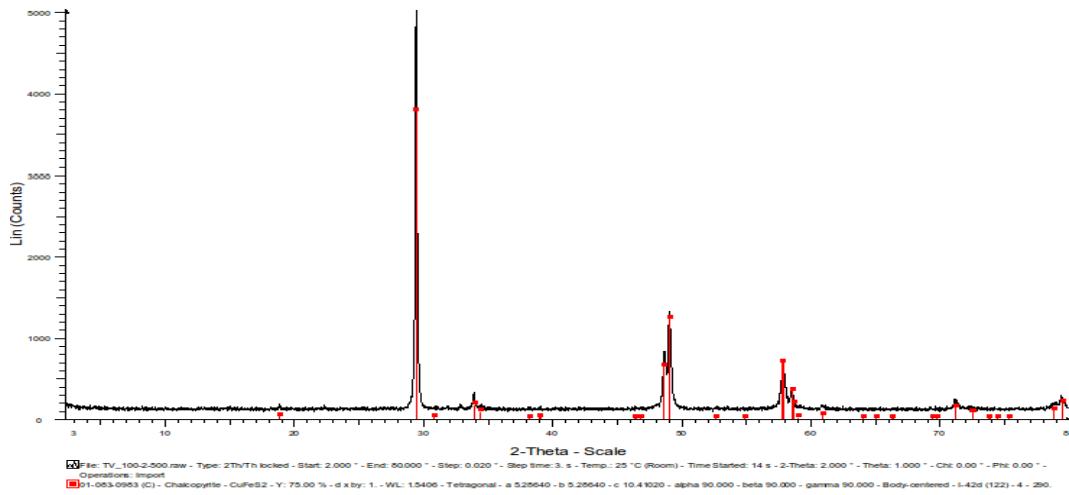


Figura 5.12: Difractograma residuo de lixiviación calcopirita fina, solución 100 [g/L] de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muestra 2.