

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCION**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**Profesor(es) Patrocinante(s):**

Prof. Eugenia Araneda H.

Prof. Fernando Parada L.

# **Estudio exploratorio de la lixiviación de sulfuros de cobre en medio cloruro**

**Gustavo Adolfo Castillo Sandoval**

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

**Noviembre 2023**

## AGRADECIMIENTOS

A lo largo de esta travesía universitaria, he tenido el honor de recibir el apoyo y la ayuda de numerosas personas, para las cuales me dirijo en especial gratitud a ustedes con un corazón repleto de emociones y sentimientos genuinos al finalizar este importante proyecto que culmina con mi memoria de título. Y es que, sin el apoyo, aliento y buenos deseos de cada uno de ustedes, este logro hubiera sido imposible de alcanzar.

En primer lugar, agradezco profundamente a mis profesores guías: Eugenia Araneda, Fernando Parada y Eduardo Balladares, por su orientación experta, paciencia inagotable y valiosas sugerencias a lo largo de todo el proceso de pregrado. Su dedicación a mi crecimiento académico ha sido invaluable y su incansable apoyo no sólo enriquecieron este trabajo, sino que también dejaron una huella indeleble en mi crecimiento personal.

A mi madre María, mami Blanca y tata Juan, y mis hermanos Solange y Gonzalo, les debo un profundo agradecimiento. Sus palabras de aliento, su confianza en mí y su amor incondicional me inspiraron a superar obstáculos y a esforzarme por alcanzar mis metas.

A mis queridos amigos y compañeros de estudio: Javier González, Ana María Arellano, Felipe Macaya, Carola Rodríguez y Diego Salazar, gracias por estar a mi lado durante estos años, los momentos de estrés y las risas compartidas. Sus ánimos y compañerismo hicieron que este viaje fuera mucho más llevadero y memorable. También agradecer a mi grupo de compañeros y personal de laboratorio por su colaboración y disposición en el desarrollo de las pruebas y análisis experimentales, divertidos momentos de trabajo y ocio, chistes, gratas tardes de almuerzos y por las discusiones constructivas que enriquecieron mi enfoque de investigación.

Además, agradezco a la Universidad de Concepción, en especial al Departamento de Ingeniería Metalúrgica por inculcarme su sabiduría, los recursos y facilidades que fueron esenciales para llevar a cabo mi formación como profesional.

Por último, agradezco a la vida misma por las oportunidades, desafíos y experiencias que me ha brindado a lo largo de este recorrido académico. Cada paso, cada lección aprendida y cada logro alcanzado han contribuido a mi crecimiento y madurez personal.

Hoy cierro un capítulo, pero no sin reconocer que este logro es un reflejo de las contribuciones de muchas manos y corazones. Este trabajo no solo es mío, sino también de todos aquellos que de alguna manera dejaron su huella en él. Por ello, estoy profundamente agradecido.

Gustavo Castillo Sandoval.

*A mi amada familia, cuyo amor y apoyo incondicional han sido mi fortaleza, y a mis queridos amigos, que han iluminado mi camino con su amistad y aliento. Su creencia en mí ha sido mi inspiración y motivación para alcanzar esta significativa meta. Gracias infinitas.*

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el mecanismo de la lixiviación agitada de un concentrado sulfurado de cobre bajo condiciones cloruradas y a presión atmosférica. Se investigó experimentalmente el efecto de variables relevantes en la cinética de extracción de cobre, entre estas, la concentración de NaCl en cantidades fijas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la temperatura de operación, el tamaño de partícula y la adición de iones Fe<sup>3+</sup> como oxidante. También fue examinado el potencial redox, medido referido al electrodo de Ag/AgCl y el pH a todo momento.

Los resultados resaltaron la influencia significativa de la concentración de NaCl en la disolución del cobre. Este efecto positivo fue reflejado en la cinética de disolución del cobre, atribuido a la formación de complejos cloro-metálicos. La extracción de cobre sigue un modelo de Arrhenius con la temperatura, encontrándose que la extracción de cobre asciende al aumentar la temperatura. Se destacó que a 50°C se obtuvieron disoluciones por encima del 75%, más del doble de extracción a temperatura ambiente, bajo las mismas condiciones operacionales en sólo 30 horas de lixiviación. El tamaño de partícula más fino incrementó la extracción del cobre, debido a una mayor superficie de contacto entre el mineral y la solución lixivante. Adiciones de férrico al sistema mejoraron la cinética sólo a bajas concentraciones (menores a 3.5 g/L). A altas concentraciones (sobre 7.0 g/L) se produjo un incremento en el potencial redox de la solución por encima de los 570 mV vs Ag/AgCl, lo cual afectó negativamente la cinética de disolución del cobre.

Durante las experiencias, se observó que el ORP aumentó con respecto a la concentración de NaCl, definiendo un rango activo de 340 a 437 mV vs Ag/AgCl. Al variar las temperaturas, el ORP se estableció en un rango crítico de 357 a 477 mV vs Ag/AgCl. El tamaño de las partículas no influyó en el ORP medido, mostrando una estabilidad similar con un rango de 357 a 417 mV vs Ag/AgCl. Las concentraciones altas de Fe<sup>3+</sup> (sobre 7.0 g/L) dieron lugar a un ORP entre 570-621 mV vs Ag/AgCl, afectando la recuperación del cobre. Sin embargo, concentraciones bajas de Fe<sup>3+</sup> (menores a 3.5 g/L) mostraron un efecto dual, disminuyendo inicialmente el ORP y luego aumentándolo, lo que resultó en mayores recuperaciones de cobre con un rango de 435-530 mV en Ag/AgCl.

El análisis cinético de la disolución del cobre no presentó claridad bajo las ecuaciones del modelo de núcleo recesivo. No obstante, por medio de análisis de dependencia lineal en función del tamaño de partícula y el modelo de Arrhenius se concluyó la predominancia de un modelo cinético asociado con reacción química. Esto es representado por el modelo  $1 - (1 - X)^{1/3} = kt$  en 30 horas de disolución, con una energía de activación 79.81 kJ/mol en un rango de temperatura de 25 a 50 °C.

## ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the mechanism of agitated leaching of a sulfide copper concentrate under chloride conditions and at atmospheric pressure. The effect of relevant variables on the kinetics of copper extraction was experimentally investigated, including the concentration of NaCl in fixed amounts of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the operating temperature, particle size, and the addition of Fe<sup>3+</sup> ions as an oxidant. The redox potential, measured relative to the Ag/AgCl electrode, and the pH were also examined throughout the process.

The results highlighted the significant influence of NaCl concentration on the dissolution of copper. This positive effect was reflected in the kinetics of copper dissolution, attributed to the formation of chloro-metallic complexes. Copper extraction follows an Arrhenius model with temperature, finding that copper extraction increases with rising temperature. It was noted that at 50°C, solutions above 75% were obtained, more than double the extraction at room temperature, under the same operational conditions in just 30 hours of leaching. Finer particle size increased copper extraction, due to a larger contact surface between the mineral and the leaching solution. Ferric additions to the system improved kinetics only at low concentrations (less than 3.5 g/L). At high concentrations (over 7.0 g/L), there was an increase in the redox potential of the solution above 570 mV vs Ag/AgCl, which negatively affected the kinetics of copper dissolution.

During the experiments, it was observed that the ORP increased with respect to NaCl concentration, defining an active range of 340 to 437 mV vs Ag/AgCl. With varying temperatures, the ORP settled in a critical range of 357 to 477 mV vs Ag/AgCl. Particle size did not influence the measured ORP, showing a similar stability with a range of 357 to 417 mV vs Ag/AgCl. High concentrations of Fe<sup>3+</sup> (over 7.0 g/L) resulted in an ORP between 570-621 mV vs Ag/AgCl, affecting copper recovery. However, low concentrations of Fe<sup>3+</sup> (less than 3.5 g/L) showed a dual effect, initially decreasing the ORP and then increasing it, resulting in higher copper recoveries with a range of 435-530 mV in Ag/AgCl.

The kinetic analysis of copper dissolution did not provide clarity under the equations of the shrinking core model. However, through linear dependency analysis in terms of particle size and the Arrhenius model, the predominance of a kinetic model associated with chemical reaction was concluded. This is represented by the model  $1 - (1 - X)^{1/3} = kt$  in 30 hours of dissolution, with an activation energy of 79.81 kJ/mol in a temperature range of 25 to 50 °C.

# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.1.1 Objetivo general .....	3
1.1.2 Objetivos específicos .....	3
2. REVISIÓN DE LITERATURA Y MARCO TEÓRICO .....	3
2.1 Lixiviación .....	3
2.2 Lixiviación de sulfuros de cobre .....	4
2.3 Disolución en medio cloruro .....	6
2.4 Química de las soluciones de cloruro y variables relacionadas .....	7
2.4.1 Disociación y efecto del cloruro de sodio .....	7
2.4.2 Formación de agentes acomplejantes .....	9
2.4.3 Efecto del potencial de oxidación .....	10
2.4.4 Efecto de la temperatura .....	11
2.4.5 Efecto del tamaño de partícula .....	12
2.5 Aspectos termodinámicos .....	14
2.5.1 Sistema Cu-Fe-S-H <sub>2</sub> O .....	14
2.5.2 Sistema Cl-Cu-H <sub>2</sub> O .....	15
2.5.3 Efecto de ión férrico .....	17
2.6 Cinética de reacciones de lixiviación .....	18
2.6.1 Control por transferencia de masa .....	20
2.6.2 Control por reacción química .....	21
2.6.3 Control por difusión a través de un sólido poroso .....	22
2.6.4 Ecuación de Arrhenius y cálculo de la energía de activación (E <sub>a</sub> ) .....	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	24
3.1 Mineral .....	24
3.1.1 Distribución granulométrica .....	24
3.1.2 Composición mineralógica .....	24
3.2 Reactivos químicos .....	25
3.3 Montaje experimental .....	26
3.4 Procedimiento y programa experimental .....	27
3.4.1 Preparación de tamaño mineral .....	27
3.4.2 Determinación inicial de cobre total y soluble .....	27
3.4.3 Pruebas de lixiviación .....	28
3.4.4 Descripción análisis químico de las muestras de soluciones .....	29
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	30
4.1 Efectos de parámetros .....	30

4.1.1	Variación de la concentración de NaCl.....	30
4.1.2	Variación de la temperatura .....	32
4.1.3	Variación del tamaño de partícula .....	33
4.1.4	Variación de la adición de Fe <sup>3+</sup> .....	35
4.1.5	Variación de la adición de NaCl y Fe <sup>3+</sup> .....	36
4.2	Mediciones de potencial Redox.....	38
4.3	Modelo cinético para la lixiviación en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl.....	43
4.3.1	Análisis cinético de la distribución granulométrica.....	43
4.3.2	Análisis cinético de la temperatura de reacción.....	46
5.	CONCLUSIONES.....	50
6.	RECOMENDACIONES .....	52
	BIBLIOGRAFÍA .....	53
	ANEXOS .....	57
	Anexo A: Análisis químico de soluciones en las pruebas experimentales .....	57
	Anexo B: Cálculos para determinar la extracción de cobre disuelto en lixiviación agitada ....	59
	Anexo C: Recuperación porcentual de cobre de soluciones en las pruebas experimentales	61
	Anexo D: Medición de potencial ORP y pH.....	62
	Anexo E: Fracción reaccionada y ajuste de modelos cinéticos para el efecto del tamaño de partícula y temperatura de reacción.....	65
	Anexo F: Cálculo de la energía de activación .....	67

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución de iones en función de la concentración de cloruro.....	9
Tabla 2. Composición mineralógica modal cuantitativa del concentrado.....	25
Tabla 3. Condiciones para las pruebas experimentales de lixiviación.....	29
Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción y los coeficientes de correlación de parámetros para disoluciones de Cu mediante modelos de control químico y control de difusión.....	49
Tabla 5. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre.....	57
Tabla 6. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado de cobre.....	57
Tabla 7. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrado de cobre.....	58
Tabla 8. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de $Fe^{3+}$ en la lixiviación de concentrado de cobre.....	58
Tabla 9. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la variación de $Fe^{3+}$ y NaCl constante en la lixiviación de concentrado de cobre.....	59
Tabla 10. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre.....	61
Tabla 11. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la temperatura de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.....	61
Tabla 12. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto del tamaño de partículas de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.....	61
Tabla 13. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la concentración de $Fe^{3+}$ operación en la lixiviación de concentrado de cobre.....	62
Tabla 14. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la sinergia de la concentración de $Fe^{3+}$ y NaCl constante de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.....	62
Tabla 15. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la concentración de NaCl.....	62
Tabla 16. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la temperatura.....	63
Tabla 17. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto del tamaño de partícula.....	63
Tabla 18. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la concentración de $Fe^{3+}$ .....	64
Tabla 19. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la sinergia de concentración de NaCl y $Fe^{3+}$ .....	64
Tabla 20. Fracción mineral reaccionada para el efecto del tamaño de partícula.....	65
Tabla 21. Fracción mineral reaccionada para el efecto de la temperatura de reacción.....	65
Tabla 22. Ajuste de modelos cinéticos relacionados al efecto del tamaño de partícula.....	66
Tabla 23. Ajuste de modelos cinéticos relacionados al efecto de la temperatura de reacción.....	66
Tabla 24. Valores específicos para considerar en el cálculo de la energía de activación por relación de Arrhenius.....	67

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Tratamiento de lixiviación de sulfuros y producción final para el azufre presente (Adaptado de (Domic, 2001)).	6
Figura 2. Disociación de cloruro de sodio (NaCl). (Adaptado de (Crundwell, 2019)).	8
Figura 3. Diagrama Eh-pH superpuestos por los sistemas Cu-S-Fe-H <sub>2</sub> O a temperatura 25°C, actividades de los iones a 0,1 M y presión 1 atm. (Ruiz M. C., 2021).	15
Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Cl-S-H <sub>2</sub> O a 25°C, presión de 1 atm, cloruro total a 1 M y actividad de cobre de 10 <sup>-3</sup> M y azufre de 0.1 M (Havlik, 2008).	16
Figura 5. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-Cl-S-H <sub>2</sub> O a 25°C, presión de 1 atm, con actividades de hierro, cloruro y azufre a 1 M (Havlik, 2008).	16
Figura 6. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas. (Adaptado de (Levenspiel, 1999)).	19
Figura 7. Modelo de reacción sustentado en transferencia de masa (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021)).	20
Figura 8. Modelo de reacción mediante control químico (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021)).	21
Figura 9. Modelo de reacción mediante difusión a través de un sólido poroso. (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021)).	22
Figura 10. Sistema experimental utilizado para las pruebas de lixiviación de sulfuros en medio clorurado en reactor pyrex agitado.	26
Figura 11. Efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, temperatura a 25°C, 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.	31
Figura 12. Efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.	33
Figura 13. Efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Temperatura de 25°C, 50 g/L de NaCl, 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.	34
Figura 14. Efecto de la concentración de Fe <sup>3+</sup> en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, temperatura de 25°C, 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.	35
Figura 15. Efecto de la concentración de Fe <sup>3+</sup> y 50 g/L de NaCl en simultáneo en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, temperatura de 25°C, 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.	37
Figura 16. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente con variación de concentraciones de NaCl.	39
Figura 17. Medición del potencial redox de solución a concentración de NaCl constante de 50 g/L en variación de la temperatura de operación.	40
Figura 18. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente, concentración de NaCl constante en variación del tamaño de partícula.	41
Figura 19. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente, concentración de NaCl constante en variación de adición de Fe <sup>3+</sup> .	42
Figura 20. Ajuste del modelo cinético para diferente tamaño de partícula para el caso de control por reacción química.	44
Figura 21. Ajuste del modelo cinético para diferentes temperaturas para el caso de control por difusión a través de un producto sólido.	44

Figura 22. Dependencia de la constante cinética global con el inverso del tamaño de partícula inicial de concentrado de cobre en medio cloruro.....	45
Figura 23. Ajuste del modelo cinético en diferentes temperaturas para el caso de control por reacción química. ....	47
Figura 24. Ajuste del modelo cinético en diferentes temperaturas para el caso de control por difusión a través de un producto sólido. ....	47
Figura 25. Gráfico de Arrhenius para la disolución de concentrado de cobre entre 25 a 50°C a condiciones experimentales de 15 g/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 50 g/L NaCl y tamaño de partículas #-170/+200. ....	49

## NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

A	: Factor pre-exponencial o factor de frecuencia
Ag/AgCl	: Electrodo de referencia de plata/cloruro de plata
$C_B$	: Concentración de B en la solución
$C'_B$	: Concentración de B en la interfaz sólido-líquido
$dC_B/dr$	: Gradiente de concentración
D	: Coeficiente de difusión
$D_E$	: Coeficiente efectivo de difusión
$E_a$	: Energía de activación
$E_h$ -pH	: Diagrama potencial-pH
k	: Constante cinética
$k_l$	: Constante específica de velocidad lineal
$k_p$	: Constante cinética específica
M	: Molar (mol/L)
n	: Cantidad de moléculas de agua
ORP	: Potencial de reducción-oxidación
PLS	: Pregnant Leach Solution
R	: Constante ideal de los gases
r	: Coordenada radial
$r_0$	: Radio inicial de la partícula
rpm	: Revoluciones por minuto
S	: Superficie
SHE	: Electrodo de Hidrógeno Estándar
T	: Temperatura
$\alpha$	: Fracción reaccionada
$\delta$	: Espesor de la capa límite de difusión
$\sigma$	: Factor estequiométrico.

# 1. INTRODUCCIÓN

El reconocimiento de la finitud de los recursos naturales en la corteza terrestre es cada vez más evidente. Las reservas tradicionales de menas de alta ley en territorio nacional enfrentan el desafío de su inminente agotamiento, lo que se traduce en una disminución significativa de sus leyes. Esta situación conduce a una minería de mayor complejidad y resalta la creciente brecha entre la producción de metales a partir de sulfuros de cobre en comparación con los óxidos, cuyas reservas continúan disminuyendo.

Esta situación abre la oportunidad al tratamiento de minerales sulfurados de cobre, los cuales tienen un rol principal en la producción nacional. Esto representa una alternativa a lo que tradicionalmente se ha tratado mediante pirometalurgia. Esta técnica ofrece la ventaja de ser un método tecnológicamente rentable para extraer cobre desde minerales sulfurados, sin embargo, actualmente enfrenta desafíos y problemas por abordar para garantizar la eficiencia, seguridad y sostenibilidad debido a las crecientes preocupaciones ambientales, especialmente por las emisiones de SO<sub>2</sub> y compuestos de arsénico, por lo que ha tenido que realizar modificaciones en sus procesos para adaptarse a la vigente normativa ambiental, resultando en mayores costos de inversión y operación. Todo lo mencionado realza el atractivo de los procesos hidrometalúrgicos.

Por otro lado, el agotamiento de recursos lixiviables como los óxidos de cobre, están disminuyendo la producción de cátodos por la vía SX-EW, dejando una capacidad de producción disponible. Lo anterior abre espacio a la evolución del tratamiento de minerales y/o concentrados sulfurados mediante hidrometalurgia, convirtiéndose en una alternativa atractiva. Actualmente, la lixiviación de minerales de sulfuros secundarios mediante lixiviación en pilas es un hecho concreto, sin embargo, para sulfuros primarios aún no se dispone de una tecnología para tratarlos por la misma vía. Para concentrados, existen alternativas hidrometalúrgicas con aplicaciones comerciales, sin embargo, el nivel de producción aún es muy poco significativo frente a la pirometalurgia. Esto justifica continuar estudiando los mecanismos de lixiviación de sulfuros con vistas a su tratamiento a partir de minerales o eventualmente concentrados.

La lixiviación de minerales de cobre, una práctica bien establecida y estudiada durante años, aún presenta desafíos significativos, especialmente en la comprensión de la química involucrada en la disolución de minerales de sulfuro, como los sulfuros de cobre y hierro (Cu-Fe). Estos minerales son de gran importancia comercial y muestran variadas velocidades de disolución en soluciones de sulfato convencionales. Esta variabilidad se debe en gran parte a sus estructuras cristalinas únicas, que pueden acelerar o retardar la oxidación del mineral (Pesic & Olson, 1984).

Un ejemplo notable es la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), un mineral que a menudo se encuentra en compañía de otros sulfuros de cobre y que puede coexistir en equilibrio con varios de ellos. Comprender cómo se lleva a cabo la lixiviación de minerales específicos como la bornita es crucial para obtener una perspectiva más amplia y detallada de los cuerpos minerales que contienen estos compuestos valiosos. Sin embargo, a pesar de su importancia, falta un estudio exhaustivo de la mineralogía y la textura mineral de la bornita (Pesic & Olson, 1983). Adquirir una comprensión más profunda de la evolución de la mineralogía, la textura y la búsqueda de agentes oxidantes efectivos podría arrojar luz sobre el comportamiento de lixiviación de la bornita, ayudando a desentrañar muchas de las incertidumbres actuales y a establecer un mecanismo claro para su proceso de disolución.

La incorporación de NaCl en el medio de lixiviación ácida de sulfuros de cobre permite mejorar significativamente la cinética de extracción de cobre, en comparación con la lixiviación convencional en medio sulfúrico. Esto se debería a la capacidad del ion cloruro para formar complejos cloro-metálicos, modificar la morfología del azufre elemental generado e incrementar la porosidad de la capa pasivante que rodea a los sulfuros de cobre, facilitando la difusión de los reactivos. Debido a esto, es lo que hace atractivo al ion cloruro, caracterizado por proporcionar un efecto catalítico y la generación de compuestos de cobre solubles a tiempos cortos Deniz Turan et al. (2018), Padilla et al. (2011).

El presente estudio busca identificar oportunidades de mejora para la extracción de cobre desde concentrados sulfurados, utilizando un proceso de lixiviación que describa la importancia de los sistemas de disociación en presencia de cloruro y así asegurar el éxito de las tasas de disolución en su cinética de extracción de iones cobre y mejorar la permeabilidad de minerales de sulfuros en comparación con el uso exclusivo de sulfato. Es esencial comprender a fondo las propiedades de la solución acuosa de cloruro, los factores que controlan la cinética del proceso y los mecanismos de los agentes oxidantes de lixiviación de minerales en medios de cloruro. Obtener este entendimiento es el objetivo general que motiva al autor a llevar a cabo la presente investigación.

## **1.1 Objetivos**

Para cumplir con lo anterior se plantearon los siguientes objetivos:

### **1.1.1 Objetivo general**

Estudiar los mecanismos de disolución de minerales sulfurados de cobre bajo diferentes condiciones operacionales oxidativas, con la finalidad de evaluar el efecto de variables relevantes en la cinética de extracción de cobre por medio de lixiviación clorurada.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Compilación de literatura técnica especializada, estudios teóricos y experimentales acerca de los mecanismos de lixiviación para sulfuros de cobre.
- Describir y caracterizar los fenómenos involucrados en la disolución en soluciones cloruro aplicados a procesos hidrometalúrgicos.
- Diseñar un protocolo de lixiviación agitada unitaria para analizar el avance de la cinética de extracción de cobre en el tiempo, variando concentraciones de compuestos como ion férrico y cloruro de sodio, operando a temperatura variada, agitación constante.
- Lograr cuantificar el efecto en la recuperación porcentual de cobre que ejerce el medio cloruro y agentes oxidantes.
- Determinar el mecanismo de control cinético que gobierna del proceso de lixiviación a partir del estudio experimental.

## **2. REVISIÓN DE LITERATURA Y MARCO TEÓRICO**

En el presente apartado se describen los fundamentos generales del proceso de lixiviación de minerales asociados a sulfuros de cobre, así como los aspectos teóricos básicos necesarios para el análisis y comprensión de los fenómenos presentes en la aplicación del medio cloruro como agente lixivante.

### **2.1 Lixiviación**

La lixiviación es un proceso fisicoquímico en el que los agentes lixiviantes actúan como disolventes sobre los metales que suelen estar total o parcialmente confinados y disueltos en la solución acuosa, interfiriendo con la superficie del mineral. Para el proceso son necesarios un material sólido de origen, agentes de lixiviación (disolvente) que normalmente se disuelve en la solución acuosa y, ocasionalmente, un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal objetivo a través de un cambio en los potenciales de oxidación-reducción (potencial redox) de la solución de lixiviación (Uceda Herrera, 2016). La

solución acuosa resultante, conocida como PLS, que tiene un contenido de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , es transferido a la etapa SX para la purificación y concentración de la solución.

En un proceso de lixiviación se pueden distinguir los siguientes mecanismos distintivos:

- La lixiviación es el proceso selectivo de metales de los sólidos utilizando una solución acuosa.
- La depuración y concentración de metales disueltos en soluciones acuosas mediante el procesado y alteración de estos metales mediante agentes externos.
- Recuperación selectiva de valores metálicos disueltos en medios acuosos (precipitación), cuando el metal o compuesto que lo contiene se produce en forma sólida.

El empleo de varios reactivos o la variación de sus concentraciones, la incorporación de agitación continua cuando sea posible, la influencia de la temperatura y la presión cuando sea factible pueden usarse para acelerar y mejorar la cinética de disolución (Domic, 2001). Al elegir una técnica de lixiviación es necesario considerar múltiples factores como la ley o concentración del mineral (alta ley, baja ley o concentrado), características mineralógicas y químicas (sulfuro, óxido o mixto), tiempo de residencia, la granulometría y el flujo del mineral que debe tratarse son consideraciones de importante relevancia para la reacción mineral.

## **2.2 Lixiviación de sulfuros de cobre**

Los estudios sobre la lixiviación de sulfuros de cobre se han centrado principalmente en la calcopirita, ya que es el recurso de cobre más abundante en el mundo, representando alrededor del 70% de las reservas mundiales de cobre Zhao et al. (2019). La bornita, un mineral sulfuro bimetálico Cu-Fe con composición nominal  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ , es también un mineral de sulfuro ampliamente distribuido y uno de los principales minerales para la refinación del cobre. Las reservas probadas de bornita solo se sitúan en segundo lugar después de la calcopirita y la calcosina a nivel mundial Hong et al. (2020).

En ácido sulfúrico diluido, la mayoría de los minerales de sulfuro son insolubles, por lo tanto, es un inconveniente determinante, ya que tienen ciertas dificultades, como una cinética lenta, sobre todo para los sulfuros primarios (que están más profundo que los sulfuros secundarios), que cumplen con una disolución limitada por la formación de diversas capas que cubren la superficie del mineral, limitando el contacto del agente oxidante y alcanzando un punto de pasivación que impide que el agente lixivante reaccione con el mineral Velásquez-Yévenes et al. (2010a).

Varios investigadores han avanzado en teorías basadas en experimentos electroquímicos para explicar por qué esta clase de minerales se vuelve pasiva en ciertas condiciones. Algunos han sugerido que esta pasivación se debe a la presencia de sulfuros amorfos que no siguen la

relación estequiométrica Warren et al. (1992) o a la existencia de polisulfuros de cobre con una proporción deficiente de hierro en comparación con la estequiometría de la calcopirita Parker et al. (1981). (Burkin, 2001) informó sobre la creación de un sulfuro bimetálico con propiedades químicas y estructurales diferentes al material original, aunque todavía compartía sus características semiconductoras. Por otro lado, Ammou-Chokroum et al. (1981) propusieron que se forma un polisulfuro de cobre con una solubilidad reducida, lo que lo hace menos reactivo que la calcopirita original y con menor capacidad de reacción.

También se ha sugerido que una capa de compuestos de hierro podría estar funcionando como la capa que causa la pasivación. Estos compuestos incluyen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o jarositas, como  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Sin embargo, en ciertas condiciones, los compuestos de hierro pueden estar relacionados con el azufre Córdoba et al. (2008). Sin embargo, algunos investigadores cuestionan si, por sí solos, estos compuestos de hierro son los culpables de la reducción en la velocidad de la reacción (Carneiro & Leão, 2007), Velásquez-Yevenes et al. (2010b).

La bornita, un mineral frecuentemente hallado en la naturaleza, suele aparecer junto a otros minerales de sulfuro de cobre, según Buckley et al. (1984). Esta asociación se extiende a una variedad de minerales que contienen azufre y cobre, encontrándose a menudo en un estado de equilibrio con minerales como la calcopirita, marmatita, esfalerita y pirita. Investigaciones, como la de Mikhlin et al. (2005) han revelado la presencia de pequeñas cantidades de Cu (II) y Fe (II) en la bornita. No obstante, es importante considerar que este hallazgo podría ser resultado de la oxidación superficial de la bornita más que una característica intrínseca del mineral.

Algunos trabajos han informado sobre la adición de cloruro al procesamiento hidrometalúrgico de especies refractarias de cobre Hernández et al. (2020). La lixiviación de cloruro de cobre a partir de concentrados y minerales de bornita demuestra que la bornita se oxidó más fácilmente en agua salina (alta concentración de cloruro); los análisis mineralógicos de los residuos mostraron que el producto final de la reacción fue azufre. Sin embargo, la cinética de la disolución de la bornita en medios de cloruro es más compleja. En las etapas iniciales, la lixiviación de la bornita es rápida y se forma un mineral de cobre intermedio tipo "idaíta". La segunda etapa implica la formación inicial de azufre. El paso final involucra la formación de una capa de azufre de baja permeabilidad (Lu & Dreisinger, 2013), Watling et al. (2014).

La lixiviación de minerales sulfurados a menudo tiene lugar en un entorno oxidativo con la presencia de un agente oxidante y el proceso de disolución implica una transferencia de electrones. La oxidación del azufre en el mineral de sulfuro es probablemente lo que causa el proceso anódico (oxidación). Esta reacción provocada que oxida al azufre del estado  $\text{S}^{2-}$  y convertirlo en azufre elemental o en compuestos con estados de oxidación más elevados, como el sulfato. La naturaleza de esta disolución oxidante de los minerales sulfurados suele ser

electroquímica, ya que la mayoría de estos actúan como semiconductores, lo que significa que sus propiedades eléctricas permiten que los electrones se desplacen libremente en el sólido (Domic, 2001).

En la Figura 1 se logra apreciar un resumen de los diferentes métodos de lixiviación de especies de minerales sulfurados en presencia y ausencia de agentes oxidantes.

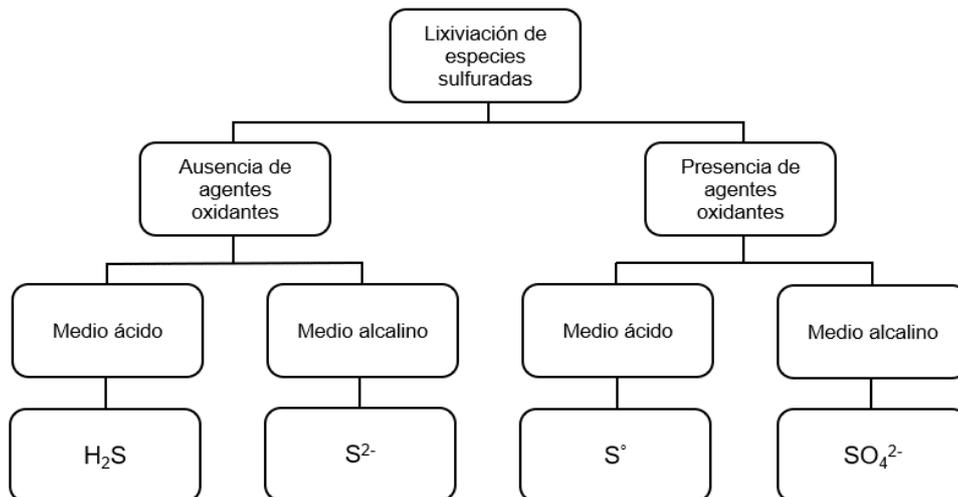


Figura 1. Tratamiento de lixiviación de sulfuros y producción final para el azufre presente (Adaptado de (Domic, 2001)).

### 2.3 Disolución en medio cloruro

Los cloruros han sido empleados en varios estudios para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados debido a su gran poder oxidante, siendo una sustancia utilizada para disolver a otras, ya que presenta una alta electronegatividad, siendo atractivo para atraer electrones (Hernández, 2013). Según Lu et al. (2000), Ipinza et al. (2013), (Herreros, 2007) las energías de activación de los sistemas en medio clorado son menores que en medio sulfatado, y el cloruro interviene en la capa de producto que se forma cuando se lixivian minerales sulfurados, provocando cambios en la morfología de la capa de azufre pasivante al desarrollar una estructura porosa y cristalina, lo que permite una buena difusión de la solución de lixiviación en el interior del mineral, siendo fundamental para aumentar las cinéticas de lixiviación. Para el tratamiento de sulfuros pírnicos complicados, las técnicas de lixiviación de cloruros son muy útiles, ya que pueden producir azufre elemental sin afectar a la pirita le entrega una fuerte capacidad.

Si bien, la presencia de iones cloruros desempeña un papel fundamental en el aumento de las velocidades de lixiviación, aunque se ha registrado en ciertos estudios que concentraciones elevadas de cloruro no conducen a una mejora en la disolución del cobre contenido en la calcopirita (Dutrizac, 1990), Hirato et al. (1986), Lu et al. (2000).

El proceso de sulfato requiere principalmente temperaturas elevadas, mientras que la lixiviación de cloruro es un evento de procesos cinéticos de lixiviación más rápido si el proceso se lleva a cabo en las condiciones atmosféricas, capaz de oxidar todo el azufre a la forma elemental y puede realizarse a temperaturas relativamente bajas para tratar minerales de sulfuro. NaCl, FeCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub> y BrCl son los lixiviantes más utilizados en los procesos de medio cloruro y se pueden utilizar combinados con otros lixiviantes (Lundström, 2009).

Algunos investigadores como (Carneiro & Leão, 2007) y Lu et al. (2000) han establecido que el uso mixto de cloruro-sulfato, es decir, NaCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, relacionan un costo más bajo en las operaciones de lixiviación que al utilizar reactivos como el HCl. Por otro lado, Velásquez-Yevenes et al. (2010b) han planteado que alcanzan velocidades de disolución similares al medio HCl que a la combinación cloruro-sulfato.

Muchos investigadores han afirmado que la recuperación mejorada de cobre en medios de cloruro está relacionada con la producción de clorocomplejos de cobre y hierro que modifican el ORP, de acuerdo con las Ecuaciones (1) y (2), y tanto el cuproso como el férrico. Los iones pueden actuar como oxidantes Nicol et al. (2017):



Estas técnicas ofrecen importantes beneficios, como una rápida velocidad de reacción a temperaturas y presiones bajas, la recuperación de elementos valiosos, la utilización de instalaciones preexistentes (como el proceso SX-EW), un mayor control debido a su naturaleza química en contraste con métodos biológicos, y en el caso de la calcosina, una ventaja cinética destacada en comparación con la biolixiviación, ya que no requiere una etapa de activación. Sin embargo, estas ventajas se ven contrarrestadas por desventajas como la posible corrosión excesiva de equipos en la etapa de extracción por solvente y electroobtención, la complejidad de la etapa de electrolisis no convencional y su demanda energética considerable en la recuperación de azufre y metales preciosos de los residuos de lixiviación, entre otros desafíos.

## **2.4 Química de las soluciones de cloruro y variables relacionadas**

### **2.4.1 Disociación y efecto del cloruro de sodio**

La utilización de NaCl entrega una ventaja indudable a comprender el uso de agua de mar, debido principalmente a los problemas de escases y estrés hídrico presentes en el norte del país, siendo un insumo objetivo potencial que utilizar como fuente alternativa de cloruro de sodio

(Quezada & Velasquez, 2016). Dependiendo de la composición del contenido de cloruro en la solución, los mecanismos de disolución muestran que el cloruro actúa como agente activo.

Como se muestra en la Figura 2, la sal de cloruro de sodio reacciona con el agua para crear iones de sodio e iones de cloruro hidratados en la solución, la superficie de la sal experimenta una disociación iónica. Para mantener la superficie estequiométrica, los iones de sodio y cloruro se extraen al mismo tiempo. Esto da como resultado la formación de iones hidratados en solución. La Ecuación (3), donde “n” corresponde a la cantidad de moléculas de agua, describe el proceso de disociación iónica (Crundwell, 2019).

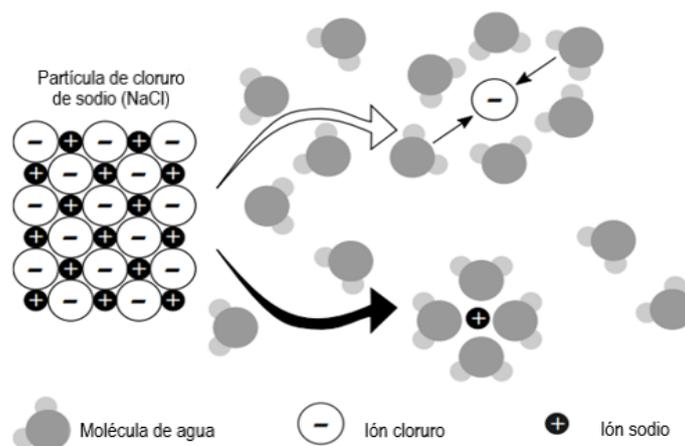


Figura 2. Disociación de cloruro de sodio (NaCl). (Adaptado de (Crundwell, 2019)).

Debido a que el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico son reactivos menos costosos que el cloruro cúprico o el cloruro férrico, se pueden combinar para crear un medio beneficioso. Inicialmente, no debería ser necesario agregar iones férricos a la solución, ya que los iones ferrosos creados durante la lixiviación del sulfuro de cobre oxidarán los iones férricos y harán que el cobre se disuelva en gran porcentaje. Cabe señalar que la cinética de extracción de cobre no se ve afectada por una mayor concentración de iones férricos (Watling, 2014).

Se han logrado varios estudios en lixiviación con iones de cloruro para tratar concentrados de sulfuro de cobre concluyendo que la cristalinidad del azufre aumentó y la oxidación mínima de sulfuro o azufre a sulfato contribuyó a una cinética de reacción más rápida, demostrando que la adición de una sal de cloruro mejoraba importantemente las tasas de extracción de cobre (Muir & Senanayake, 2003), (Watling, 2014), Skrobjan et al. (2005).

## 2.4.2 Formación de agentes acomplejantes

Las principales razones para usar iones de cloruro son la formación de clorocomplejos con metales, que modifican el comportamiento electroquímico de la capa de pasivación y/o favorecen una mayor porosidad en la superficie de las partículas Padilla et al. (2011).

La disolución de minerales de sulfuro en una solución de cloruro implica la formación de varios compuestos estables que dependen de la concentración de cloruro. El equilibrio se desplaza hacia un clorocomplejo más fuerte cuando la concentración de cloruro aumenta en la solución (Szymanowski, 1996). Sin embargo, la formación de diferentes especies en el sistema también está fuertemente condicionada por la temperatura, el potencial redox y el pH Castillo et al. (2019). La Tabla 1 muestra algunas especies estables de clorocomplejos según la concentración de cloruro y no pretende ser exhaustiva dentro del medio de cloruro.

Tabla 1. Distribución de iones en función de la concentración de cloruro.

Iones metálicos	Concentración de iones de cloruro					
	Muy baja	Baja	Medio baja	Medio alta	Alta	Muy alta
<b>Cu(II)</b>	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{CuCl}^+$		$\text{CuCl}_2$	$\text{CuCl}_3^-$	$\text{CuCl}_4^{2-}$
<b>Cu(I)</b>	$\text{CuCl}^+$		$\text{CuCl}_2$		$\text{CuCl}_3^-$	
<b>Fe(III)</b>	$\text{Fe}^{3+}$			$\text{FeCl}^{2+}$		$\text{FeCl}_2^+$
<b>Fe(II)</b>	$\text{Fe}^{2+}$					$\text{FeCl}^+$

La capacidad de los iones de cloruro para formar complejos es muy importante. Winand & Berger (1984) propusieron la siguiente clasificación de especiación de la fuerza de los donantes de Cl:  $\text{HCl}, \text{NaCl}, \text{KCl} > \text{NiCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{PbCl}_2 > \text{CuCl} > \text{AgCl}$  (aceptores de Cl).

Los aceptadores se relacionan con cationes que no tienden a formar complejos con los iones cloruro, a diferencia de las sales aceptoras, que tienen esta tendencia. En un medio cloruro, los complejos con iones  $\text{Cu}^+$  son más estables que aquellos con iones  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que los complejos con iones  $\text{Cu}^{2+}$  son más estables que aquellos con iones  $\text{Cu}^+$  en medio de sulfato. De acuerdo con Berger (1984), si la concentración de cloruro es lo suficientemente alta, la situación es opuesta a lo que sucede en un medio de sulfato y el cobre puede estar presente en solución principalmente en forma cuprosa.

En base a los estudios propuestos, dependiendo del contenido de cloruro del medio, el rendimiento de oxidación del ion cúprico en cloruro es comparable o mayor que el del ion férrico. Además, el uso de  $\text{Cu}^{2+}$  en lugar de  $\text{Fe}^{3+}$  da como resultado una mayor cinética de lixiviación y evita que el exceso de hierro contamine las soluciones de lixiviación. Como resultado, el ión cúprico atrae la atención de la industria como agente oxidante (Havlik, 2008), (Yazici & Devici, 2013).

### 2.4.3 Efecto del potencial de oxidación

Recientemente, se ha incrementado el uso del potencial redox de oxidación del agente de la solución de lixiviación como un parámetro importante cuando se requieren potenciales anódicos altos para tener una velocidad aceptable de disolución y así poder controlar la tasa de oxidación del mineral (Velásquez, 2009).

Los hallazgos de Córdoba et al. (2008) ofrecen pruebas claras de que la pasivación de la calcopirita está estrechamente vinculada a potenciales redox elevados o una relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  alta. Sus resultados indicaron que las soluciones de lixiviación que contenían férrico/ferroso alcanzaron rápidamente un equilibrio químico en el cual la actividad de ambos iones se igualó, lo que se asocia a un potencial crítico aproximado de 450 mV vs Ag/AgCl. Cuando el potencial redox es muy alto, la tendencia hacia el equilibrio favorece la precipitación de iones férricos en forma de jarositas, lo que posteriormente conduce al proceso de pasivación.

Kaplun et al. (2011) mostró que el potencial redox (Eh) tiene un efecto significativo en la tasa de lixiviación de minerales sulfurados. La lixiviación con ácido sulfúrico del sulfuro de cobre mantiene su reactividad por debajo de 685 mV (SHE) independientemente de la concentración de ácido, la temperatura y/o las impurezas. Cuando se agregan iones de cloruro a la solución, esto aumentará el rango potencial Lu et al. (2000), Velásquez-Yevenes et al. (2010b). Los sulfuros de cobre intermedios, como  $Cu_2S$ ,  $CuS$  y  $Cu_5FeS_4$ , se pueden formar por debajo de 550 mV (SHE), y estas especies solo se pueden disolver aumentando el potencial de solución hasta 685 mV (SHE). Viramontes-Gamboa et al. (2007). Parker et al. (1981) informaron que el cobre se pasivaba fuertemente cuando se oxidaba a potenciales de hasta 700 mV a 80-90 °C. Sin embargo, se han informado puntos críticos de hasta 680 a 720 mV (SHE). Por encima de este rango potencial, ocurrirán velocidades de reacción lentas. Por lo tanto, para acelerar la velocidad de reacción, se debe disminuir el potencial para permanecer dentro de la zona activa del mineral.

En el proceso hidrometalúrgico, se observa un fenómeno interesante conocido como efecto galvánico, el cual ocurre cuando dos o más minerales sulfurados están en contacto. Es importante tener en cuenta que factores como el pH, la temperatura y los agentes utilizados en el proceso de lixiviación pueden influir significativamente en el potencial ORP de estos minerales. Entre ellos, la bornita destaca por su amplio rango de actividad. Según estudios, como los de Azizi et al. (2011), la disolución de la bornita puede aumentar su velocidad cuando se encuentra en presencia de otros minerales de sulfuro que poseen un potencial de reposo superior, como es el caso de la calcopirita y la pirita. Este fenómeno subraya la complejidad e interconexión de las reacciones químicas en el proceso hidrometalúrgico, y cómo la interacción entre distintos minerales puede alterar significativamente los resultados del proceso.

En el ámbito de la lixiviación de minerales mixtos complejos, un aspecto notable es el fenómeno de lixiviación preferencial. Este proceso se rige por un rango crítico de potencial redox que determina la facilidad con la que se disuelven diferentes minerales. Por ejemplo, estudios como el de Kamradt et al. (2018), donde tras la bio-lixiviación de un concentrado de flotación compuesto por bornita (20.6%), calcopirita (10.7%), galena (8.6%), esfalerita (3.2%), calcosina (1.7%) y pirita (7.9%), se encontró que casi toda la bornita y la calcosina habían sido disueltas, dejando poco rastro en los residuos. Por otro lado, la calcopirita y la pirita apenas se vieron afectadas. Estos ejemplos ilustran cómo la naturaleza específica de cada mineral influye en su reactividad y resistencia en el proceso de lixiviación, destacando la importancia de entender estas diferencias para optimizar los métodos de extracción de minerales.

#### **2.4.4 Efecto de la temperatura**

La temperatura es uno de los parámetros importantes que determinan la extracción de cobre y la velocidad de lixiviación, lo cual está estrechamente relacionado con la producción de intermediarios y la cinética de lixiviación, no solo para la bornita, sino también para otros minerales de sulfuro (Dutrizac, 1981), Safari et al. (2009).

La temperatura juega un papel crucial en la cinética de disolución de la bornita, como lo evidencian varios estudios. Según (Pesic & Olson, 1983) a temperaturas inferiores a 40°C, la disolución de la bornita es lenta, y la extracción de cobre apenas alcanza el 40%. En contraste, a temperaturas más elevadas, la bornita se disuelve con mayor rapidez, pudiendo incluso llegar a disolverse completamente en un período corto si la temperatura es suficientemente alta, como se observó en la investigación de (Ugarte & Burkin, 1977).

Sin embargo, existe un fenómeno interesante identificado por (Pesic, 1982), donde se descubrió que la extracción de cobre de la bornita disminuía al superar los 85°C, especialmente con una concentración inicial de  $\text{Fe}^{3+}$  de 0.02 M. Este comportamiento anómalo a altas temperaturas se atribuye a un cambio en la estructura del azufre, que pasa de ortorrómbica a monoclinica, un fenómeno igualmente observado en la lixiviación de otros minerales como la calcopirita, esfalerita y covelita, según (Murr & Hiskey, 1981). Aunque (Dutrizac, 1981) sugirió que la precipitación de hierro podría influir en este efecto, otros estudios apuntan a que este cambio se debe más bien a la alteración de las propiedades del azufre resultante.

Además, la investigación de Dutrizac et al. (1970) reveló que la transferencia de masa por difusión es el factor determinante en la tasa de lixiviación, tanto a bajas temperaturas (5–35°C) como a altas (40–94°C). No obstante, es importante destacar que la formación de diferentes especies en la superficie de la bornita a distintas temperaturas implica que las propiedades de la capa de solución en la interfaz sólido-líquido y las especies involucradas en la transferencia de

masa varían significativamente entre estos dos rangos de temperatura. Este conjunto de hallazgos subraya la complejidad y la sensibilidad del proceso de lixiviación a la temperatura, resaltando la importancia de considerar estos factores para optimizar la extracción de metales a partir de minerales como la bornita.

Aunque la temperatura es uno de los factores más importantes en la cinética de lixiviación de la disolución de cobre en medios de cloruro Velásquez-Yevenes et al. (2010b), ha sido difícil determinar con precisión su efecto para sulfuros en medios de cloruro (Dutrizac, 1981). Según este autor, la dificultad se debe en parte a la presencia de incluso pequeñas cantidades de mineralización secundaria de cobre que pueden afectar seriamente la interpretación de los datos de lixiviación, especialmente a bajas temperaturas donde la disolución total es pequeña. Sin embargo, el acuerdo entre los diversos autores es que un aumento de temperatura produce un aumento sustancial en la velocidad de disolución y, así la cinética se puede mejorar significativamente.

La temperatura es crítica, ya que a menudo se necesita una temperatura alta para superar las barreras de energía de activación en la interfaz sólido-líquido. Cerda et al. (2017) encontraron que a bajas temperaturas en el rango de 25 - 45°C, la adición de iones de cloruro no tiene una influencia importante en la disolución del cobre. Además, (Dreisinger & Abed, 2002) observaron que en soluciones ácidas de cloruro se obtenía un importante incremento de la cinética de lixiviación al aumentar la temperatura de trabajo de 60 a 70°C. Sokić et al. (2009) encontró que la extracción de cobre mejoró del 28% a 70°C al 70% a 90°C en un medio de nitrato de sodio con ácido sulfúrico, y (Watling, 2014) demostró que las tasas de extracción de cobre mejoraron con el aumento de la temperatura. Mientras se trabaja a temperaturas inferiores a 110°C en medios sulfatados, se menciona que el cobre se disuelve lentamente, tendiendo a acumular azufre elemental y capas producto de precipitado de hierro, dificultando la difusión Lundström et al. (2011). Sin embargo, Lu et al. (2000) demostraron que a una temperatura de 95°C, la adición de NaCl 0.5 M a una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.8 M modificó la película de azufre amorfa o criptocristalina en una capa de azufre cristalina y porosa que aumentó significativamente la tasa de lixiviación de cobre.

#### **2.4.5 Efecto del tamaño de partícula**

La liberación de partículas minerales de cobre puede no ser efectiva y el lixivante puede nunca entrar en contacto con el mineral durante el proceso de disolución. Es por esto necesario elegir rangos de tamaño de partícula adecuados para llevar a cabo los procesos, ya que determinará la configuración del equipo, el uso de energía y otros procesos de preparación antes de la lixiviación (Dreisinger & Abed, 2002). La dependencia de la cinética de reacción en el tamaño de partícula surge cuando la velocidad de reacción está gobernada por la capa de

producto, también llamado mecanismo de difusión. En este caso, la tasa de transporte suele ser proporcional al inverso del cuadrado del radio inicial de la partícula. En contraste, los procesos gobernados por la reacción química están correlacionados con el inverso del radio original.

Se anticipaba que la velocidad de lixiviación sería mayor cuando el tamaño de las partículas fuera más reducido, siendo inversamente proporcional a la medida del potencial redox Sokić et al. (2009). En situaciones de lixiviación con una concentración de ácido sulfúrico de 0.2 M, una presión parcial de oxígeno de 507 kPa y una temperatura de 140°C, se reportó que no se observaban efectos significativos en la velocidad de reacción para tres tamaños promedio de partículas: 49, 63 y 89  $\mu\text{m}$  Padilla et al. (2008). Incluso a altas temperaturas, la velocidad de lixiviación de minerales sulfurados de mayor tamaño es considerablemente más lenta que la de concentrados más finos (Schaming, 2011). No obstante, se determinó que la velocidad de extracción de Cu en soluciones de cloruro o sulfato férrico no está relacionada con el área superficial de las partículas sólidas (Dutrizac, 1981). En procesos que funcionan a temperatura ambiente y presión atmosférica, la molienda fina resulta fundamental.

(Sullivan, 1931) llevó a cabo un estudio sobre la lixiviación de bornita utilizando una gama amplia de tamaños de partículas, que iban desde -2 hasta -200 mesh, en una solución con 1% de hierro en forma de sulfato férrico y 0.5% de ácido sulfúrico. Descubrió que las partículas más pequeñas de bornita se disolvían solo marginalmente más rápido que las más grandes. No obstante, lo notable fue que, tras 28 días, la extracción total de cobre resultó ser similar en todos los experimentos, independientemente del tamaño de las partículas. Este fenómeno se atribuyó al alto contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  usado en los experimentos.

Posteriormente, (Pesic, 1982) propuso que el impacto del tamaño de partícula en la lixiviación estaba estrechamente vinculado a la concentración de iones férricos presentes. En contextos con alta concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$ , el tamaño de partícula influía principalmente en la fase inicial de la lixiviación (de alta velocidad), pero no en la etapa posterior (de baja velocidad). Sin embargo, cuando disminuía la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ , el tamaño de partícula afectaba solo la primera etapa, mientras que la segunda etapa resultaba ser independiente del tamaño de las partículas.

Además, investigaciones posteriores realizadas por diversos autores, como (Pesic & Olson, 1984) y (Lu & Dreisinger, 2013), demostraron que la extracción de cobre de la bornita es directamente proporcional al inverso del tamaño de partícula. Es decir, cuanto más pequeñas son las partículas, mayor es la extracción de cobre. Estos hallazgos resaltan la importancia de considerar el tamaño de las partículas en el proceso de lixiviación para optimizar la extracción de cobre de la bornita.

## 2.5 Aspectos termodinámicos

Para comprender lo que sucede durante la lixiviación se debe considerar la termodinámica del proceso. Esta disciplina de estudio proporciona la predicción del estado de equilibrio que alcanzará la reacción de lixiviación bajo los parámetros dados. Las reacciones de lixiviación se ilustran comúnmente mediante diagramas Eh-pH, también conocidos como diagramas de Pourbaix. Estos diagramas muestran las especies dominantes en solución, como las fases sólidas intermedias que están en equilibrio bajo diversas circunstancias de potencial redox y concentración de protones. El diagrama Eh-pH, por otro lado, no puede determinar la mejor vía de lixiviación para la disolución de minerales sulfurados primarios o la cinética de las principales reacciones involucradas, debido a que este representa sólo una condición de equilibrio y no refleja el comportamiento de este mineral durante su lixiviación en soluciones ácidas.

### 2.5.1 Sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O

Para la lixiviación de minerales sulfurados de cobre es útil y pertinente analizar los diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu-S-H<sub>2</sub>O y Fe-S-H<sub>2</sub>O presentes en la Figura 3 a condiciones de 25 °C, 1 atm de presión y actividades de iones a 0.1 M.

En este diagrama se han incluido las regiones de equilibrio y/o estabilidad de los minerales sulfurados que contienen tanto cobre como hierro, como la calcopirita y la bornita. La sección más relevante de este diagrama es la región ácida oxidante, que es la que abarca la mayoría de los procesos de lixiviación de concentrados de cobre. Por otro lado, la zona alcalina oxidante resulta significativa cuando se trata de la lixiviación amoniacal de concentrados. Este gráfico muestra el equilibrio del sulfuro y especies oxidadas, así como se comportan las reacciones ácido-base y oxidativo-reductoras en diversas situaciones. Se muestran las zonas de estabilidad de especies básicas de sulfuro de cobre como covelina (CuS) y calcocita (Cu<sub>2</sub>S), así como sulfuros complicados como calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>) y bornita (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>). También contiene especies de cobre oxidado que incluyen cuprita (Cu<sub>2</sub>O), tenorita (CuO), antlerita (CuSO<sub>4</sub>·2Cu(OH)<sub>2</sub>) y brochantita (CuSO<sub>4</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub>).

Se puede encontrar que S<sup>0</sup> tiene una zona de estabilidad en medio acuoso y que puede ser llevada a estados de oxidación superiores como el sulfato, aumentando el potencial redox. En el análisis se puede observar que los minerales oxidados de cobre solo requieren condiciones ácidas para que se puedan disolver, mientras que los sulfuros requieren de condiciones ácidas-oxidantes para este mismo fin, lo que significa que es de necesidad altos potenciales de oxidación y bajo pH. Por otro lado, en base a los estudios realizados por Biswas & Davenport (1994) se puede observar que para disolver el cobre presente en sulfuros primarios (calcopirita,

bornita) y secundarios (covelina, calcosina), los minerales pasan por estados intermedio cada vez más ricos en cobre, ralentizando el proceso de lixiviación del cobre.

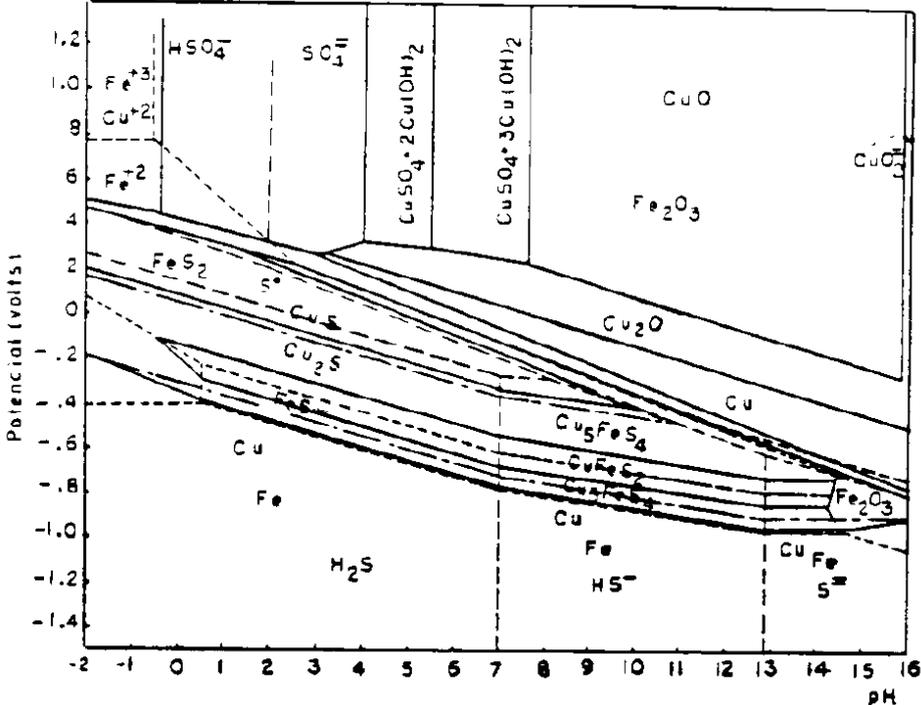


Figura 3. Diagrama Eh-pH superpuestos por los sistemas Cu-S-Fe-H<sub>2</sub>O a temperatura 25°C, actividades de los iones a 0,1 M y presión 1 atm. (Ruiz M. C., 2021).

**2.5.2 Sistema Cl-Cu-H<sub>2</sub>O**

Los diagramas de equilibrio Eh-pH de Cu-S-Cl-H<sub>2</sub>O se destacan por la existencia de extensas regiones de estabilidad para los complejos de cobre-cloruro. Además, a medida que la temperatura aumenta o las concentraciones de cloruro se incrementan, estos complejos experimentan cambios notables en su rango de estabilidad. La presencia de agentes complejantes en el medio acuoso no solo puede influir significativamente en la posición de las líneas de equilibrio, sino que en ciertos casos puede generar la aparición de nuevas áreas de solubilidad en lugares que, en ausencia de agentes complejantes, serían dominados por especies sólidas (Havlik, 2008).

Lo descrito en los párrafos anteriores se ilustra en la Figura 4, las cuales muestran diagramas a temperatura ambiente con una actividad de las especies que contienen Cu en la solución de 0.001 M, actividad de las especies que contienen azufre de 0.1 M, cloruro total 1 M y presión total de 1 atm. A una temperatura de 25°C, la forma más estable de cobre es el complejo cuproso (CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>) cuando el potencial es inferior a aproximadamente 420 mV. No obstante, cuando el potencial supera este valor, el complejo cúprico (CuCl<sup>+</sup>) tiende a ser la forma predominante y estable de cobre.

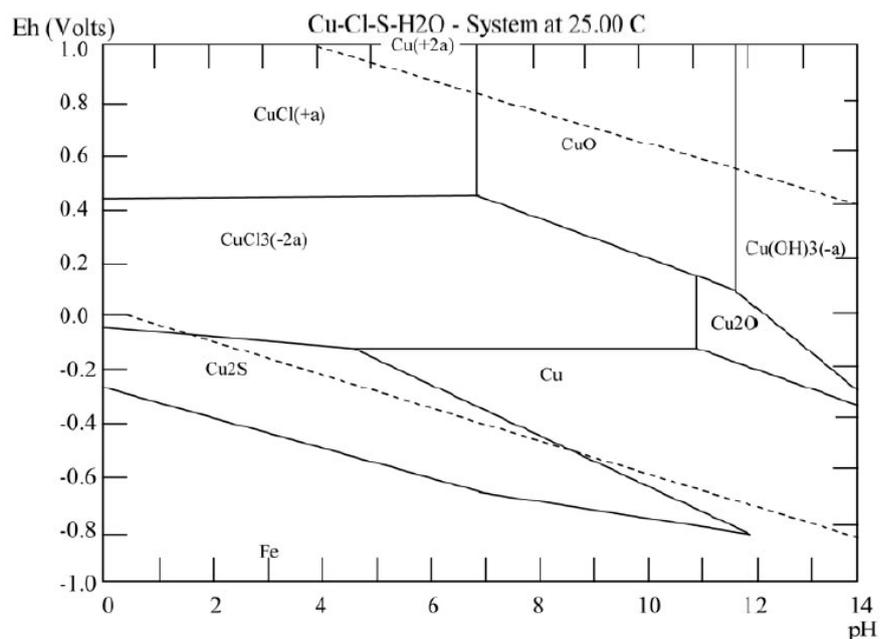


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Cl-S-H<sub>2</sub>O a 25°C, presión de 1 atm, cloruro total a 1 M y actividad de cobre de 10<sup>-3</sup> M y azufre de 0.1 M (Havlik, 2008).

El diagrama de equilibrio para el sistema Fe-S-Cl-H<sub>2</sub>O a 25°C se muestran en la Figura 5, en donde la actividad de las especies que contienen hierro, cloruro y azufre en solución son iguales a 1 M y la presión total de 1 atm. Se observa que el complejo de hierro más estable es el FeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> en una amplia franja de valores de potencial en condiciones ácidas. A valores bajos de potencial, el ion ferroso permanece estable en un amplio rango de valores de pH.

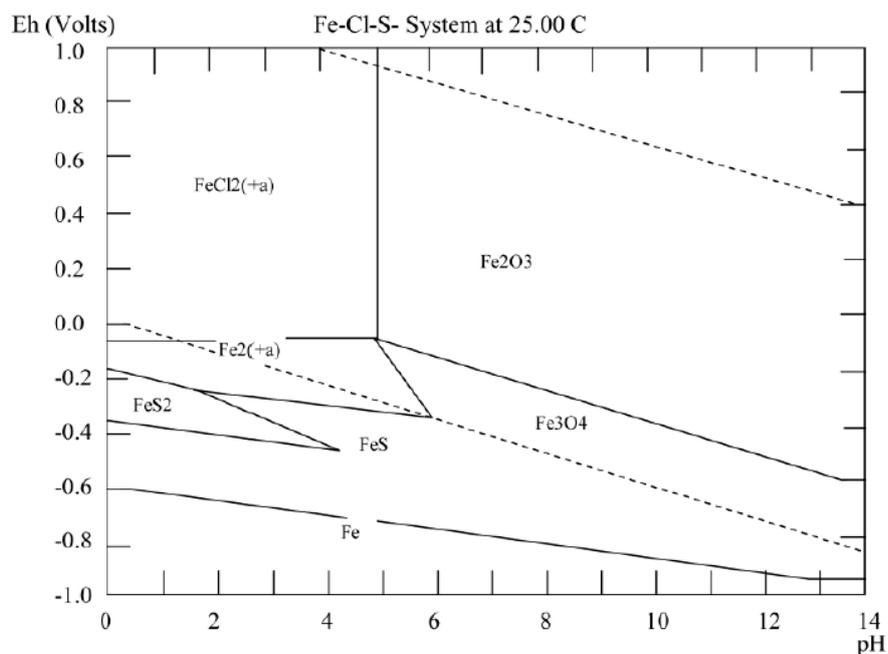
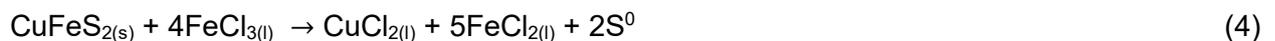


Figura 5. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-Cl-S-H<sub>2</sub>O a 25°C, presión de 1 atm, con actividades de hierro, cloruro y azufre a 1 M (Havlik, 2008).

### 2.5.3 Efecto de ión férrico

En la lixiviación de especies minerales sulfuradas en ácidos, las sales férricas, en particular el sulfato y el cloruro férrico cumplen el papel de oxidantes, actuando rápidamente liberando azufre elemental. Está comprobado que el ión férrico es un oxidante superior cuando se necesita un período de lixiviación más corto para obtener recuperaciones comparables a las obtenidas en lixiviados utilizando oxígeno como oxidante.

Se estableció la reacción entre la calcopirita y cloruro férrico, tal como se ilustra en la Ecuación (4):



Se observa que el cloruro férrico está disuelto en la solución, actuando como un solvente para el cobre presente en la calcopirita. Este entra en contacto con la superficie de la calcopirita, lo que resulta en la ruptura de la capa protectora de azufre elemental y en la reducción del cloruro férrico a cloruro ferroso. La liberación de iones  $\text{Cl}^-$  durante este proceso de reducción conduce a la formación de complejos con el cobre, generando compuestos solubles de cloruro cúprico (Dutrizac, 1981).

El ion férrico forma clorocomplejos de mayor estabilidad en comparación con los complejos clorados que se forman con iones ferrosos, lo que disminuye el ORP del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Un aumento en la concentración de iones cloruro convierte al ion cúprico en un agente oxidante más eficaz que el ion férrico, lo cual es beneficioso ya que preserva la integridad del hierro y evita una excesiva contaminación. La literatura señala que la inclusión de iones cloruro contribuye a mejorar la superficie expuesta y facilita la formación de azufre poroso de manera significativa. Esto a su vez permite que los reactivos penetren en la capa de pasivación, favoreciendo una disolución más eficiente del cobre (Castillo, 2019).

El proceso de lixiviación utilizando una mezcla de cloruro férrico y sulfato es un procedimiento intrincado cuyo mecanismo detallado aún no se ha aclarado completamente. No obstante, se sabe que la disolución de la bornita en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}^{3+}$  se desarrolla en dos fases distintas. En la primera fase, se observa una remoción preferente de cobre, resultando en la formación de bornita no estequiométrica ( $\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$ ). Esta bornita alterada evoluciona gradualmente hacia formas no estequiométricas de calcopirita y calcosina ( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ). A temperaturas bajas, esta etapa culmina al alcanzar una composición correspondiente a la idaita ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ , equivalente a  $2\text{CuS} \cdot \text{CuFeS}_2$ ). La segunda etapa implica la oxidación del sulfuro presente en la fase de idaita. Durante este proceso, los estados de oxidación de los metales implicados no experimentan cambios. Esta particularidad es característica de la lixiviación

Llevada a cabo a temperaturas más elevadas. Esta descripción general proporciona una visión simplificada de un proceso que, en su totalidad, es mucho más complejo y aún sujeto a investigación y análisis en la literatura científica (Pesic & Olson, 1983), (Pesic & Olson, 1984) y Buckley et al. (1984).

Los estados de oxidación del cobre en la bornita, calcopirita y covelina se han estudiado extensamente, siendo probablemente una mezcla de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  Goh et al. (2006). El cobre, en lugar del hierro, se extrae preferentemente de la bornita (resultando en una composición de  $\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$ ), ya que el átomo de hierro está bien fijado en la red cristalina de la bornita. Al mismo tiempo, el  $\text{Cu}^+$  puede difundirse más libremente, lo que resulta en una extracción más rápida (Grace & Putnis, 1976).

La adición de  $\text{Fe}^{3+}$  durante la etapa de lixiviación de la bornita no es necesaria, como demostraron Navarro et al. (2020), ya que el mismo mineral lleva especies de hierro solubles. Cuando el  $\text{Fe}^{2+}$  está en solución, puede oxidarse a  $\text{Fe}^{3+}$  por el oxígeno presente en el medio Lu et al. (2000). Así, el  $\text{Fe}^{3+}$ , actuando como un agente oxidante, mejora la lixiviación de la bornita al agregar más  $\text{Fe}^{2+}$  a la solución, que puede ser reoxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ . Las características del ion cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) en la lixiviación de minerales de sulfuro se han estudiado a fondo, encontrando que la velocidad de lixiviación en soluciones ácido-cloruro es más rápida que aquellas.

Según el informe de Vilcáez et al. (2009), la incorporación de ión férrico tuvo un efecto positivo solo en la velocidad de lixiviación al comienzo del proceso, pero no en las etapas finales. Otros estudios han observado que, a temperaturas elevadas, el uso de férrico resulta en tasas de lixiviación más bajas.

Vilcáez et al. (2009) llevaron a cabo experimentos añadiendo una cantidad excesiva de iones férricos con el propósito de investigar su posible influencia en la lixiviación de la calcopirita. Los resultados indicaron de manera concluyente que concentraciones por encima de 1 g/L tenían un impacto negativo en la velocidad de disolución del cobre. Además, observaron que la incorporación de cantidades reducidas de  $\text{Fe}^{3+}$  (0.2 g/L) prevenía la formación de precipitados. Estos descubrimientos, en conjunto con la presencia de potenciales bajos (450 mV vs Ag/AgCl), maximizaban las tasas de disolución.

## **2.6 Cinética de reacciones de lixiviación**

Los procesos hidrometalúrgicos se componen de reacciones heterogéneas que involucran fases sólidas, líquidas y gaseosas. Dependiendo del tipo y pureza del material, existen numerosas alternativas para su comportamiento en la lixiviación. Debido a una baja concentración de especies reactivas en el sólido o la creación de un producto sólido que ocupa

el volumen del sólido eliminado, el sólido no cambia de tamaño con el tiempo en algunas situaciones. Por otro lado, si el sólido es puro, puede contraerse en tamaño, formando productos sólidos no adherentes en la superficie.

Debido a esta circunstancia, se han desarrollado otros modelos cinéticos, entre ellos el modelo de conversión progresiva y el modelo de núcleo sin reacción presentes en la Figura 6, Estos se concentran en la morfología de las partículas, la difusión de reactivos hacia partículas sólidas y la difusión a través de sólidos producidos como resultado de reacciones químicas existentes en el medio (Levenspiel, 1999).

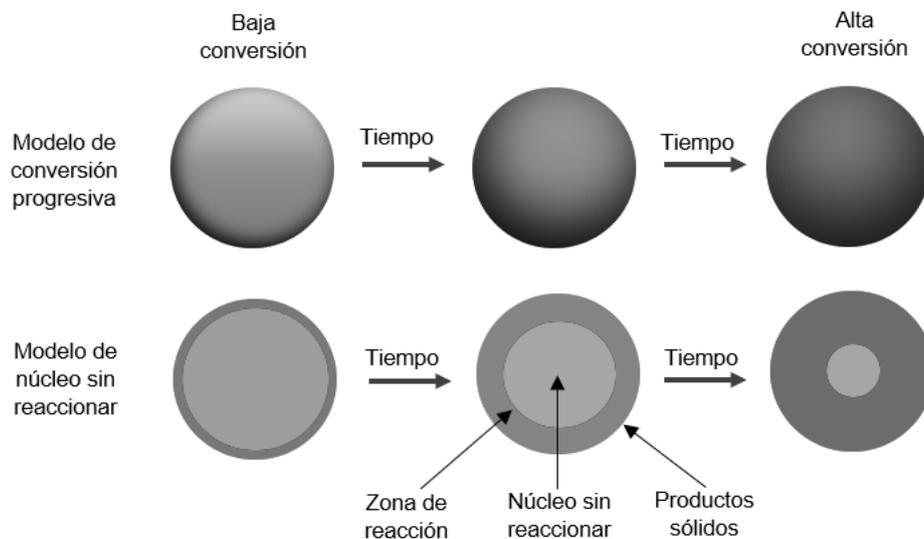


Figura 6. Modelos idealizados para la reacción de partículas sólidas. (Adaptado de (Levenspiel, 1999)).

En el esquema del modelo de núcleo no reaccionado, el proceso reacciona inicialmente en la superficie exterior de la partícula sólida. Luego, la región de reacción avanza hacia el interior del sólido, dejando atrás un material completamente transformado y un sólido inerte. Por lo tanto, durante la reacción, persiste un núcleo de material que no ha reaccionado, cuyo tamaño decrece conforme avanza la reacción.

Considerando la siguiente reacción característica de productos y reactivos, presentada en la Ecuación (5).



Podemos afirmar que las siguientes etapas podrían ser parte de la reacción general a medida que evoluciona el curso del proceso.

- Transferencia de masa de reactivo (B) y producto (C) desde la mayor parte de la solución a la superficie del sólido (A).

- Difusión de reactivo (B) hacia la superficie de reacción y producto (C) dentro de los poros en relación del producto sólido (D).
- Reacción química entre el sólido (A) y el reactivo en solución (B) en la superficie del sólido sin reacción.

Dependiendo de las circunstancias bajo las cuales se lleva a cabo la reacción, el paso que gobierna la velocidad de reacción puede cambiar.

A continuación, se describe la formulación de los modelos utilizados para partículas de forma esférica, dependiendo del modo en que la reacción está controlada.

### 2.6.1 Control por transferencia de masa

Se evalúa el escenario de una partícula sólida que no tiene espacios porosos y que experimenta una reacción química en todas direcciones de manera uniforme, sin producir subproductos sólidos. Esta reacción se describe mediante la Ecuación (6).



En la Figura 7 se representa como, a medida que avanza la reacción, el tamaño del sólido disminuye, mientras que la dimensión de la capa que contiene el gradiente de concentración se mantiene constante.

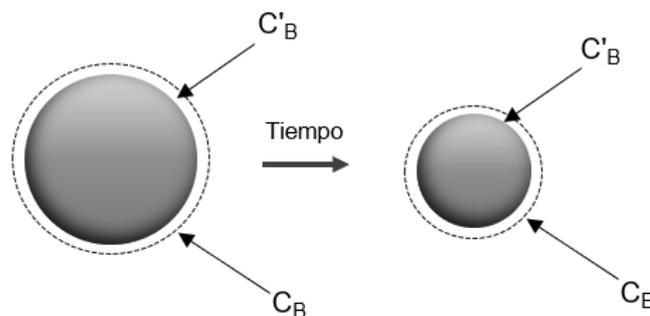


Figura 7. Modelo de reacción sustentado en transferencia de masa (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021).

De acuerdo con los fundamentos de la estequiometría de la reacción, es viable establecer una relación entre cómo cambia la cantidad de los reactivos con el transcurso del tiempo, como se ilustra en la Ecuación (7).

$$\frac{dn_A}{adt} = \frac{dn_B}{bdt} \quad (7)$$

En esta ecuación, el factor estequiométrico ( $\sigma$ ) se define como  $\sigma = b/a$ . Luego, al utilizar la primera ley de Fick para describir la difusión de B y considerando la superficie del sólido, representada como  $S = 4\pi r^2$ , podemos formular la ecuación de difusión en relación con el sólido, como se muestra en la Ecuación (8). En esta ecuación,  $\delta$  denota el espesor de la capa de difusión límite, y D es el coeficiente de difusión.

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma} \frac{dC_B}{dr} = \frac{-4\pi r^2 D}{\sigma} \frac{(C_B - C'_B)}{\delta} \quad (8)$$

Por lo común, se supone que la concentración en la interfaz entre el sólido y el líquido ( $C'_B$ ) es cercana a cero. Se introduce la variable X, definida como  $X = 1 - (r/r_o)^3$  para representar la fracción del sólido que ha experimentado la reacción. En situaciones donde la concentración en la solución ( $C_B$ ) permanece constante debido a un exceso de reactante, se integra y resulta en la siguiente Ecuación (9).

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{V_A D C_B}{\sigma \delta r_o} t = \frac{k_l C_B}{r_o} t = kt \quad (9)$$

Donde  $V_A$  es el volumen molar del sólido y  $k_l$  es la constante específica de velocidad lineal, siendo independiente de la geometría del sólido.

## 2.6.2 Control por reacción química

Consideremos la misma reacción que describe la Ecuación (6) que se aplica en el control de la transferencia de masa, pero esta vez, no considera el gradiente de concentración en la superficie del sólido, tal como se ilustra en la Figura 8.

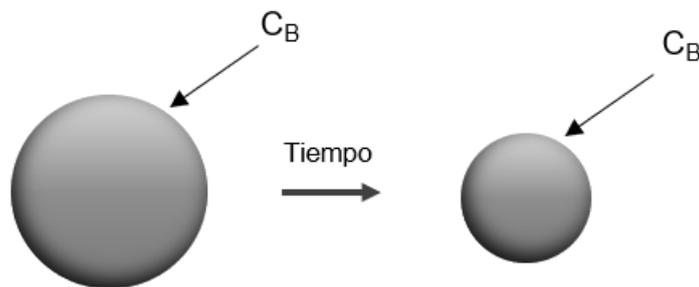


Figura 8. Modelo de reacción mediante control químico (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021)).

La Ecuación 10 representa la fórmula genérica que describe la reacción que tiene lugar en la superficie de un sólido.

$$\frac{dn_A}{dt} = -Sk_0 \Pi_i C_i^{n_i} \quad (10)$$

Donde S representa la superficie del sólido,  $k_0$  es la constante cinética y  $\Pi_i C_i$  es el producto de las concentraciones en la superficie de las moléculas adsorbidas. Específicamente, en el caso de reacciones de primer orden, la cinética se define de acuerdo con la siguiente Ecuación (11):

$$\frac{dn_A}{dt} = -4\pi r^2 k_0 C_B \quad (11)$$

Basándonos en las propiedades de volumen del sólido y la Ecuación 11, podemos deducir la Ecuación 12, en la que  $k_l$  representa la constante específica lineal del modelo.

$$\frac{dr}{dt} = -V_A k_0 C_B = -k_l C_B \quad (12)$$

Posteriormente, al calcular la derivada de la fracción reaccionada en relación con la Ecuación (12), se llega a la expresión (13). Al integrar esta expresión, se obtiene el modelo de control químico de primer orden representado en la Ecuación (14).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3k_l C_B (1 - X)^{\frac{2}{3}}}{r_0} \quad (13)$$

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_l C_B}{r_0} t = kt \quad (14)$$

### 2.6.3 Control por difusión a través de un sólido poroso

Se analiza una partícula con forma esférica que, como resultado de una reacción, forma una capa de sólido poroso en su superficie. Esta capa se vuelve más gruesa a medida que avanza la reacción, lo que hace que la difusión de los reactivos sea más difícil. Para desarrollar el modelo, se tiene en cuenta la Ecuación (15) y se utiliza el esquema ilustrado en la Figura 9.

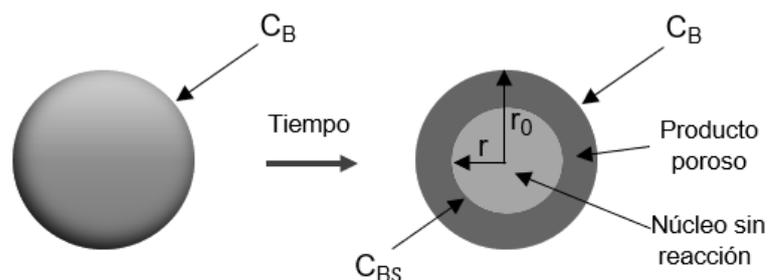


Figura 9. Modelo de reacción mediante difusión a través de un sólido poroso. (Adaptado de (Ruiz M. C., 2021).

Aplicando la ley de Fick para la difusión B en la capa de sólido poroso se cumple que:

$$\frac{dn_B}{dt} = -D_E S \frac{dC_B}{dr} \quad (16)$$

Donde S denota la superficie del material sólido, r representa la coordenada radial y  $D_E$  es el coeficiente efectivo de difusión. Al considerar el factor estequiométrico, la superficie del sólido y asumir que la concentración en la interfaz sólido-producto es aproximadamente  $C_{BS} \approx 0$ , podemos formular la siguiente Ecuación (17).

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{-4\pi D_E C_B r_0 r}{\sigma(r_0 - r)} \quad (17)$$

Basándonos en las propiedades de volumen del sólido y la Ecuación (17), obtenemos la siguiente Ecuación (18).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{-V_A D_E C_B r_0}{\sigma r(r_0 - r)} \quad (18)$$

Después, al calcular la derivada de la fracción reaccionada y relacionarlo con la Ecuación (18), obtenemos el modelo de control a través de difusión en un sólido poroso para una concentración constante de B, como se muestra en la Ecuación (19). En esta ecuación,  $k_p$  representa la constante cinética específica.

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{\frac{2}{3}} = \frac{2V_A D_E C_B}{\sigma r_0^2} t = \frac{2k_p C_B}{r_0^2} t \quad (19)$$

#### 2.6.4 Ecuación de Arrhenius y cálculo de la energía de activación ( $E_a$ )

La ecuación que conecta la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura a la que se produce esta reacción es una de las conexiones más importantes en cinética química y la que ofrece más detalles sobre los mecanismos. Hace muchos años se descubrió empíricamente que existe la relación entre la constante de velocidad y la temperatura absoluta. La Ecuación 20 representa la expresión matemática propuesta por Arrhenius (Levenspiel, 1999).

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (20)$$

Donde  $k$  relacionado la constante cinética de la velocidad de reacción,  $A$  factor pre-exponencial o factor de frecuencia,  $E$  energía de activación (J/mol),  $R$  constante ideal de los gases (J/mol K) y  $T$  Temperatura (K).

En su forma logarítmica, la expresión toma la forma de la siguiente Ecuación (21).

$$\ln k = \ln A - \left( \frac{E}{RT} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (21)$$

La cantidad mínima de energía necesaria para que ocurra una reacción química específica se conoce como energía de activación. Esto se puede establecer experimentalmente trazando el logaritmo natural de las constantes cinéticas  $\ln(k)$  en el eje de las ordenadas, en relación con el inverso de la temperatura de operación  $1/T$  en el eje de las abscisas y la pendiente representa la energía de activación (Levenspiel, 1999).

A partir de la gráfica se procede al análisis del valor de la energía de activación mediante rangos establecidos a determinar el tipo de control de una reacción heterogénea. En los procesos sólido-líquido, como la lixiviación, el proceso suele controlarse mediante un modelo de reacción química cuando la energía de activación de la reacción de disolución evaluada está por sobre los 40 kJ/mol, mientras que el proceso suele controlarse mediante difusión en la capa porosa, cuando el valor de la energía de activación es inferior a 20 kJ/mol y energías de activación comprendidas entre 20 y 40 kJ/mol indican régimen de control mixto (Ruiz M. C., 2021) (Navarro, 2014).

### **3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El presente capítulo describe el tipo de mineral utilizado, materiales y reactivos químicos empleados en el transcurso de las pruebas de lixiviación agitada, además de los equipos, el procedimiento, desarrollo del programa de pruebas experimentales y el detalle de estas en distintas escalas de proceso a nivel de laboratorio desarrolladas durante esta investigación.

#### **3.1 Mineral**

El trabajo experimental se focalizó en el pretratamiento y posterior disolución controlada de un concentrado de cobre perteneciente a una planta comercial.

##### **3.1.1 Distribución granulométrica**

El concentrado fue clasificado por obteniéndose las fracciones Tyler: #-170/+200, #-200/+325 y #-325 para las diferentes experiencias.

##### **3.1.2 Composición mineralógica**

La cantidad de elementos y compuestos minerales en la muestra de concentrado se cuantificó a través de una evaluación realizada con un microscopio electrónico de barrido QEMSCAN. Esta técnica de caracterización mineralógica se fundamenta en la creación de

imágenes de alta resolución de la muestra, las cuales resultan de las interacciones entre la superficie de la muestra y un haz de electrones. El haz escanea la muestra sistemáticamente, permitiendo el análisis detallado de su composición mineralógica.

La Tabla 2 presenta la caracterización realizada en el instituto GEA de la Universidad de Concepción.

Tabla 2. Composición mineralógica modal cuantitativa del concentrado.

<b>Fases primarias</b>	<b>Masa, %</b>
<b>Pirita</b>	26.42
<b>Bornita</b>	21.87
<b>Calcopirita</b>	13.82
<b>Covelina</b>	10.76
<b>Calcosina/Digenita</b>	7.87
<b>Silicatos</b>	6.11
<b>Tennantita/Enargita</b>	3.99
<b>Otros</b>	9.16
<b>Total</b>	100.00

Con respecto al análisis modal de la muestra del concentrado se desprendió que los minerales de cobre importantes son catalogados en su mayoría como sulfuros, donde los minerales más abundantes son bornita, calcopirita, covelina y calcosina, correspondientes al 54% del total en masa de la muestra.

La ganga metálica en su mayoría está compuesta por una cantidad destacada de pirita, siendo parte de alrededor de una cuarta parte en peso del total de la muestra.

Considerando el análisis elemental presente en la muestra de concentrado, se logró identificar que existe un 34.04% de cobre 31.47% de azufre y 20.24% de hierro presentes, a su vez, acompañados de otros como el oxígeno con un 6.41%, silicio con un 4.44% y varios menores al 1% de aparición.

### 3.2 Reactivos químicos

Para la realización de las pruebas de lixiviación se emplearon una serie de reactivos manipulados sin tratamientos ni purificación previa a su uso. Para ajustar la solución lixivante se hizo uso de agua destilada en contacto con  $H_2SO_4$  participe de todas las pruebas, variando la concentración de cloruro férrico y cloruro de sodio en las diferentes soluciones de acuerdo con las condiciones experimentales de operación definidas.

- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a una pureza del 95-97% con densidad de  $1.84 \text{ g/cm}^3$  y peso molecular de  $98.08 \text{ g/mol}$ .
- Cloruro de sodio ( $NaCl$ ) grado P.A. con un peso molecular de  $58.44 \text{ g/mol}$ .

- Cloruro de hierro (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) considerando una pureza del 42% con una densidad cercana a  $1.34 \text{ g/cm}^3$  y peso molecular de  $162.20 \text{ g/mol}$ .

### 3.3 Montaje experimental

Con el fin de lograr los objetivos propuestos, el montaje experimental para las diferentes pruebas de lixiviación agitada de minerales de cobre, presente como concentrado, es descrito en la Figura 10.

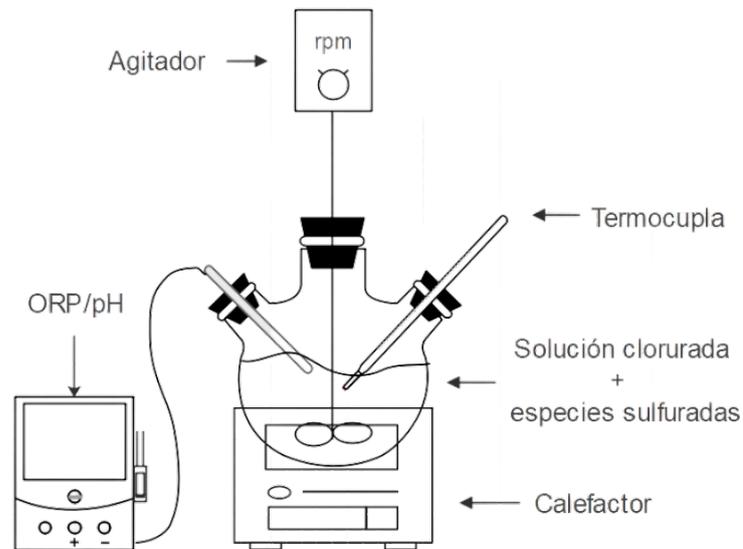


Figura 10. Sistema experimental utilizado para las pruebas de lixiviación de sulfuros en medio clorurado en reactor pyrex agitado.

A continuación, se enumeran los equipos utilizados para la realización de todas las pruebas de lixiviación agitada.

- Balanza analítica modelo Precisa XB 220A

Cumple con la función de masar los reactivos y concentrado mineral necesarios para la puesta en marcha de las pruebas de lixiviación. Es una balanza con mayor precisión y alcanza los 220 gramos. Además, posee un sistema de calibración automática.

- pH-metro Apera Instruments modelo Winkler PH700

Posee un rango de medición de pH -2 a 16. Antes de cada uso este equipo es calibrado con una solución buffer de tipo estándar a pH 7.

- Medidor de potencial Eh Hanna Instruments modelo Edge HI2002

Tiene un rango de potencial de  $-2000$  a  $+2000 \text{ mV}$ , compuesto por un electrodo de platino y un tipo de celda de referencia  $\text{Ag/AgCl KCl } 3.5 \text{ M} + \text{AgCl}$ .

- Agitador eléctrico BOECO Germany modelo OSD-20

Encargado de la agitación de la solución lixiviante. Posee un rango de dos velocidades para uso agitaciones entre 60 a 2.000 RPM.

- Agitador de placa calefactora magnética con tapa circular marca SCIOLOGEX SCI280-Pro

Cumple con la función de mantener la temperatura de trabajo constante de la solución. Llega hasta una temperatura máxima de 280°C.

- Filtrador al vacío modelo

El objetivo es filtrar la solución lixiviante con ayuda de un matraz Kitasato, un compresor de vacío y un embudo Buchner, de tal manera de obtener el concentrado sólido para fines de análisis de caracterización.

### **3.4 Procedimiento y programa experimental**

Luego de montado el sistema experimental se procede a su implementación en el laboratorio, el cual es realizado de tal manera de poner en marcha dos pruebas en simultaneo.

#### **3.4.1 Preparación de tamaño mineral**

El objetivo de la disminución mineral del concentrado fue obtener tamaños granulométricos específicos de operación, con el fin de facilitar el contacto de los agentes con el mineral presente en la solución de pruebas de lixiviación agitada.

La muestra mineral pasó por un proceso simple de roleado y cuarteado de las muestras, además, debido a que algunas partículas se encontraban aglomeradas fue necesario pasar un rodillo para obtener las partículas sueltas; después se procede a la clasificación por tamaño sobre las mallas Tyler #170, #200 y #325 usando un equipo de agitación Ro-Tap.

#### **3.4.2 Determinación inicial de cobre total y soluble**

Se clasificó por tamaño la muestra inicial, de modo que se tenían partículas de los siguientes tamaños: #-170/+200, #-200/+325 y #-325 , de cada tamaño de tomo 0.5 gramos en un vaso de precipitado para su posterior disolución con 20 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado sobre la plancha de calentamiento para disolver los sulfuros presentes, la reacción produce vapores de oxido nitrosos de color rojo, por lo cual se trabajó bajo la campana de extracción de gases, cuando ya no se producen más vapores rojizos se añade 100 mg de clorato de potasio (KClO<sub>3</sub>) que actúa como un catalizador de la reacción; se mantiene el vaso sobre la plancha hasta que el contenido liquido se reduce hasta  $2 \pm 1$  mL, en ese momento se retira el

vaso de la plancha de calentamiento y se deja enfriar, para añadir después 10 mL de  $\text{HNO}_3$  con lo cual se recupera el residuo, se calienta nuevamente hasta que el líquido se reduce a 5 mL, posteriormente se diluye con 50 mL de agua destilada y se filtra a través de papel Whatman No. 40 en un matraz de 100 mL, después de lavar varias veces el filtro se afora el matraz con agua destilada.

Esta solución final puede ser llevada al equipo de absorción atómica, en caso de estar muy concentrada y que el equipo no pueda hacer la lectura, se debe hacer una dilución con una concentración final de  $\text{HNO}_3$  de 5%. Los datos entregados confirmaron la composición mineralógica cuantitativa para el porcentaje elemental de cobre presente en el concentrado tal como muestra el Apartado 3.1.2.

### **3.4.3 Pruebas de lixiviación**

#### **- Procedimiento experimental**

Se prepara la solución de lixiviación de acuerdo con las condiciones experimentales y se carga al reactor Pyrex® con un volumen de 600 mL de acuerdo con el montaje experimental de la Figura 10. Una vez alcanzada la temperatura, se cargan 2 gramos de la muestra de concentrado y se comienza a tomar el tiempo. Esto se realizó en diferentes medios acuosos, temperaturas, tamaños de partículas, en donde todos los casos se utilizó una concentración de ácido sulfúrico constante de 15 g/L y aditivos variables presentes en la Tabla 3.

Se realiza un muestreo tomando muestras de 10 mL a diferentes tiempos hasta completar el tiempo total de 30 horas, con el fin de obtener una cantidad suficiente de solución rica en cobre y así lograr establecer el comportamiento del cobre extraído observado en base a las distintas pruebas conformadas.

Durante toda la prueba, el electrodo de potencial, el pH-metro y termómetro permanecen en contacto con la solución, enviando lecturas de potencial y pH al lector, además de registrar la temperatura respectivamente.

Una vez el proceso de lixiviación termina, se procede a llevar las muestras al laboratorio de análisis químico para determinar la concentración en g/L a las diferentes horas de extracción.

- Programa experimental

En la Tabla 3 se presenta el programa experimental, el cual sumó un total de 15 pruebas de lixiviación.

Tabla 3. Condiciones para las pruebas experimentales de lixiviación.

Etapa	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L	NaCl, g/L	Fe <sup>3+</sup> , g/L	Rango de tamaño	T, °C
I	15	0	0	#-170/+200	25
II	15	0	3,5	#-170/+200	25
III	15	50	3,5	#-170/+200	25
IV	15	0	35	#-170/+200	25
V	15	50	35	#-170/+200	25
VI	15	0	7	#-170/+200	25
VII	15	0	17.5	#-170/+200	25
VIII	15	0	1	#-170/+200	25
IX	15	50	0	#-170/+200	25
X	15	50	0	#-200/+325	25
XI	15	50	0	#-325	25
XII	15	30	0	#-170/+200	25
XIII	15	100	0	#-170/+200	25
XIV	15	50	0	#-170/+200	35
XV	15	50	0	#-170/+200	50

#### 3.4.4 Descripción análisis químico de las muestras de soluciones

La caracterización de las diferentes alícuotas se hace por medio de métodos de análisis químicos en el equipo de espectrofotometría de absorción atómica para determinar concentraciones de Cu y Fe, para lo cual se calientan las soluciones de lixiviación sobre la plancha de calentamiento hasta reducirlo a  $2 \pm 1$  mL. En ese momento se añaden 5 mL de HNO<sub>3</sub>, se deja calentar hasta reducirlo nuevamente a  $2 \pm 1$  ml y se añaden 20 mL de agua destilada tibia, se deja el vaso sobre la plancha por 10 minutos aproximadamente y luego se deja reposar hasta que tome temperatura ambiente. Después la solución se filtra en papel Whatman No. 40 en un matraz de 50 mL y se afora con agua destilada, en este punto la solución ya puede ser analizada en el equipo de absorción atómica, pero puede ser necesario diluir la solución debido a las altas concentraciones de Cu o Fe las cuales deben mantenerse dentro de la curva de absorbancia.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este apartado se presentan y analizan los resultados obtenidos del estudio de la lixiviación de un concentrado de cobre en medio cloruro. Durante el desarrollo de esta investigación, se evaluaron meticulosamente diversas variables, incluyendo [NaCl, g/L], [Fe<sup>3+</sup>, g/L], granulometría del mineral y temperatura de operación, con el propósito de comprender a fondo los procesos involucrados. La interpretación de estos resultados permitió recapitular las consecuencias en términos de extracción efectiva de iones de interés y ofrecer recomendaciones y conclusiones fundamentadas que contribuyeran al avance del conocimiento en la hidrometalurgia y a la toma de decisiones informadas en aplicaciones prácticas.

Los resultados de las pruebas preliminares realizadas en este estudio proporcionaron información esencial acerca de los elementos que incidieron en la lixiviación del concentrado de cobre a tamaño #-170/+200.

En pruebas preliminares se evaluó la relevancia de la agitación en este sistema. Se evidenció que la agitación fue un factor influyente hasta alcanzar una velocidad de 400 rpm. Sin embargo, cuando la agitación se incrementó a 450 rpm, no se observó un aumento adicional en la disolución de la esfalerita. Por lo tanto, se concluyó que una velocidad de agitación de 400 rpm resultó ser la adecuada para mantener una suspensión óptima de las partículas sólidas durante la lixiviación, y dicha velocidad se mantuvo constante en todas las pruebas realizadas de esta investigación.

Otro hallazgo fundamental de las pruebas exploratorias fue la presencia de una pequeña fracción de concentrado de cobre soluble con relación al total en la muestra. Este cobre soluble se atribuyó a la disolución casi instantánea superficial en todas las pruebas experimentales al entrar en contacto con los agentes lixiviantes, lo cual se reflejó en los análisis químicos de la muestra inicial. Por consiguiente, se realizaron correcciones en los datos experimentales para considerar esta contribución de cobre soluble en los resultados finales.

### 4.1 Efectos de parámetros

#### 4.1.1 Variación de la concentración de NaCl

El estudio analizó el efecto de la variación de la concentración de NaCl en la disolución del concentrado de cobre. Se estableció programa de trabajo que cumplía con un rango de concentración desde 0 hasta 100 g/L, manteniendo una temperatura ambiente, una concentración constante de 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una agitación invariable de 400 rpm, utilizando 2 gramos de concentrado de cobre en 600 mL de solución. En la Figura 11 se presentan los datos

relacionados con las tasas de lixiviación en función de las diferentes concentraciones de NaCl durante 30 horas.

En ausencia de NaCl, se observó que la tasa de lixiviación alcanzó solo un 13.09% de disolución en 30 horas, siendo la prueba que más baja extracción alcanzó en las mediciones. Esta tasa mostró una tendencia generalmente lenta y sostenida después de la sexta hora. Sin embargo, cuando se añadieron iones cloruro en concentraciones crecientes, la tasa de disolución del cobre aumentó significativamente, llegando a más del 35% en el mismo período. Esto representó un incremento del 22% en la disolución en comparación a la prueba sin adición de NaCl. Durante la primera hora, se notó un aumento proporcional al cloruro añadido en todas las etapas, con hasta un 25% de disolución inicial. Esta observación confirmó la influencia significativa del cloruro hasta una concentración de 100 g/L.

Por lo tanto, se estableció una relación directa entre el aumento de la concentración de NaCl y el porcentaje de cobre extraído. Sin embargo, un salto de 20 g/L a 100 g/L sólo logró incrementar un 6% en total la disolución de cobre, abriendo paso a utilizar concentraciones aún más elevadas de este compuesto para ver su efecto. Dependiendo de la solubilidad de los complejos iónicos partícipes entre cloro y cobre, se pudo ver un aumento en el cobre extraído al disolver compuestos del concentrado de cobre. La mayoría de los complejos formados se determinaron como solubles en la solución, lo que validó la relevancia del NaCl en la disolución del cobre.

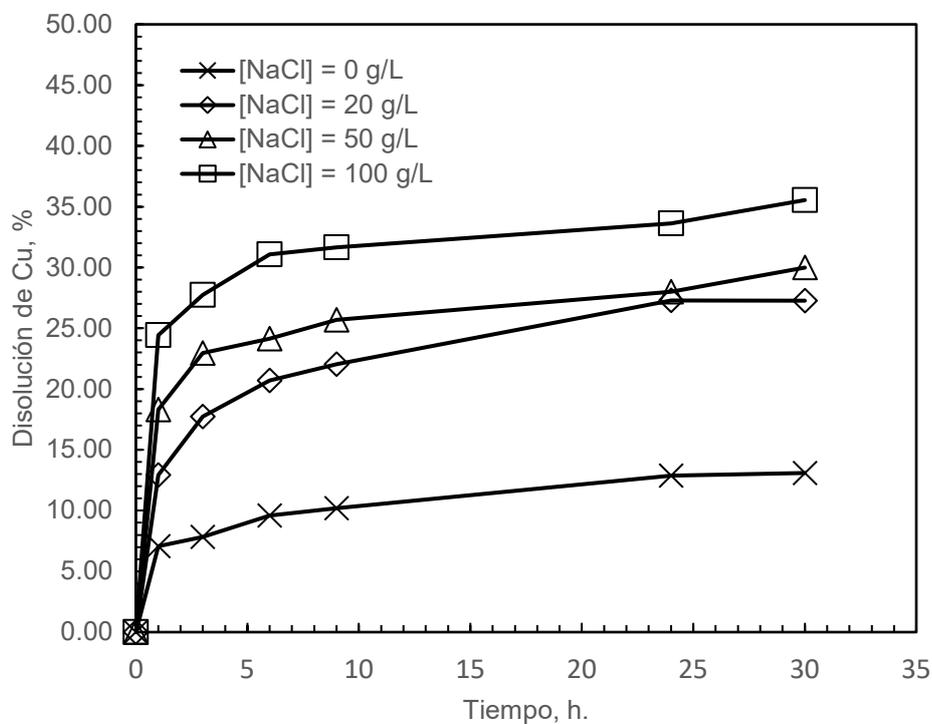


Figura 11. Efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, temperatura a 25°C, 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.

La razón detrás del efecto de los iones cloruro mostró la percepción de una incidencia en la velocidad de disolución del cobre, posibilitando una formación de una capa de azufre porosa alrededor de las partículas. Este efecto positivo del cloruro en la velocidad de lixiviación concentrado ha sido consistentemente observado en la literatura, según lo reportado por Lu et al. (2000). Se ha atribuido a diversas razones, como la formación de complejos estables de cobre, así como a la mayor porosidad del azufre elemental ( $S^0$ ) que se forma en presencia de iones cloruro ( $Cl^-$ ). Esta mayor porosidad mostró ser menos eficaz en comparación con la capa de azufre generada en soluciones que no contenían cloruro, lo que facilita que el reactante pueda ingresar a la superficie del mineral sin reaccionar previamente, confirmando lo postulado por Navarro et al. (2020).

#### **4.1.2 Variación de la temperatura**

Para determinar la influencia de la temperatura, se realizaron ensayos en la disolución del concentrado de cobre a mediciones de 25, 35 y 50°C. Para concretar el análisis se trabajó a condiciones constantes de 15 g/L de  $H_2SO_4$ , concentración de NaCl de 50 g/L y agitación determinada a 400 rpm en un tiempo de 30 horas, con 2 gramos de concentrado de cobre y 600 mL de solución total.

La Figura 12 ilustra los resultados, evidenciando que la temperatura ejerció un impacto significativo en la disolución del cobre. A 25°C, se alcanzó una recuperación de cobre del 29.99% en 30 horas de lixiviación, mientras que, al elevar la temperatura a 50°C, no sólo se notó un incremento considerable en comparación con las temperaturas previas para cada muestra, llegando a una disolución del 75.07% en el mismo lapso, sino que también se registró una variación más pronunciada entre las muestras de la primera y última hora, reflejando una óptima cinética de reacción. Se concluyó que la temperatura, como variable, promovió el movimiento de las moléculas en la solución, favoreciendo así su rápida difusión.

Adicionalmente, se observó que la extracción del metal fue notablemente más alta que en la primera hora, casi duplicando los porcentajes de extracción al transitar de 25°C a 50°C. En resumen, en el ámbito de la lixiviación de minerales sulfurados, la temperatura ejerció un papel beneficioso en el proceso de extracción. Al incrementarse la temperatura, generalmente se potenció la cinética de las reacciones químicas involucradas y la tasa de difusión de los agentes reactivos. Esto se atribuyó a que la energía térmica adicional otorgó a las moléculas la capacidad de superar las barreras energéticas de activación, facilitando así las reacciones químicas y la disolución de los componentes deseados.

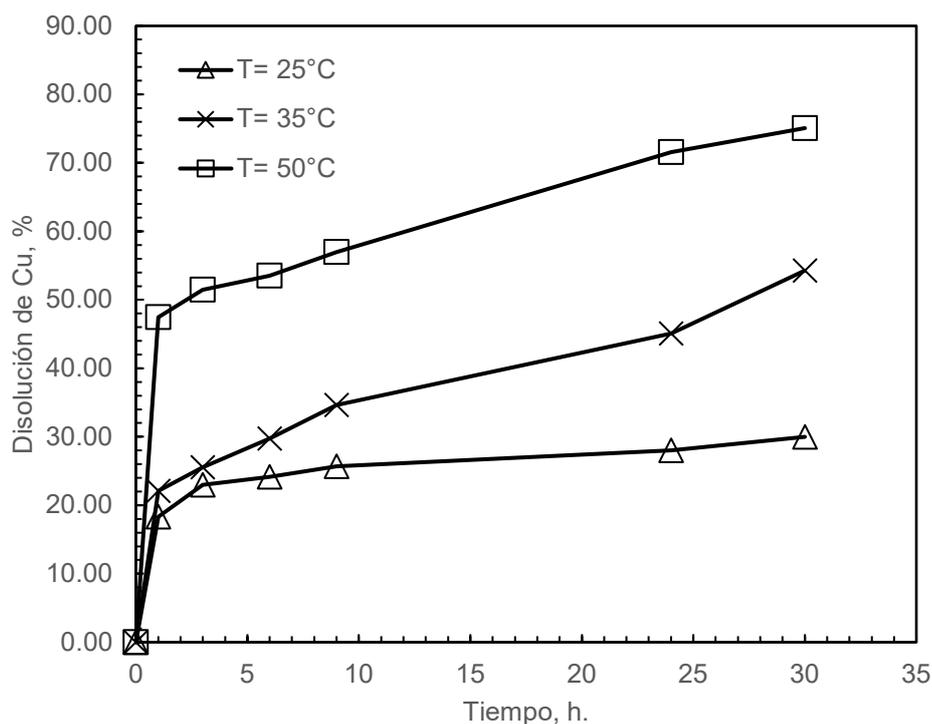


Figura 12. Efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.

En consideración a estas especies, tal como afirmaron las investigaciones de Dutrizac et al. (1970), enfatizaron la necesidad de tener en cuenta el control de la temperatura para mejorar la eficiencia en la extracción de metales de minerales como la bornita y otros sulfurados. Por su parte, Velásquez-Yevenes et al. (2010b) propusieron que, bajo condiciones de elevada temperatura (sobre 25°C) la capa protectora resultaba más permeable y menos inactiva.

#### 4.1.3 Variación del tamaño de partícula

La determinación del tamaño de partícula se identificó como un factor esencial para maximizar las tasas de disolución del cobre. En este estudio, se examinó la disolución del concentrado de cobre utilizando diferentes tamaños de partículas clasificadas en mallas Tyler de: #-170/+200, #-200/+325 y #-325. Todas las demás variables se mantuvieron constantes durante el experimento, lo que incluyó una velocidad de agitación de 400 rpm, 2 gramos de concentrado de cobre, una temperatura de 25°C, una concentración de 50 g/L de NaCl, 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y un tiempo de lixiviación de 30 horas.

La Figura 13 ilustra de manera evidente un incremento sustancial en la disolución selectiva de cobre del concentrado, demostrando que la recuperación del mineral de cobre se potenciaba al reducir la dimensión de las partículas. Para la malla más fina (-325) se registró un 38.50% de disolución de Cu tras 30 horas de lixiviación, en contraste con un 29.99% para la malla #-170/+200, lo que representó un incremento del 8.5% en la extracción bajo idénticas condiciones.

Con la liberación más completa de las partículas sólidas, la superficie específica disponible para el proceso se amplió, beneficiando la disolución del cobre en un medio cloruro. Esta condición permitió que las moléculas se desplazaran con mayor agilidad a través de la superficie de las partículas, resultando en mayores fracciones reaccionadas en tiempos reducidos, en contraposición a partículas de mayor dimensión.

Esto sugiere que las tasas de reacción se aceleraban con partículas de menor tamaño, alcanzando mayores porcentajes de conversión bajo idénticas condiciones de pH, agentes lixiviantes y temperatura. Sin embargo, el mineral de mayor granulometría demandaría un periodo más extenso para su reacción y, en otras palabras, partículas más pequeñas resultan en una mayor extracción de cobre. Este descubrimiento subraya la relevancia de considerar el tamaño de partícula en el proceso de lixiviación para maximizar la obtención de cobre desde un concentrado de bornita y calcopirita (Lu & Dreisinger, 2013). Esta observación fue respaldada por el modelo cinético seleccionado, indicando que, en partículas de mayor dimensión, la difusión en el sólido poroso debía atravesar una distancia extendida en comparación con partículas menores, lo que disminuía notablemente la tasa de reacción. En el contexto de la lixiviación en medio cloruro, es conocido que la presencia de cloruro puede potenciar la disolución de ciertos minerales, facilitando la liberación de metales. Cuando la reacción estaba controlada por procesos químicos o difusión en la capa límite de la solución, la cinética generalmente no se veía afectada por el tamaño de las partículas, dado que los fenómenos dominantes estaban vinculados con características superficiales o soluciones.

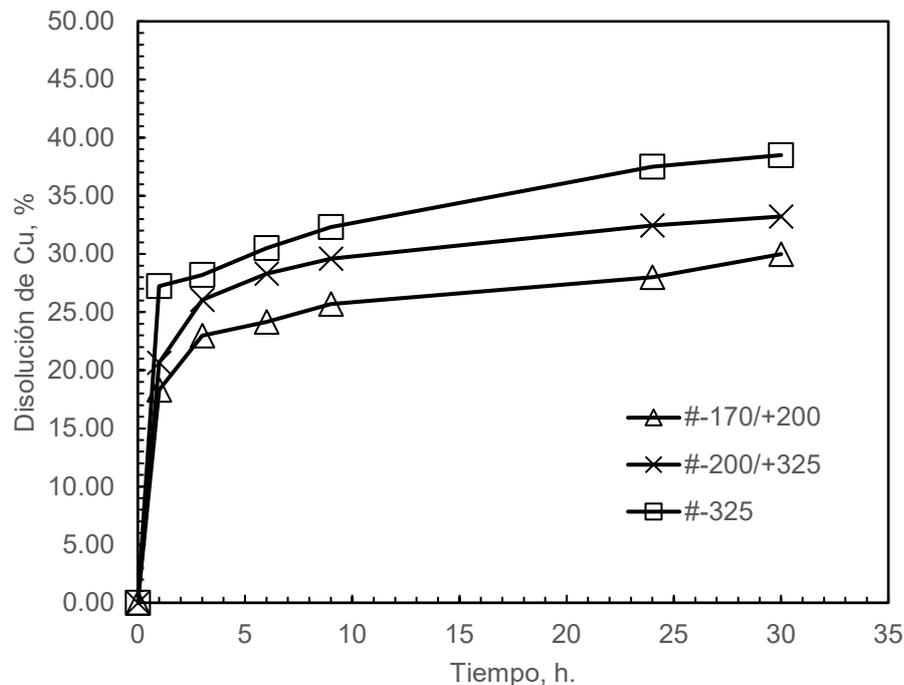


Figura 13. Efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Temperatura de 25°C, 50 g/L de NaCl, 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y agitación constante de 400 rpm.

#### 4.1.4 Variación de la adición de $\text{Fe}^{3+}$

Dado a los reportes publicados en diferentes investigaciones han dejado en claro que la presencia de ión férrico en la solución tuvo un impacto significativo en la disolución de sulfuros de cobre. Para analizar la influencia de la concentración de férrico se llevaron a cabo pruebas de lixiviación utilizando una solución compuesta en un rango de concentraciones entre 1 y 35 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ , manteniendo constante en todas las pruebas las condiciones de temperatura a  $25^\circ\text{C}$ , sin adición de NaCl, la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 15 g/L, 2 gramos de concentrado de cobre con un tamaño de partícula de #-170/+200 en 600 mL de solución y la velocidad de agitación en 400 rpm. El tiempo total de lixiviación fue de 30 horas. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14.

Los resultados mostraron que la adición de bajas concentraciones de iones férricos (1.0 y 3.5 g/L) mejoró la recuperación de los iones de cobre en comparación con la prueba donde no se añadieron iones férricos. Sin embargo, al incrementar la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  de 7.0 a 35 g/L en el sistema, se notó una disminución en los porcentajes de cobre extraído, afectando negativamente la disolución del cobre y reduciendo su recuperación total en 30 horas, fluctuando entre 28.22% y 25.53%, en contraste con el 47.47% a baja concentración.

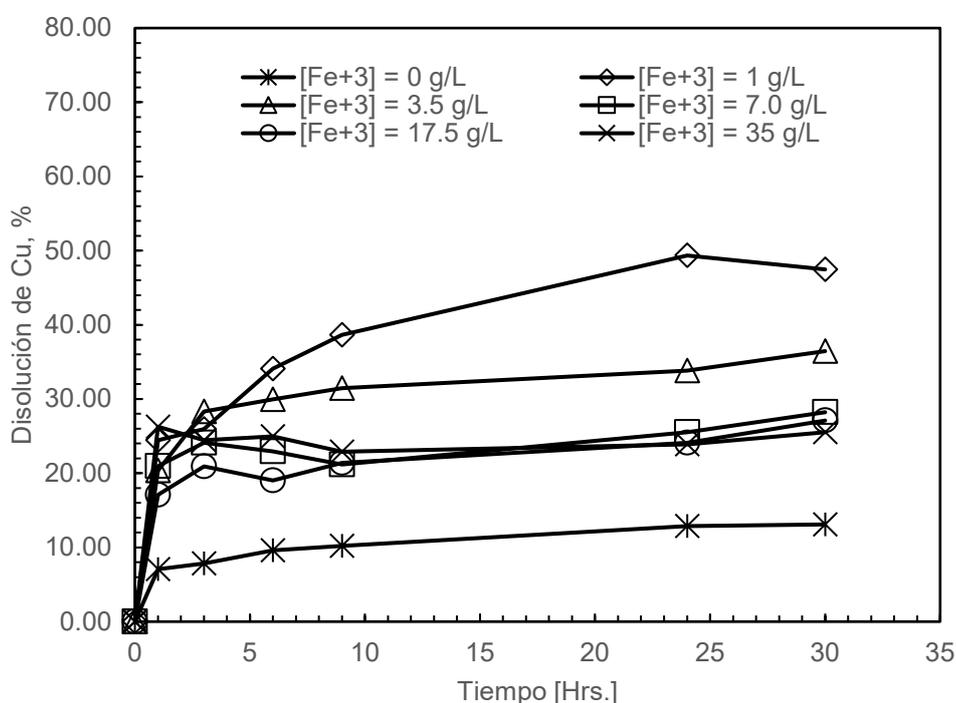


Figura 14. Efecto de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de #-170/+200, temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , 15 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agitación constante de 400 rpm.

En relación con estos resultados, se concluye una correlación directa con lo propuesto por Córdoba et al. (2008), quienes también coincidieron en que la velocidad de disolución aumentó positivamente con la concentración inicial de iones férricos añadidos al sistema. Sin embargo, este efecto fue más notorio a bajas concentraciones. A altas concentraciones de iones férricos, el impacto se tornó insignificante.

Además, investigaciones de diferentes autores, como como (Dutrizac, 1981), Majima et al. (1985), presentaron conclusiones variadas sobre cómo las concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  afectaron la cinética de reacción. Determinaron que concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  por debajo de 0.01 M favorecieron la cinética, mientras que otros reportaron cinéticas de lixiviación reducidas bajo condiciones específicas. Por ejemplo, Vilcáez et al. (2009) indicaron que la adición de férrico (0.08 M y 0.125 M) mejoró solo la velocidad inicial de lixiviación, pero no al final.

Estos resultados subrayan la importancia durante la etapa de lixiviación de la bornita que no es necesaria la adición de  $\text{Fe}^{3+}$  como agente oxidante según lo demostrado por Navarro et al. (2020), ya que el mismo mineral lleva especies de hierro solubles.

#### **4.1.5 Variación de la adición de NaCl y $\text{Fe}^{3+}$**

A raíz de los resultados previos, quedó evidenciado que la presencia de férrico y NaCl por separado en la solución ejerció un impacto significativo en la cinética de disolución de minerales sulfurados de cobre. A partir de esto se realizaron pruebas de lixiviación con NaCl- $\text{Fe}^{3+}$ , en las cuales se incorporaron diversas concentraciones de cloruro de sodio y cloruro férrico a la solución lixivante en combinaciones de ambos, con el propósito de alterar el potencial redox inicial de la solución. En todos estos experimentos, las demás condiciones de lixiviación fueron mantenidas constantes: se estableció una velocidad de agitación de 400 rpm, se fijó una temperatura de 25°C, se utilizó una concentración de NaCl de 50 g/L, se aplicó una concentración constante de 15 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se emplearon 2 gramos de concentrado de cobre de tamaño de malla # - 170/+200 en 600 mL de solución.

La Figura 15 muestra la disolución de iones Cu desde el concentrado lixiviado, siendo utilizadas adiciones de iones férricos de 3.5 y 35 g/L, y adiciones de NaCl de 50 g/L de concentración en la solución inicial.

Los resultados mostraron que la adición de bajas concentraciones de iones férricos (3.5 g/L) mejoró levemente la cinética de disolución de cobre, tal como lo discutido en el apartado 4.1.4. No obstante, cuando las adiciones de iones férricos se incrementaron a 35 g/L, la cinética de disolución se vio deteriorada. Con la adición de 3.5 g/L de férrico, la extracción de Cu obtenida fue del 36.45%, mientras que cuando la concentración inicial de iones férricos aumentó a 35 g/L,

solo se logró una disolución de Cu del 25.53%. Por otro lado, cuando NaCl fue adicionado al sistema, la disolución de Cu obtenida fue superior a la alcanzada cuando no se añadió. Por lo tanto, las adiciones de NaCl mostraron un aumento significativo en la lixiviación del concentrado pasando de 13.09% a un 29.99%, duplicando la extracción.

Asimismo, la adición simultánea al sistema de iones férrico junto a NaCl incrementa ligeramente la extracción de iones de cobre en el sistema, mostrando un leve aumento en la lixiviación de la calcopirita, pero tampoco se observó una disminución de la cinética al aumentar las cantidades iniciales de ferroso. Con adiciones de 3.5 g/L de férrico y 50 g/L de NaCl, se obtuvieron disoluciones de alrededor de 41.05%, en cambio, para adiciones de 35 g/L de férrico y 50 g/L de NaCl llegaron a 31.48%.

El efecto sinérgico de NaCl y  $Fe^{3+}$  mejora la cinética y eficiencia de la lixiviación del cobre significativamente en comparación con cualquiera de las sales solas. En resumen, NaCl y  $Fe^{3+}$  son reactivos críticos en la lixiviación agitada de concentrados de cobre para mejorar la extracción y cinética de reacción del cobre. Sus concentraciones deben optimizarse para cada concentrado específico.

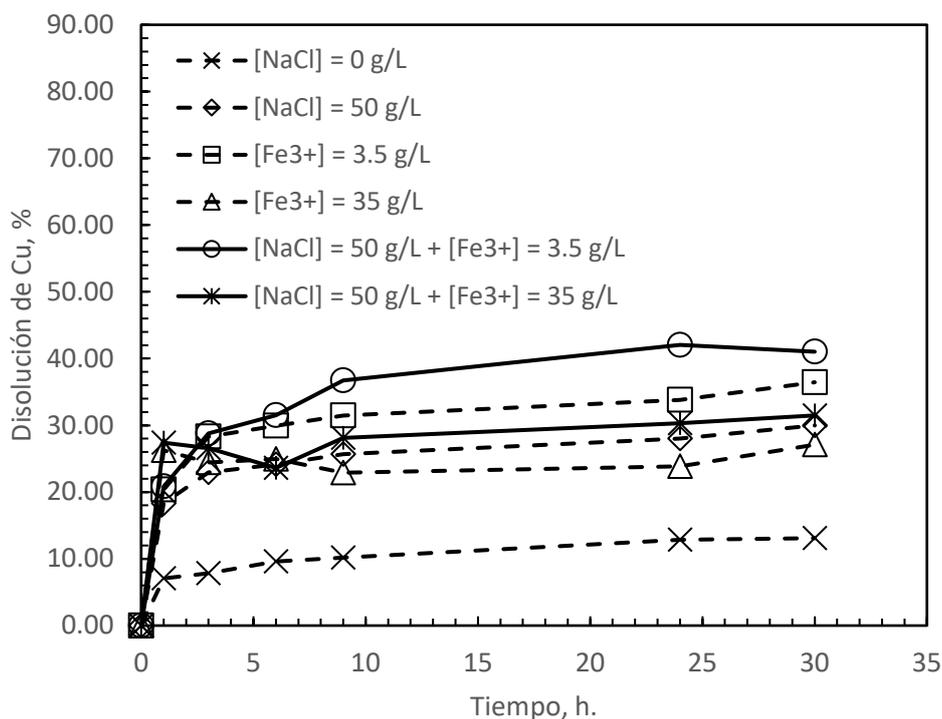


Figura 15. Efecto de la concentración de  $Fe^{3+}$  y 50 g/L de NaCl en simultáneo en la lixiviación de concentrado de cobre. Condiciones experimentales: Tamaño de partícula de # -170/+200, temperatura de 25°C, 15 g/L de  $H_2SO_4$  y agitación constante de 400 rpm.

## 4.2 Mediciones de potencial Redox

Las mediciones de potencial redox ORP y pH de la solución para las pruebas de lixiviación fueron constantemente medidas al retiro de las diferentes alícuotas. Es importante destacar que el ORP óptimo dependió de las concentraciones de iones ferrosos y cúpricos en la solución.

En la Figuras 16 se observan los valores de ORP para la lixiviación variando las concentraciones de NaCl obtenidas en un período de 30 horas. A medida que las pruebas fueron desarrolladas, se pudo revelar como el potencial incrementó junto a la disolución de cobre, notando un incremento paulatino del potencial, que ocurrió a todas las horas a medida que aumentó la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  en el sistema, incluso superando el rango establecido por la investigación presentada por (Velásquez, 2009) en la cual se planteó un rango crítico para la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, para extraer un porcentaje satisfactorio de cobre encontrada entre los 560-520 mV vs SHE.

Por ejemplo, con 20 g/L de NaCl, el rango de potencial estuvo comprendido entre 340-397 mV vs Ag/AgCl (540-597 mV vs SHE), en comparación con los 386-437 mV vs Ag/AgCl obtenidos con 100 g/L de NaCl (586-637 vs SHE). En las primeras horas, el potencial redox de la solución comenzó a incrementar gradualmente y logró una estabilidad, la cual es bastante notoria a la concentración de más alta de NaCl. Para la prueba sin NaCl, el potencial también mostró un comportamiento constante con nula variación en el potencial, explicado por el bajo aporte de ferroso y cúprico en la solución del mineral en un ambiente sulfato, variando en un potencial promedio entre 329-357 mV vs Ag/AgCl (529-557 mV vs SHE).

Los altos potenciales de oxidación se debieron a las altas concentraciones de ion  $\text{Cl}^-$  presente en la solución, tal como lo descubierto por los autores Velásquez-Yevenes et al. (2010b), el cual plantearon que a elevadas concentraciones de cloruro puede elevar el rango del potencial de la solución.

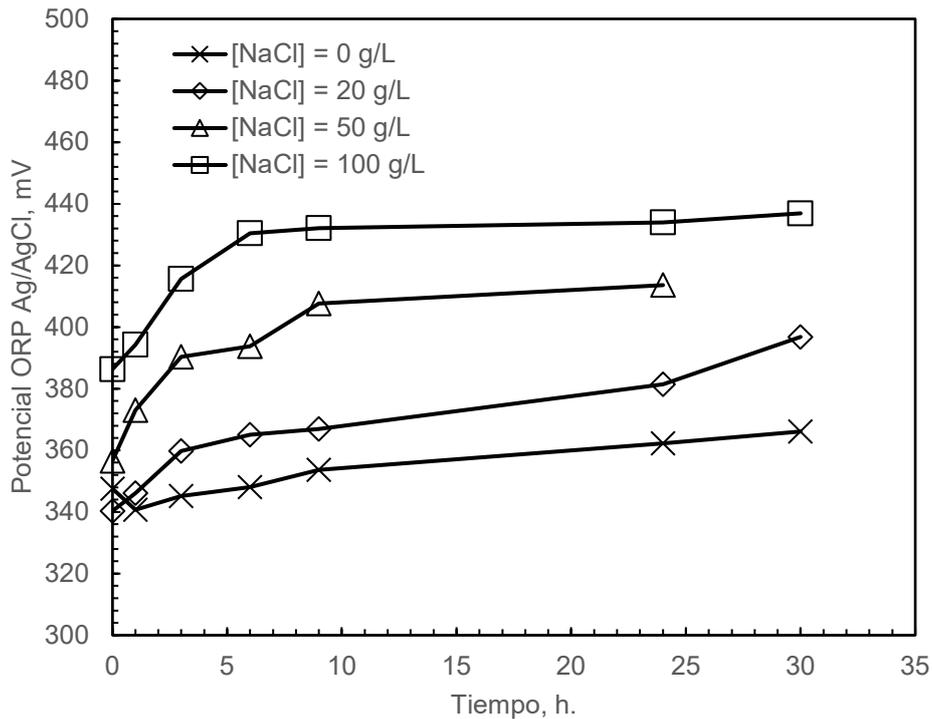


Figura 16. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente con variación de concentraciones de NaCl.

En la Figura 17 son presentados el rango de potenciales redox de la solución, referido al electrodo de Ag/AgCl para el análisis de efecto de temperatura en el rango de 25 a 50°C. Se pudo ver como después de un período de 1 hora de reacción, se observa que el potencial redox disminuyó considerablemente en todas las temperaturas, pero esta disminución es más pronunciada a temperaturas más altas. Por ejemplo, a 25°C, se registra un potencial redox mínimo de solamente 357 mV vs Ag/AgCl en comparación con los 424 mV vs Ag/AgCl a 50°C medidos. Este mayor descenso del potencial a 50°C se asoció con una velocidad de disolución más rápida de los minerales de cobre.

A la primera hora de lixiviación y a 50°C, se obtuvo una cinética rápida de disolución, lo que generó suficiente cantidad de iones ferrosos que hicieron disminuir el potencial. Después de esa primera hora, el potencial redox comienza a aumentar gradualmente para todas las variaciones de temperatura en un rango de 30 horas de evaluación.

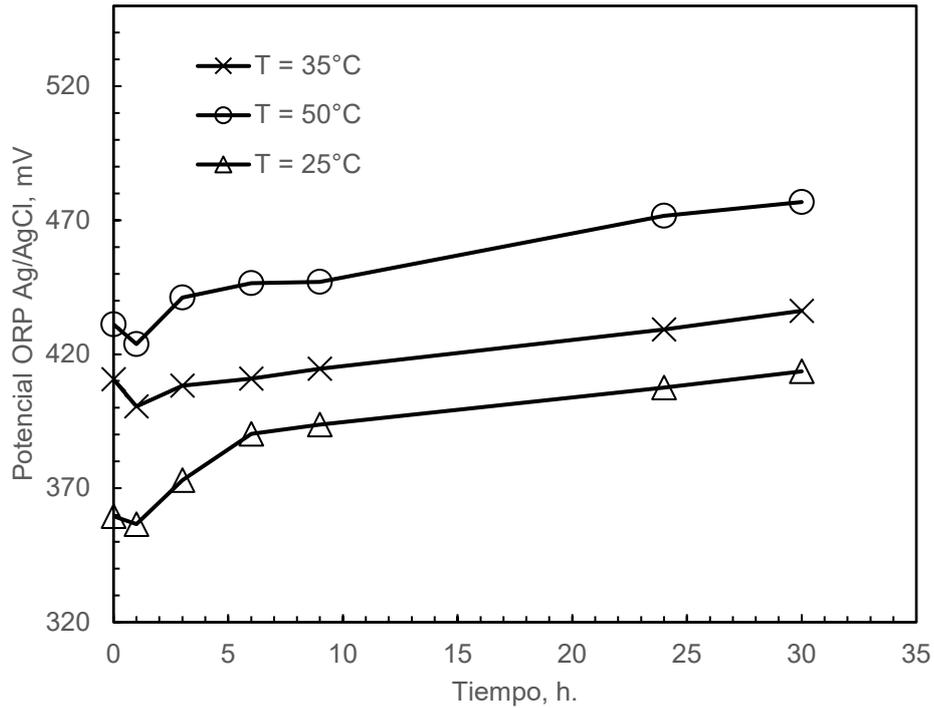


Figura 17. Medición del potencial redox de solución a concentración de NaCl constante de 50 g/L en variación de la temperatura de operación.

Las mediciones del potencial de solución variando el tamaño de partícula de la muestra inicial son presentadas en la Figura 18. La variación del potencial de la solución durante la etapa de lixiviación mostró una tendencia parecida para los tres diferentes tamaños de partícula estudiados, alcanzando un valor de potencial de alrededor de 410 mV vs Ag/AgCl.

Es imperativo destacar que, al analizar el comportamiento del potencial redox en las tres evaluaciones experimentales llevadas a cabo, se observó una congruencia notable en sus tendencias. No obstante, al inicio del proceso de lixiviación, se manifestó una discrepancia en el potencial para las partículas que se encuentran en el rango granulométrico inferior a la malla Tyler #-200/+325. Esta particularidad se traduce en un rango de potencial inicial más bajo, alcanzando una estabilización alrededor de la sexta hora. Dicha estabilización se caracteriza por establecer un espectro de potencial más expansivo, lo cual se traduce en una eficacia superior en la disolución de iones de cobre. Es esencial subrayar que, para partículas de mayor tamaño, la necesidad de un potencial redox elevado se vuelve primordial para alcanzar una eficiencia de lixiviación equiparable a la obtenida con partículas de menor tamaño en un rango específico.

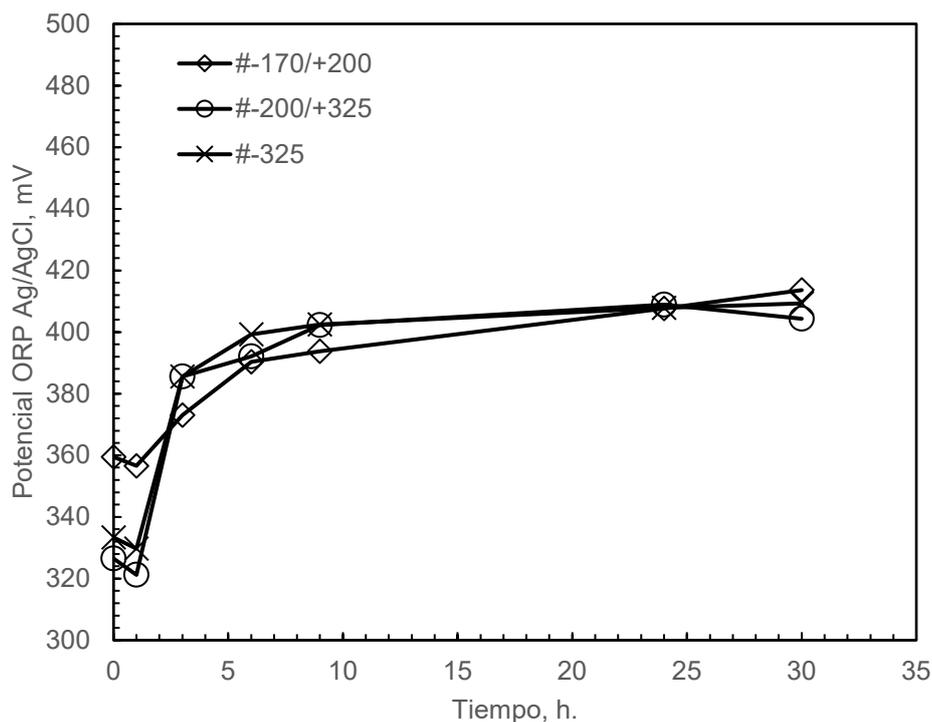


Figura 18. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente, concentración de NaCl constante en variación del tamaño de partícula.

Seguindo la revisión realizada en la sección bibliográfica, hay consenso entre los investigadores en cuanto a la existencia de un umbral crítico de potencial (entre 450 y 500 mV vs SHE). Por encima de este umbral, la velocidad de disolución de cobre disminuyó debido al fenómeno de pasivación que se desencadena en estos niveles de potencial. Así, es plausible inferir que la reducción en la cinética de disolución del cobre proveniente de la calcopirita al agregar cantidades considerables de compuestos férricos está relacionada con los altos potenciales redox de la solución durante la prueba. Estos potenciales permanecieron por encima de los 560 mV vs Ag/AgCl durante toda la duración del proceso de lixiviación en los casos de una concentración de mayor a 7.0 g/L. Este comportamiento se ilustra en la Figura 19, donde se muestran las mediciones del potencial redox de la solución para diferentes adiciones iniciales de compuestos férricos.

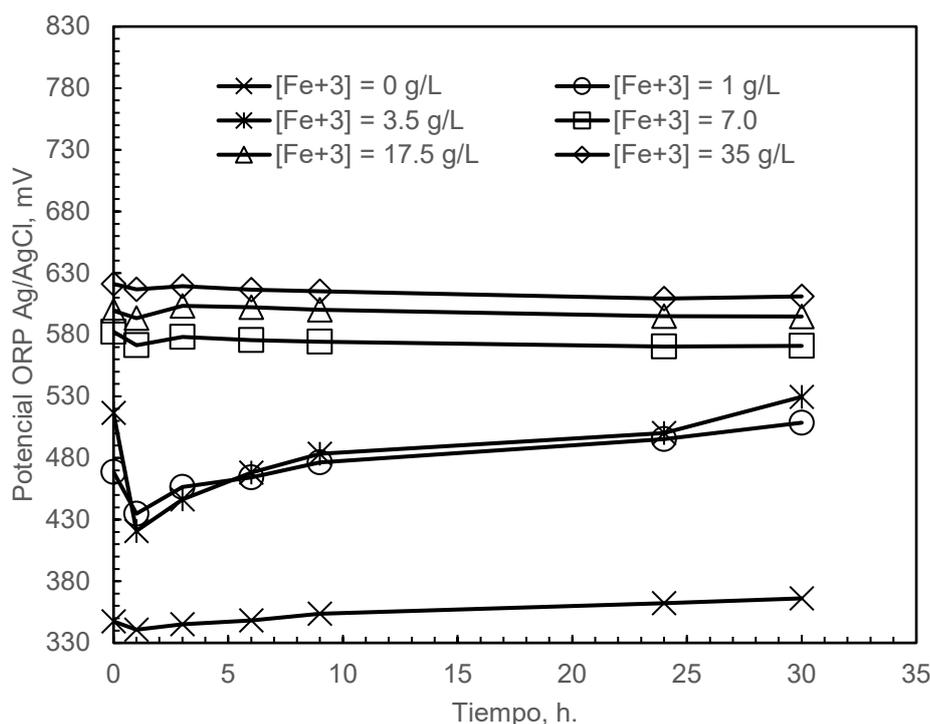


Figura 19. Medición del potencial redox de solución a temperatura ambiente, concentración de NaCl constante en variación de adición de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Como se puede observar, la dinámica del potencial redox de la solución difirió en función de las concentraciones iniciales de compuestos férricos presentes en el sistema. Cuando estas concentraciones son elevadas (superiores a 7.0 g/L), se evidenció una variación temporal distinta en comparación con la que se observa cuando las concentraciones de férrico son inferiores a 3.5 g/L. En el primer escenario, el potencial experimentó únicamente una leve reducción a lo largo del tiempo, permaneciendo por encima de los 560 mV vs Ag/AgCl y tomando un comportamiento notoriamente sin variación en los valores de potencial redox. Este valor se encontró por encima del umbral crítico previamente mencionado, el cual dificulta la disolución de la calcopirita. Esto lleva a una generación insuficiente de compuestos ferrosos que puedan contribuir a reducir este potencial durante el proceso de lixiviación.

En el segundo escenario, en el que las concentraciones iniciales de compuestos férricos son bajas a 3.5 g/L, el potencial redox de la solución disminuyó en la primera hora, llegando incluso a alcanzar los 420 mV vs Ag/AgCl. Luego, a medida que avanzaba la lixiviación, este potencial comenzó a aumentar, manteniéndose dentro e incluso sobrepasando por poco los valores críticos descritos por Parker et al. (1981). Como se mencionó anteriormente, la disminución inicial del potencial se atribuyó a la oxidación directa de minerales refractarios por el compuesto férrico. Esta reacción genera una cantidad suficiente de iones ferrosos que contribuyen a reducir el potencial de la solución. La generación rápida de iones ferrosos fue seguida por una oxidación más lenta de estos iones a compuestos férricos, lo cual se reflejó en el aumento gradual del potencial.

### **4.3 Modelo cinético para la lixiviación en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl**

La disolución del cobre se pudo analizar utilizando el modelo cinético de núcleo recesivo. Dependiendo de los parámetros de lixiviación, la disolución de minerales sólidos en lixiviantes pudo describirse mediante un proceso gobernante: modelo por reacción química.

Los experimentos se realizaron con partículas minerales de tamaño homogéneo y una proporción reducida de sólidos en relación con el líquido (2 gramos de mineral por 600 mL de solución). A partir de esto, se aplicaron las ecuaciones integradas asociadas a los controles por reacción química y difusión en el producto sólido, mencionadas en las Ecuaciones (14) y (19). Con el objetivo de identificar el modelo cinético más adecuado a los datos recolectados, se elaboraron gráficos utilizando funciones específicas que reflejaban las fracciones de cobre disueltas en función del tamaño de partícula y las variaciones de temperatura, y, por medio, de la comparativa de los coeficientes de correlación ( $R^2$ ), que indican la linealidad general de los datos experimentales en función del tiempo para todos los efectos estudiados, se discriminó el control gobernante. En este análisis, "X" simbolizaba la fracción reaccionada del mineral durante los ensayos.

Es relevante señalar que los modelos se ajustaron principalmente a partir de la primera hora de estudio. Inicialmente, se reconoció que el principal factor de control de ambos efectos evaluados fue el mecanismo de cinética por reacción química. Un mecanismo podía estar predominantemente influenciado por la reacción química, en lugar de la difusión a través de un sólido poroso, dependiendo de las condiciones y características del mineral en cuestión. Las condiciones iniciales de lixiviación, incluyendo la concentración del lixivante, temperatura y pH, favorecían una reacción química óptima. Esta reacción se manifestó con rapidez y eficiencia, evidenciando este control dominante en lugar de la difusión, debido a las altas tasas de extracción en las primeras horas que respaldaban esta conclusión en el proceso de lixiviación.

#### **4.3.1 Análisis cinético de la distribución granulométrica**

De acuerdo con los resultados experimentales, la disolución del cobre fue modelada utilizando tanto la reacción química como la difusión a través de la capa de producto, las cuales son presentadas en las Figuras 20 y 21, respectivamente. Para diferentes distribuciones de tamaño de partícula utilizadas en los experimentos de lixiviación, se observó que, durante el intervalo de 1 a 30 horas, ambos mecanismos cinéticos presentaban un valor de  $R^2$  similar evidenciado en la Tabla 4. Esto implica que tanto el modelo cinético por reacción química superficial y la difusión a través de un producto poroso no son concluyentes para concluir la predominancia en el control de la disolución del cobre para la variación de todos los tamaños granulométricos estudiados.

En la lixiviación de minerales sulfurados típicos de cobre, a menudo se forma una capa porosa en la superficie del mineral debido a la formación de productos poco solubles o a alteraciones estructurales del propio mineral estudiado, pero por factores como la rapidez de la reacción química, las condiciones de lixiviación, el tamaño de partícula del mineral y el tiempo de lixiviación influyeron directamente en la velocidad de reacción, resumiendo en una combinación entre ambos modelos.

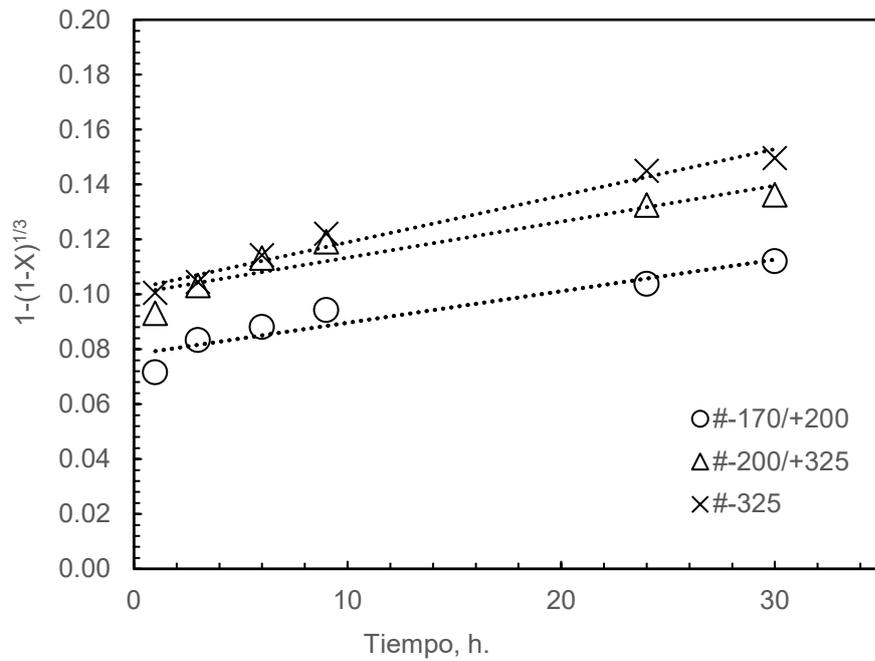


Figura 20. Ajuste del modelo cinético para diferente tamaño de partícula para el caso de control por reacción química.

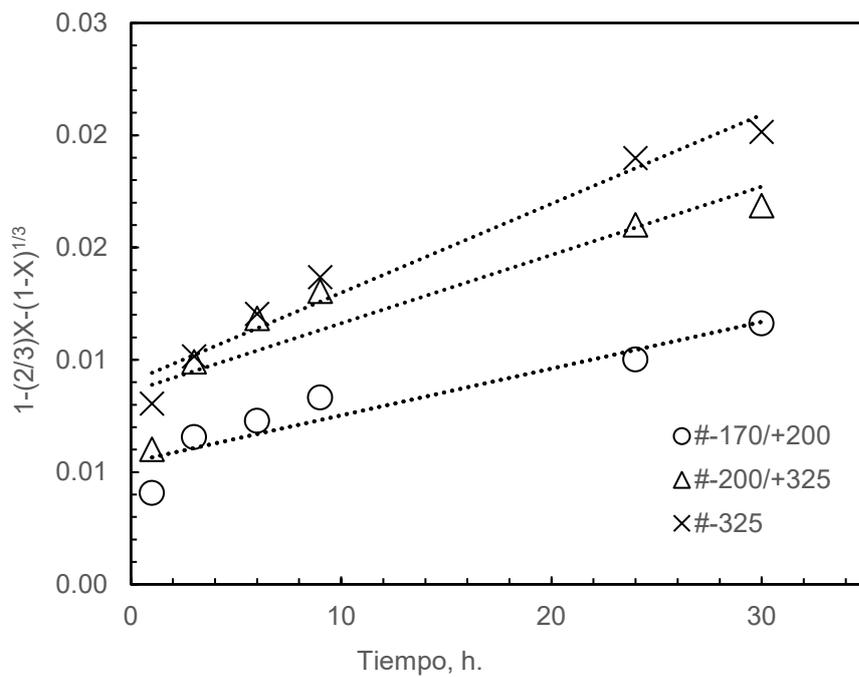


Figura 21. Ajuste del modelo cinético para diferentes temperaturas para el caso de control por difusión a través de un producto sólido.

Adicionalmente, en relación con los ajustes de tendencia aplicados a cada etapa de los modelos y, por medio, de la constante cinética global “k” para cada tamaño de partícula (siendo representado por la pendiente de cada recta) fue posible evaluar la dependencia lineal de la cinética de reacción y corroborar su predominancia en la disolución. En consecuencia, la dependencia de la constante cinética global con el inverso del tamaño de partícula inicial es presentado en la Figura 22, mostrando una buena dependencia de los valores presentados, en comparación al ajuste presentado por la dependencia cinética de la expresión por reacción a través de un producto poroso de la Figura 23, el cual verifica que el control de la reacción de la disolución de cobre soportó la aplicabilidad del modelo de reacción química presentado en la Ecuación (14) mostrando una tendencia lineal de 0.9718 en comparación a 0.9361 respectivamente.

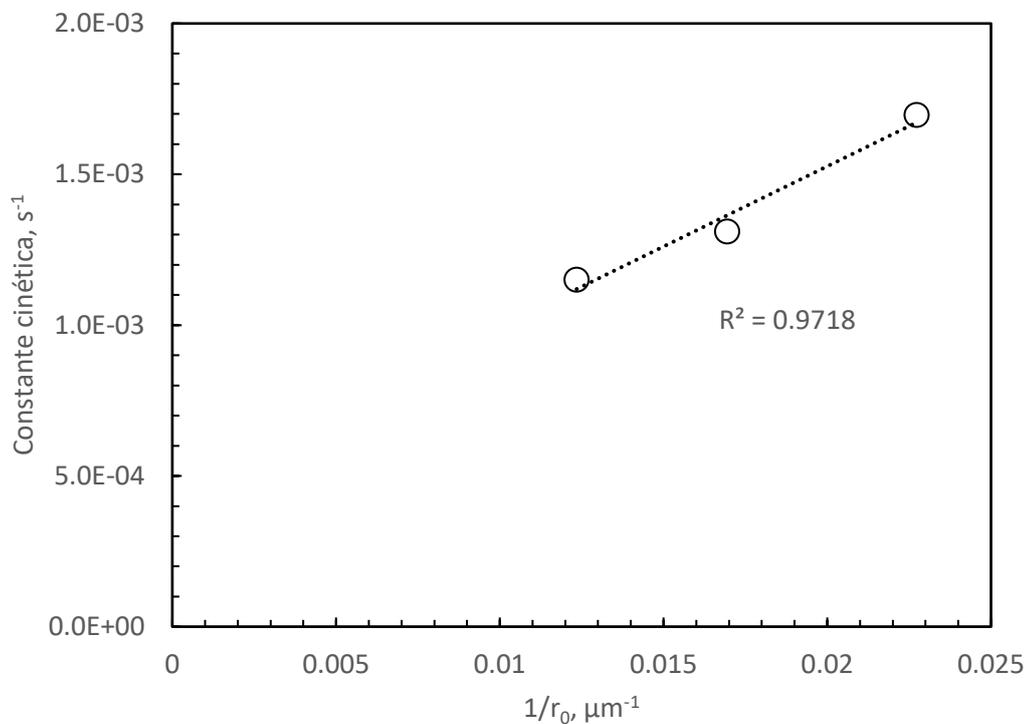


Figura 22. Dependencia de la constante cinética global con el inverso del tamaño de partícula inicial de concentrado de cobre en medio cloruro.

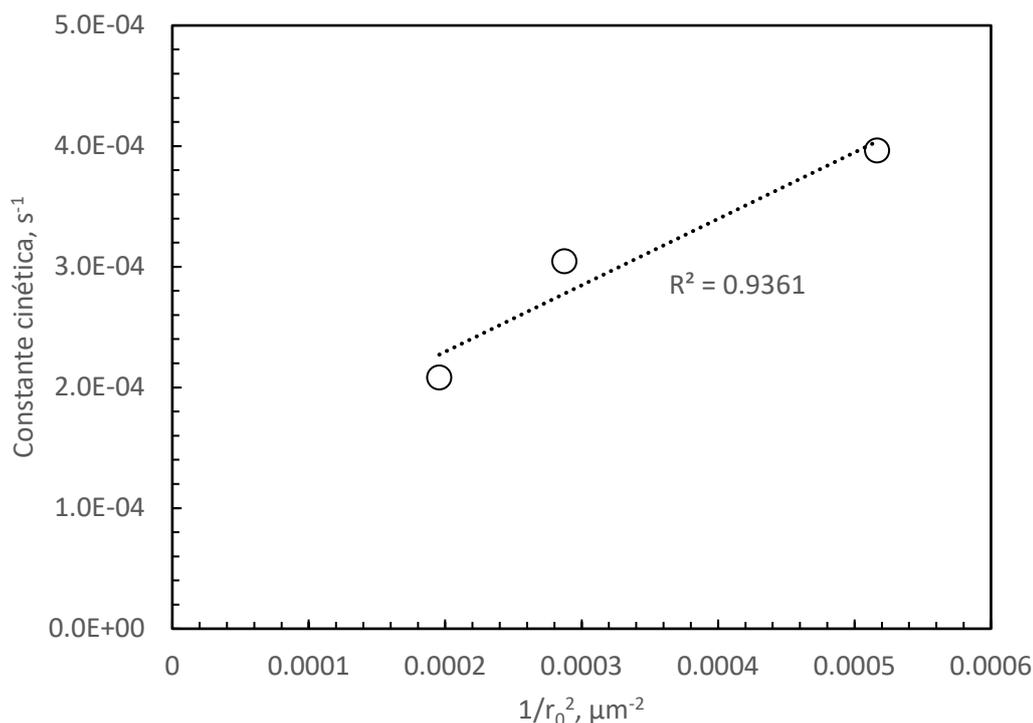


Figura 23. Dependencia de la constante cinética global con el inverso del tamaño de partícula inicial al cuadrado de concentrado de cobre en medio cloruro.

#### 4.3.2 Análisis cinético de la temperatura de reacción

Los resultados del efecto de la temperatura son presentados en la Figura 23 y 24, mostrando la tendencia del perfil de lixiviación del concentrado de cobre a diferentes temperaturas de reacción en relación con el tiempo para ambos modelos cinéticos (Ecuación (14) y (19)).

En todos los casos presentados se compararon los coeficientes de correlación ( $R^2$ ), variando la temperatura a 25, 35 y 50°C. Con respecto a este análisis, similar a la variación del tamaño de partículas, no hay un modelo específico que describe el mecanismo cinético gobernante para el caso de la disolución del concentrado de cobre, observando semejanza entre los coeficientes de correlación, concluyéndose indiscutible para las tres etapas de evaluación después de la primera hora de lixiviación. Por tanto, se observó que los datos experimentales de la reacción ajustaron de manera óptima a un modelo de velocidad de disolución representada por un mecanismo mixto, demostrando, en evidencia, mediante las líneas rectas mostradas en la Figura 23 con coeficientes de regresión que discrepan entre 0.9332 y 0.9970 para las temperaturas experimentales según se detalla en la Tabla 4, indicando que una gran proporción de la variabilidad en los datos es bien ajustada por los modelos de reacción química y difusión a través de una capa de producto poroso.

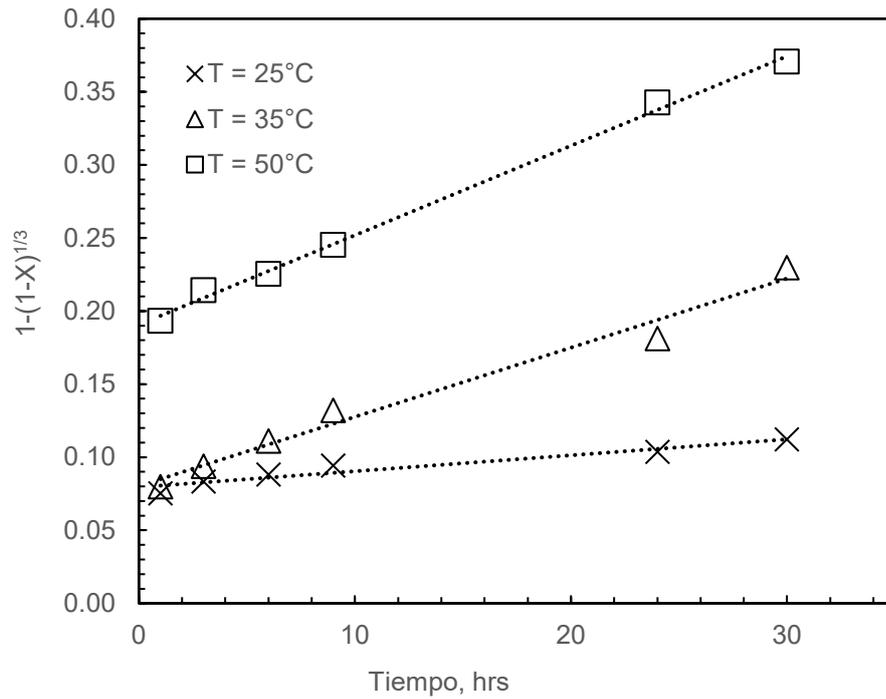


Figura 23. Ajuste del modelo cinético en diferentes temperaturas para el caso de control por reacción química.

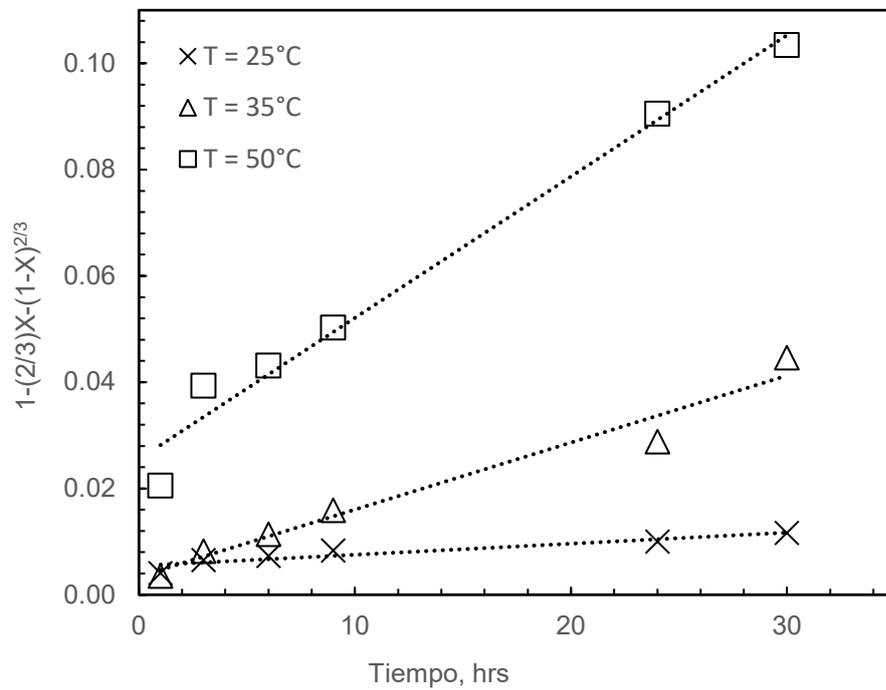


Figura 24. Ajuste del modelo cinético en diferentes temperaturas para el caso de control por difusión a través de un producto sólido.

Por otro lado, por medio de las constantes cinéticas “k” presentes en la Tabla 4 para cada temperatura de las distintas experiencias fue posible determinar la energía de activación a partir de las pendientes de las líneas rectas mostradas en la Figura 23 y así justificar a qué clase de modelo cinético sustentó claramente la disolución de cobre en variación de la temperatura. Con estos datos y utilizando la expresión de Arrhenius presente en la Ecuación (20), el cual permite determinar la dependencia de la constante de velocidad de la cinética química, siendo de interés para conocer la cantidad de energía necesaria para que los reactivos superen la barrera energética y se conviertan en productos.

Para esto se graficó el comportamiento que muestra el logaritmo de las constantes cinéticas en el eje de las ordenadas con respecto a la inversa de la temperatura en el eje de las abscisas. Una vez representada gráficamente la recta, con la pendiente negativa fue posible calcular la energía de activación, tal como se muestra en la Figura 25.

El valor calculado para la disolución de cobre fue de 79.81 kJ/mol para el rango de temperaturas de 25 a 50°C, el cual corresponde a una etapa de control de reacción química para el control de reacciones sólido-fluido sobre variación de temperatura (Ruiz M. C., 2021) (Navarro, 2014). Esta cantidad indica que la energía mínima que deben tener las moléculas reactantes para que ocurra la reacción química, pudiendo colisionar de manera efectiva y formar productos de reacción. La interpretación de este valor señala que la etapa que limita la reacción indica que la velocidad de reacción está directamente relacionada con la adsorción de los reactivos en la interfaz entre sólido y líquido, siendo característico de los mecanismos por control químico.

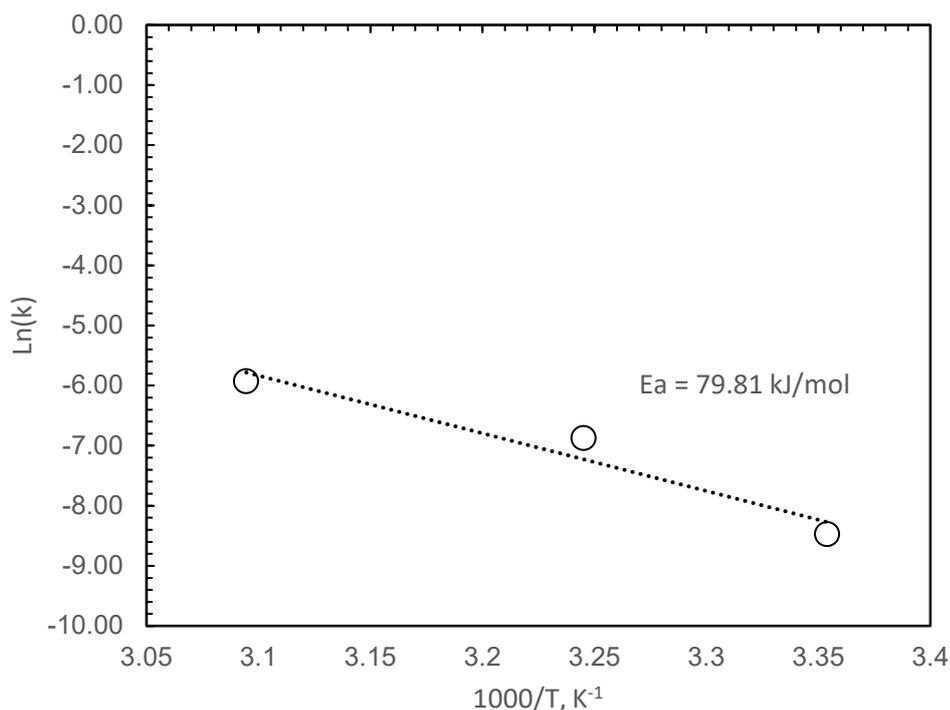


Figura 25. Gráfico de Arrhenius para la disolución de concentrado de cobre entre 25 a 50°C a condiciones experimentales de 15 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 g/L NaCl y tamaño de partículas #-170/+200.

Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción y los coeficientes de correlación de parámetros para disoluciones de Cu mediante modelos de control químico y control de difusión.

Parámetros	Control por reacción química		Difusión a través de un sólido poroso	
	R <sup>2</sup>	k, s <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	k, s <sup>-1</sup>
<b>Tamaño de partícula</b>				
<b>#-170/+200</b>	0.9366	0.0012	0.8582	2.00E-04
<b>#-200/+325</b>	0.8654	0.0015	0.7923	3.00E-04
<b>#-325</b>	0.9819	0.0017	0.9529	4.00E-04
<b>Temperatura, °C</b>				
<b>25</b>	0.9332	0.0011	0.8582	0.0002
<b>35</b>	0.9795	0.0047	0.9369	0.0013
<b>50</b>	0.9970	0.0061	0.9504	0.0027

En conclusión, en base a los resultados experimentales y las ecuaciones de los modelos cinéticos aplicados no permitieron determinar un mecanismo claro, sin embargo, a partir de diferentes modelos de dependencia lineal en función del tamaño de partícula y modelo de Arrhenius por temperatura, permitieron concluir que el modelo cinético por reacción química representa apropiadamente la disolución de cobre en medio NaCl, el cual es presentada en la Ecuación (21).

$$1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} = kt \quad (21)$$

## 5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la lixiviación de un concentrado sulfurado de cobre en medio de soluciones cloruradas con el fin de determinar cómo parámetros cinéticos afectan al proceso de extracción de cobre, llegando a las siguientes conclusiones:

- El efecto positivo del NaCl en las tasas de extracción de cobre pudo explicarse por el hecho de que el cloruro tiene un efecto catalizador en la reacción de oxidación, jugando un papel clave en la disolución de concentrado de cobre. El cloruro demostró tener una influencia significativa en las tasas de disolución de cobre, aumentando del 13.09% en condiciones de disolución baja, llegando hasta 35.54% a 100 g/L, aumentando la fuerza iónica de la solución, lo que suprime la formación de capas pasivas en la superficie del mineral que dificultan la lixiviación.
- Al estudiar el impacto de la temperatura en la disolución del cobre, se determinó que, al emplear temperaturas más elevadas, la tasa de extracción aumenta considerablemente, resultando en mayores porcentajes de obtención de cobre. Es por esto por lo que, el efecto de la temperatura cumplió con ser directamente proporcional a medida que aumenta la temperatura de operación dentro de un intervalo entre 25 a 50°C, llegando a un valor máximo de 75.07% a las 30 horas de lixiviación.
- La reducción en el tamaño de partícula tuvo un papel crucial en la aceleración de la tasa de disolución de cobre. Esto se debe a que, al disminuir el tamaño de las partículas, se incrementa el área superficial expuesta del mineral, permitiendo un contacto más extenso con el agente lixivante. En este contexto, un tamaño de partícula más pequeño pudo facilitar una penetración más rápida y efectiva del cloruro, lo que potencialmente mejora la extracción de cobre desde un 29.99% a un 38.50% en 30 horas.
- La recuperación a la que el Cu se disuelve del concentrado se ve favorecida al incorporar pequeñas concentraciones de iones férricos (entre 1 a 3.5 g/L) al inicio de la solución de lixiviación, recuperando iones de cobre en un 47.47% y 36.45% respectivamente. Sin embargo, al incrementar la presencia de iones férricos (sobre 7.0 g/L), la eficacia de la disolución disminuye, siendo inversamente proporcional. Esta reducción puede estar relacionada con los elevados potenciales redox de la solución, que superan los 570 mV frente a Ag/AgCl.
- El uso de las concentraciones de NaCl y ion férrico en sinergia generalmente aumenta la velocidad y grado de cobre lixiviado. Pero un NaCl demasiado alto puede disminuir la lixiviación al formar precipitados.
- Los potenciales ORP medidos indicaron un comportamiento activo durante la disolución del cobre en un rango crítico por debajo de 570 mV vs Ag/AgCl. Más allá de este valor, se

anticipa que la recuperación de interés se verá afectada, ingresando a un estado pasivante en el concentrado.

- Tras el análisis cinético, se determinó que con el uso de los modelos teóricos de núcleo recesivo no fue posible determinar con claridad el régimen gobernante de un mecanismo claro en la disolución de cobre. Sin embargo, según estudios cinéticos de dependencia lineal en función de los tamaños de partículas y modelo de Arrhenius, concluyeron un dominio cinético por reacción química. La energía de activación requerida para que se produzca la reacción de disolución del cobre es de 79.81 kJ/mol. Por consiguiente, el modelo en la interfase de reacción  $1 - (1 - X)^{1/3} = kt$ , describe bien la cinética de disolución del concentrado de cobre en el medio cloruro.
- El estudio del ion cloruro concede un uso significativo de agua de mar como principal sustituto de recursos hídricos terrestres, dado el duro escenario hídrico del norte del país, con la ventaja de la incorporación de cloruro en concentraciones aproximadas de 20 g/L. Otro punto clave a tener en cuenta es la utilidad sustancial de salmueras de descarte con valores cercanos a 50 g/L de ion cloro, siendo un aspecto relevante para convertir una necesidad ambiental en una oportunidad económica.

En resumen, este estudio exploratorio entrega un análisis de los principales factores y fundamentos de la lixiviación en medio cloruro aplicada a la recuperación de cobre desde concentrados sulfurados. Los resultados experimentales respaldan el potencial de este proceso como alternativa prometedora a la lixiviación convencional.

## 6. RECOMENDACIONES

Para potenciar la eficiencia cinética y termodinámica de la lixiviación de cobre a partir de minerales sulfurados, y basándose en las investigaciones previamente realizadas, las futuras indagaciones y experimentaciones deberían orientarse en las siguientes direcciones:

- Implementar pruebas de lixiviación durante periodos temporales ampliados, permitiendo así la obtención de un espectro más amplio de resultados respecto a la extracción de cobre y discernir sobre ellos.
- Investigar el impacto de diversas impurezas presentes en agua de mar y salmueras de descarte durante el proceso de lixiviación de sulfuros de cobre, evaluando su influencia en la cinética y eficiencia del proceso.
- Estudiar el impacto de la aglomeración y curado en el pretratamiento del mineral, con el objetivo de reducir los tiempos de lixiviación y potencialmente incrementar la velocidad de disolución de iones de cobre a temperatura ambiente.
- Investigar cómo el PLS obtenido de las etapas de lixiviación clorurada interactúa y se comporta durante los procesos de concentración por Extracción por Solventes (SX) y Electroobtención (EW) de cobre.
- Realizar pruebas con diferentes agentes oxidantes, como, por ejemplo: ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ácido hipocloroso ( $\text{HClO}$ ) y el ion hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), entre otros, adicionados a la solución lixivante inicial, de tal manera de conseguir recuperaciones de interés en corto tiempo.
- Dado la gran importancia que recibe el potencial redox en la lixiviación de sulfuros de cobre para conseguir una adecuada y favorable cinética de reacción, es de vital importancia el óptimo control de esta variable para futuros estudios.
- Realizar un estudio de la hidrodinámica de la lixiviación en medio cloruro para esta clase de minerales, de tal manera de comprender los mecanismos claves de difusión y convección, para conocer cómo esto afecta en la velocidad a la que los reactantes llegan a la superficie mineral y los productos son removidos.
- Evaluar la factibilidad técnico-económica de implementar el mecanismo de lixiviación en medio cloruro a nivel industrial, considerando la posibilidad de analizar la viabilidad, optimización de recursos, identificar posibles riesgos, decisiones de planificación y diseño, comparación de alternativas de operación, evaluación de impacto y cumplimiento regulatorio.
- Caracterizar los sólidos residuales de las pruebas de lixiviación por técnicas microscópicas o espectrometría, con el fin de conocer los diferentes minerales que reaccionan, el producto formado y las reacciones químicas que suceden durante las disoluciones.

## BIBLIOGRAFÍA

- Sokić, M. D., Marković, B., & Živković, D. (2009). *Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid*. Hydrometallurgy, vol. 95, no. 3–4, pp. 273–279.
- Ammou-Chokroum, M., Sen, P. K., & Fouques, F. (1981). *Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium: kinetics, stoichiometry and reaction mechanism*. Developments in Mineral Processing 2, pp 759–809, pp. 759-807.
- Azizi, A., Petre, C., Olsen, C., & Larachi, F. (2011). *Untangling galvanic and passivation phenomena induced by sulfide minerals on precious metal leaching using a new packed-bed electrochemical cyanidation reactor*. Hydrometallurgy, 107 (3–4) (2011), pp. 101-111.
- Bevilaqua, D., Garcia, O., & Tuovinen, O. (2010). *Oxidative dissolution of bornite by Acidithiobacillus ferrooxidans*. Process Biochem., 45 (1) (2010), pp. 101-106.
- Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1994). *Extractive Metallurgy of Copper*. Pergamon.
- Buckley, A., Hamilton, I., & Woods, R. (1984). *Investigation of the surface oxidation of bornite by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Applied Electrochemistry volume 14, pages 63–74.
- Burkin, A. R. (2001). *Chemical Hydrometallurgy, Theory and Principles*. Copyright 2001 by Imperial College Press. ISBN 1-86094-184-2.
- Carneiro, V. A., & Leão. (2007). *The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate*. Hydrometallurgy 87.
- Castillo, J. (2019). *Leaching of white metal in a NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> system under environmental conditions*. Minerals, vol. 9, n°5.
- Cerda, C. P., Taboada, E., Jamett, N. E., & Ghorbani, Y. (2017). *Effect of Pretreatment on Leaching Primary Copper Sulfide in Acid-Chloride Media*. Minerals, pp. 1–14.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). *Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I. General aspects*. Hydrometallurgy 93, pp 81-87.
- Crundwell, F. K. (2019). *The impact of surface charge on the ionic dissociation of common salt (NaCl)*. Chem. Eng. Sci., pp. 1–6.
- Deniz Turan, M., Boyrazlı, M., & Soner Altundoğan, H. (2018). *Improving of copper extraction from chalcopyrite by using NaCl*. J. Cent. South Univ., vol. 25, no. 1, pp. 21-28.
- Domic, E. M. (2001). *Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago: Ellis Horwood Limited.
- Dreisinger, D., & Abed, N. (2002). *A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I : kinetic analysis*. vol. 66, pp. 37–57.
- Dutrizac, J. E. (1981). *The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride*. Metallurgical Transactions B, 13B.
- Dutrizac, J. E. (1990). *Elemental sulfur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite*. Ottawa, Canadá. Mineral Sciences Laboratories, CANMET, Energy, Mines and Resources Canada: ELSEVIER.

- Dutrizac, J., Macdonald, J., & Ingraham, T. (1970). *The kinetics of dissolution of bornite in acidified ferric sulfate solutions*. Metall. Trans., 1 (1) (1970), pp. 225-231.
- Goh, S., Buckley, A., & Lamb, R. (2006). *The oxidation states of copper and iron in mineral sulfides, and the oxides formed on initial exposure of chalcopyrite and bornite to air*. Geochimica et Cosmochimica Acta 70(9), pp. 2210-2228, 2006.
- Grace, J., & Putnis, A. (1976). *Thermal decomposition and cation mobility in bornite*. Economic Geology 71(6), pp. 1058-1059, 1976.
- Havlik, T. (2008). *Leaching in chloride media*. Hydrometallurgy, pages 242–254 .
- Hernández, P. (2013). *Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación*. Antofagasta: Universidad de Antofagasta. Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de Minerales.
- Hernández, P., Dorador, A., Martínez, M., Toro, N., Castillo, J., & Ghorbani, Y. (2020). *Use of Seawater/Brine and Caliche's Salts as Clean and Environmentally Friendly Sources of Chloride and Nitrate Ions for Chalcopyrite Concentrate Leaching*. Minerals 2020, 10, 477. .
- Herreros, O. (2007). *Leaching of sulfide copper ore in a NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> media with acid pre-treatment*. (págs. 260-268). Hydrometallurgy 98.
- Hirato, T., Kinoshita, M., Awakura, Y., & Majima, H. (1986). *The leaching of chalcopyrite with ferric chloride*. Metallurgical Transactions B.
- Hong, M., Wang, X., Yang, B., Liu, S., Lin, H., Qiu, G., . . . Wang, J. (2020). *Effect of pyrite with different semiconducting properties on bornite bioleaching in the presence of Leptospirillum ferriphilum*. School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China: Hydrometallurgy: Volume 196 ELSEVIER.
- Ibáñez, J. P., Ipinza, J., Guerrero, F., González, & Vásquez, J. (2013). *Copper concentrate leaching in chloride-sulfate medium*. Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales .
- Kamradt, A., Walther, S., Schaefer, J., Hedrich, S., & Schippers, A. (2018). *Mineralogical distribution of base metal sulfides in processing products of black shale-hosted Kupferschiefer-type ore*. Miner. Eng., 119 (2018), pp. 23-30.
- Kaplun, K., Li, J., Kawashima, N., & Gerson, A. R. (2011). *Cu and Fe chalcopyrite leach activation energies and the effect of added Fe<sup>3+</sup>*. Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 75,.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. United States of America: John Wiley & Sons.
- Lu, J., & Dreisinger, D. (2013). *Copper chloride leaching from chalcopyrite and bornite concentrates containing high levels of impurities and minor elements*. Hydrometallurgy, 138 (2013), pp. 40-47 .
- Lu, Z. J., Jeffrey, M., & Lawson, F. (2000). *An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acid solutions*. Hidrometallurgy.
- Lu, Z. J., Jeffrey, M., & Lawson, F. (2000). *The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acid solutions*. ELSEVIER Hydrometallurgy.
- Lundström, M. (2009). *Chalcopyrite dissolution in cupric chloride solutions*.

- Lundström, M., Aromaa, J., & Forsén, O. (2011). *Microscopy and XRD investigations of the product layer formed during chalcopyrite leaching in copper(II) chloride solutions*. Physicochem. Probl. Miner. Process., vol. 46, no. 1, pp. 263–277.
- Majima, H., Awakura, Y., Hirato, T., & Tanaka, T. (1985). The leaching of chalcopyrite in ferric chloride and ferric sulfate solutions . Canadian Metallurgical Quarterly, 24 .
- Mikhlin, Y., Tomashevich, Y., Tauson, V., Vyalikh, D., Molodtsov, S., & Szargan, R. (2005). *A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>, and chalcopyrite, CuFeS<sub>2</sub>*. Laboratory of Hydrometallurgy, Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, K.Marx St., 42, Krasnoyarsk 660049, Russia: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 142 (1) (2005), pp. 83-88. ELSEVIER.
- Muir, D., & Senanayake, G. (2003). *Chloride processing of metal sulphides: fundamentals and applications*. Extractive Metallurgy, Murdoch University, Perth, WA 6150, Australia: ELSEVIER.
- Murr, L., & Hiskey, J. (1981). *Kinetic effects of particle-size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite*. Metall. Trans. B, 12 (2) (1981), pp. 255-267.
- Navarro. (2014). *Apuntes de Cinética Metalúrgica*. Santiago, Chile: Universidad de Santiago de Chile.
- Navarro, P., Vargas, C., Bahamonde, F., Gómez, M., Espinoza, D., SR.epúlveda, & Castillo, J. (2020). *Effect of pre-treatment with sodium chloride/sulfuric acid on the bornite concentrate leaching in chloride medium*. Metals 10(12), pp. 1674.
- Nicol, M., Miki, H., & Zhang, S. (2017). *The anodic behaviour of chalcopyrite in chloride solutions: Voltammetry*. Hydrometallurgy, 166.
- Padilla, R., Pavez, P., & Ruiz, M. C. (2008). *Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>*. Hydrometallurgy, vol. 91, no. 1–4, pp.
- Parker, A., Paul, R., & Power, G. (1981). Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. Australian Journal of Chemistry .
- Pesic. (1982). *Leaching of Bornite in Acidified Ferric Chloride Solutions*. The University of Utah (1982).
- Pesic, & Olson. (1984). *Leaching of bornite in acidified ferric chloride solutions*. Metall. Trans. B, 14 (4) (1983), pp. 577-588. ELSEVIER.
- Pesic, B., & Olson, F. A. (1983). *Dissolution of bornite in sulfuric acid using oxygen as oxidant*. Hydrometallurgy, 12 (2) (1984), pp. 195-215.
- Quezada, V., & Velasquez, L. (2016). *Dissolution Kinetics of Copper Ores and Concentrate with Sea Water and Discard Brine*. Sustain. Hydrometall. Extr. Met. SAIMM, no. August, pp. 101–109.
- Ruiz, M. C. (2021). *Hidrometalurgia*. Concepción: Universidad de Concepción.
- Ruiz, M. C., Padilla, R., & Montes, K. S. (2011). *Chalcopyrite leaching in sulfate-chloride media at ambient pressure*. Hydrometallurgy, vol. 109, no. 1–2, pp.
- Safari, V., Arzpeyma, F., Rashchi, F., & Mostoufi, N. (2009). *A shrinking particle—shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica*. Int. J. Miner. Process., 93 (1) (2009), pp. 79-83.
- Schaming, J. (2011). *An investigation of leaching chalcopyrite ore*.

- Skrobjan, M., Havlik, T., & Ukasik, M. (2005). Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. *ELSEVIER. Hydrometallurgy*, 77.
- Sullivan, J. (1931). *Chemistry of Leaching Bornite*. U.S. Bureau of Mines, Washington, D.C. (1931).
- Szymanowski, J. (1996). *Copper hydrometallurgy and extraction from chloride media*. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 208, no. 1, pp. 183–194.
- Uceda Herrera, D. (2016). *Hidrometalurgia Química e Ingeniería*. Lima: Serie de publicaciones IIMP e Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.
- Ugarte, F., & Burkin, A. (1977). *Mechanism of Formation of Idaite from Bornite by Leaching with Ferric Sulphate Solution. Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*. Institution of Mining and Metallurgy, London (1977), pp. 46-53.
- Velásquez, L. (2009). *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media*. Murdoch, Australia: Murdoch University. Tesis doctoral.
- Velásquez-Yévenes, L., Nicol, M., & Miki, H. (2010a). *The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 1: The effect of solution potential*. ELSEVIER.
- Velásquez-Yévenes, L., Nicol, M., & Miki, H. (2010b). *The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 2: Effect of various parameters on the rate*. *Hydrometallurgy*, 103.
- 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, pp 62-71.
- Viramontes-Gamboa, G., Rivera-Vasquez, B. F., & Dixon, D. G. (2007). *The Active-Passive Behavior of Chalcopyrite*. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 6, p. C299.
- Warren, G. W., Wadsworth, M. E., & El-Raghy, S. M. (1992). *Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions*. *Metallurgical Transactions. B, Process Metallurgy* 13, pp 571-579.
- Watling, H. R. (2014). *Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure : 2 . Review of acidic chloride process options*. *Hydrometallurgy*, vol. 146, pp. 96–110.
- Watling, H., Shiers, D., Li, J., Chapman, N., & Douglas, G. (2014). *Effect of water quality on the leaching of a low-grade copper sulfide ore*. *Min. Eng.* 2014, 58, 39–51.
- Winand, R., & Berger, J. (1984). *Solubilities, densities and electrical conductivities of aqueous copper (I) and copper (II) chlorides in solutions containin gother chlorides such as iron, zinc, sodium and hydrogen chloride*. *Hydrometallurgy* .
- Yazici, E., & Devici, H. (2013). *Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBS) in H2SO4-CuSO4-NaCl solutions*. *Hydrometallurgy*, 139.
- Zhao, H., Zhang, Y., Zhang, X., Qian, L., Sun, M., Yang, Y., . . . Qiu, G. (2019). *The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview(Review)*. Central South University, Changsha, Hunan, China: *Minerals Engineering: Volume 136*, 1 June 2019, Pages 140-154.

## ANEXOS

### Anexo A: Análisis químico de soluciones en las pruebas experimentales

Tabla 5. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre.

Detalle	Efecto de la concentración de NaCl				
	NaCl, g/L	0	20	50	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L				15	
Fe <sup>3+</sup> , g/L				0	
Temperatura, °C				25	
Tamaño			#-170/200		
RPM			400		

Disolución de Cu, g/L					
Detalle	Efecto de la concentración de NaCl, g/L				
	Tiempo, h	0	20	50	100
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.068	0.124	0.175	0.234	0.234
3	0.075	0.170	0.220	0.266	0.266
6	0.092	0.200	0.232	0.299	0.299
9	0.098	0.213	0.248	0.305	0.305
24	0.126	0.267	0.271	0.325	0.325
30	0.128	0.267	0.292	0.345	0.345

Tabla 6. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la temperatura en la lixiviación de concentrado de cobre.

Detalle	Efecto de la temperatura			
	Temperatura, °C	25	35	50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L				15
Fe <sup>3+</sup> , g/L				0
NaCl, g/L				50
Tamaño			#-170/200	
RPM			400	

Disolución de Cu, g/L			
Detalle	Efecto de la temperatura, °C		
Tiempo, h	25	35	50
0	0.000	0.000	0.000
1	0.175	0.211	0.454
3	0.220	0.245	0.493
6	0.232	0.286	0.513
9	0.248	0.335	0.548
24	0.271	0.443	0.697
30	0.292	0.539	0.734

Tabla 7. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto del tamaño de partícula en la lixiviación de concentrado de cobre.

Detalle	Efecto del tamaño de partícula		
Tamaño	#-170/+200	#-200/+325	#-325
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L		15	
Fe <sup>3+</sup> , g/L		0	
NaCl, g/L		50	
Temperatura, °C		25	
RPM		400	

Disolución de Cu, g/L			
Detalle	Efecto del tamaño de partículas		
Tiempo, h	#-170/+200	#-200/+325	#-325
0	0.000	0.000	0.000
1	0.175	0.211	0.301
3	0.220	0.267	0.311
6	0.232	0.291	0.338
9	0.248	0.305	0.359
24	0.271	0.336	0.420
30	0.292	0.345	0.432

Tabla 8. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la concentración de Fe<sup>3+</sup> en la lixiviación de concentrado de cobre.

Detalle	Efecto de la concentración de Fe <sup>3+</sup>					
Fe <sup>3+</sup> , g/L	0	1	3.5	7	14.5	35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L					15	
Temperatura, °C					25	
Tamaño					#-170/200	
RPM					400	

Disolución de Cu, g/L						
Detalle	Efecto de la concentración de Fe <sup>3+</sup> , g/L					
Tiempo, h	0	1	3.5	7	17.5	35
0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.068	0.234	0.195	0.201	0.163	0.251
3	0.075	0.248	0.272	0.231	0.201	0.233
6	0.092	0.329	0.288	0.219	0.182	0.238
9	0.098	0.375	0.303	0.202	0.206	0.218
24	0.126	0.484	0.328	0.246	0.233	0.228
30	0.128	0.465	0.355	0.274	0.235	0.261

Tabla 9. Datos experimentales de la disolución de Cu, para el efecto de la variación de Fe<sup>3+</sup> y NaCl constante en la lixiviación de concentrado de cobre.

Detalle	Efecto de la sinergia entre NaCl y Fe <sup>3+</sup>	
Fe <sup>3+</sup> , g/L	3.5	35
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , g/L		15
NaCl, g/L		50
Temperatura, °C		25
RPM		400

Disolución de Cu, g/L		
Detalle	Efecto de la sinergia entre NaCl y Fe <sup>3+</sup>	
Tiempo, h	3.5	35
0	0.00	0.00
1	20.85	27.41
3	28.79	26.58
6	31.52	23.61
9	36.71	28.10
24	42.05	30.32
30	41.05	31.48

## Anexo B: Cálculos para determinar la extracción de cobre disuelto en lixiviación agitada

Las ecuaciones utilizadas para determinar la cantidad de solución PLS y el porcentaje de cobre extraído en cada tiempo se presentan a continuación.

- En 1 hora de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m1} \cdot (V_{sol} - V_{m1})$$

- En 3 horas de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m2} \cdot (V_{sol} - (V_{m1} + V_{m2})) + (Cu_{m1} \cdot V_{m1})$$

- En 6 horas de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m3} \cdot (V_{sol} - (V_{m1} + V_{m2} + V_{m3})) + (Cu_{m1} \cdot V_{m1}) + (Cu_{m2} \cdot V_{m2})$$

- En 9 horas de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m4} \cdot (V_{sol} - (V_{m1} + V_{m2} + V_{m3} + V_{m4})) + (Cu_{m1} \cdot V_{m1}) + (Cu_{m2} \cdot V_{m2}) + (Cu_{m3} \cdot V_{m3})$$

- En 24 horas de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m5} \cdot (V_{sol} - (V_{m1} + V_{m2} + V_{m3} + V_{m4} + V_{m5})) + (Cu_{m1} \cdot V_{m1}) + (Cu_{m2} \cdot V_{m2}) + (Cu_{m3} \cdot V_{m3}) + (Cu_{m4} \cdot V_{m4})$$

- En 30 horas de prueba

$$Cu_{solución} = Cu_{m6} \cdot (V_{sol} - (V_{m1} + V_{m2} + V_{m3} + V_{m4} + V_{m5} + V_{m6})) + (Cu_{m1} \cdot V_{m1}) + (Cu_{m2} \cdot V_{m2}) + (Cu_{m3} \cdot V_{m3}) + (Cu_{m4} \cdot V_{m4}) + (Cu_{m5} \cdot V_{m5})$$

Donde:

$Cu_{m1,2,3,4,5,6}$  corresponde al cobre determinado por el equipo de análisis de absorción atómica para las muestras obtenidas en los tiempos correspondientes en gramos por litro.

$V_{m1,2,3,4,5,6}$  concuerda con el volumen de alícuotas obtenida durante la prueba experimental en litros, correspondiente a los tiempos de 1, 3, 6, 9, 24 y 30 horas y  $V_{sol}$  hace referencia al volumen de la solución total de lixiviación.

En relación con lo anterior, se pudo calcular el porcentaje de cobre extraído determinado mediante la siguiente expresión.

$$\%Cu_{extraído} = \frac{Masa Cu_{solución}}{Masa Cu_{inicial}} \cdot 100$$

## Anexo C: Recuperación porcentual de cobre de soluciones en las pruebas experimentales

Tabla 10. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la concentración de NaCl en la lixiviación de concentrado de cobre.

<b>Recuperación de Cu, %</b>				
<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la concentración de NaCl, g/L</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>0</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>100</b>
<b>0</b>	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>1</b>	7.07	12.94	18.32	24.44
<b>3</b>	7.84	17.74	22.97	27.73
<b>6</b>	9.59	20.69	24.15	31.07
<b>9</b>	10.19	22.04	25.69	31.65
<b>24</b>	12.86	27.28	28.00	33.62
<b>30</b>	13.09	27.28	29.99	35.54

Tabla 11. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la temperatura de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.

<b>Recuperación de Cu, %</b>			
<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la temperatura, °C</b>		
<b>Tiempo, h</b>	<b>25</b>	<b>35</b>	<b>50</b>
<b>0</b>	0.00	0.00	0.00
<b>1</b>	18.32	22.09	47.48
<b>3</b>	22.97	25.56	51.47
<b>6</b>	24.15	29.73	53.50
<b>9</b>	25.69	34.62	56.99
<b>24</b>	28.00	45.08	71.58
<b>30</b>	29.99	54.27	75.07

Tabla 12. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto del tamaño de partículas de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.

<b>Recuperación de Cu, %</b>			
<b>Detalle</b>	<b>Efecto del tamaño de partículas</b>		
<b>Tiempo, h</b>	<b>#-170/+200</b>	<b>#-200/+325</b>	<b>#-325</b>
<b>0</b>	0.00	0.00	0.00
<b>1</b>	18.32	20.63	27.23
<b>3</b>	22.97	26.05	28.18
<b>6</b>	24.15	28.29	30.50
<b>9</b>	25.69	29.58	32.32
<b>24</b>	28.00	32.45	37.49
<b>30</b>	29.99	33.23	38.50

Tabla 13. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la concentración de Fe<sup>3+</sup> operación en la lixiviación de concentrado de cobre.

<b>Recuperación de Cu, %</b>						
<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la concentración de Fe<sup>3+</sup>, g/L</b>					
<b>Tiempo, h</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>3.5</b>	<b>7</b>	<b>17.5</b>	<b>35</b>
<b>0</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>1</b>	7.07	24.45	20.37	20.98	17.08	26.27
<b>3</b>	7.84	25.95	28.31	24.12	20.94	24.45
<b>6</b>	9.59	34.09	29.94	22.94	19.02	24.94
<b>9</b>	10.19	38.65	31.46	21.19	21.41	22.90
<b>24</b>	12.86	49.34	33.83	25.52	24.10	23.88
<b>30</b>	13.09	47.47	36.45	28.22	27.09	25.53

Tabla 14. Datos experimentales de la recuperación de Cu, para el efecto de la sinergia de la concentración de Fe<sup>3+</sup> y NaCl constante de operación en la lixiviación de concentrado de cobre.

<b>Disolución de Cu, g/L</b>		
<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la sinergia entre NaCl y Fe<sup>3+</sup></b>	
<b>Tiempo, h</b>	<b>3.5</b>	<b>35</b>
<b>0</b>	0.00	0.00
<b>1</b>	20.85	27.41
<b>3</b>	28.79	26.58
<b>6</b>	31.52	23.61
<b>9</b>	36.71	28.10
<b>24</b>	42.05	30.32
<b>30</b>	41.05	31.48

## Anexo D: Medición de potencial ORP y pH

Tabla 15. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la concentración de NaCl.

<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la concentración de NaCl, g/L</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>0</b>		<b>20</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	347.5	1.1	340.3	0.58
<b>1</b>	340.7	1.29	346.1	1.07
<b>3</b>	345.2	1.43	359.8	1.23
<b>6</b>	348.1	1.7	365	0.86
<b>9</b>	353.7	1.86	366.9	1.2
<b>24</b>	362.3	2.11	381.4	0.82
<b>30</b>	366.1	2.38	396.8	0.87
<b>Tiempo, h</b>	<b>50</b>		<b>100</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	359.5	0.5	386.3	0.4
<b>1</b>	356.6	0.43	394.3	0.81
<b>3</b>	373	0.53	415.6	0.94
<b>6</b>	390.3	0.51	430.4	0.54
<b>9</b>	393.7	0.54	432.1	0.87
<b>24</b>	407.6	0.47	434	0.49

<b>30</b>	413.6	0.53	436.9	0.53
-----------	-------	------	-------	------

Tabla 16. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la temperatura.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto de la temperatura, °C</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>25</b>		<b>35</b>		
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	
<b>0</b>	359.5	0.5	410.7	0.46	
<b>1</b>	356.6	0.43	400.5	0.84	
<b>3</b>	373	0.53	408.3	0.98	
<b>6</b>	390.3	0.51	410.9	0.53	
<b>9</b>	393.7	0.54	414.6	0.74	
<b>24</b>	407.6	0.47	429.2	0.55	
<b>30</b>	413.6	0.53	436.2	0.46	

<b>Tiempo, h</b>	<b>50</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	431.2	0.28
<b>1</b>	423.8	0.4
<b>3</b>	441.1	0.55
<b>6</b>	446.5	0.64
<b>9</b>	447	0.23
<b>24</b>	471.7	0.29
<b>30</b>	476.8	0.15

Tabla 17. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto del tamaño de partícula.

<b>Detalle</b>		<b>Efecto del tamaño de partícula</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>#-170/+200</b>		<b>#-200/+325</b>		
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	
<b>0</b>	359.5	0.5	326.5	0.71	
<b>1</b>	356.6	0.43	321.2	0.75	
<b>3</b>	373	0.53	385.6	0.81	
<b>6</b>	390.3	0.51	392.1	0.64	
<b>9</b>	393.7	0.54	402.2	0.81	
<b>24</b>	407.6	0.47	408.9	0.58	
<b>30</b>	413.6	0.53	404.3	0.57	

<b>Tiempo, h</b>	<b>#-325</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	333.3	0.69
<b>1</b>	329.7	0.73
<b>3</b>	385.6	0.79
<b>6</b>	399.2	0.61
<b>9</b>	402.5	0.8
<b>24</b>	407.8	0.57
<b>30</b>	409.3	0.56

Tabla 18. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la concentración de Fe<sup>3+</sup>.

<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la concentración de Fe<sup>3+</sup>, g/L</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>0</b>		<b>1</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	347.5	1.1	468.6	1.35
<b>1</b>	340.7	1.29	434.8	1.32
<b>3</b>	345.2	1.43	456.4	1.34
<b>6</b>	348.1	1.7	464.1	1.26
<b>9</b>	353.7	1.86	476.5	1.27
<b>24</b>	362.3	2.11	495.2	1.14
<b>30</b>	366.1	2.38	508.6	1.1
<b>Tiempo, h</b>	<b>3.5</b>		<b>7</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	516.6	0.63	582.4	0.53
<b>1</b>	420.8	0.66	571.4	0.55
<b>3</b>	446.4	0.74	578.1	0.67
<b>6</b>	468.1	0.91	575.6	0.8
<b>9</b>	483.5	0.96	574.4	0.84
<b>24</b>	500.2	0.75	570.4	0.62
<b>30</b>	529.6	0.62	570.9	0.59
<b>Tiempo, h</b>	<b>17.5</b>		<b>35</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	599.3	0.36	621.2	0.03
<b>1</b>	593.4	0.44	616.8	0.21
<b>3</b>	603.4	0.6	619.3	0.28
<b>6</b>	602.4	0.69	616.4	0.3
<b>9</b>	600.1	0.71	615.3	0.43
<b>24</b>	595.1	0.51	609.3	0.59
<b>30</b>	594.7	0.46	611.2	0.67

Tabla 19. Mediciones de potencial ORP y pH para el efecto de la sinergia de concentración de NaCl y Fe<sup>3+</sup>.

<b>Detalle</b>	<b>Efecto de la sinergia de concentración entre NaCl y Fe<sup>3+</sup>, g/L</b>			
<b>Tiempo, h</b>	<b>3.5</b>		<b>35</b>	
	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>	<b>Potencial</b>	<b>pH</b>
<b>0</b>	557.1	0.26	613.3	0.02
<b>1</b>	552.3	0.31	619.6	0.06
<b>3</b>	551.2	0.36	610.2	0.19
<b>6</b>	549.6	0.32	610.5	0.19
<b>9</b>	548.5	0.4	609.2	0.27
<b>24</b>	543.3	0.2	603.1	0.21
<b>30</b>	541	0.37	604	0.18

## Anexo E: Fracción reaccionada y ajuste de modelos cinéticos para el efecto del tamaño de partícula y temperatura de reacción

El cálculo de la fracción mineral reaccionada consideró al cobre en solución acumulada de PLS, el cual fue previamente calculado por la expresión mencionada en el Anexo A, además de la relación de cobre inicial en la cabeza presente a lixiviar, siendo definida de la siguiente manera:

$$Cu_{cabeza,g} = Mineral\ inicial, g \cdot \frac{\%Cu\ de\ el\ mineral}{100}$$

Finalmente, de esta manera, la fracción convertida se obtuvo por medio de la siguiente expresión definida para cada tiempo de extracción:

$$X = \frac{Cu_{solución\ PLS,g}}{Cu_{cabeza,g}}$$

Tabla 20. Fracción mineral reaccionada para el efecto del tamaño de partícula.

Fracción reaccionada, X			
Detalle	Efecto del tamaño de partículas		
Tiempo, h	#-170/+200	#-200/+325	#-325
0	0	0	0
1	0.183	0.221	0.272
3	0.230	0.279	0.282
6	0.241	0.301	0.305
9	0.257	0.316	0.323
24	0.280	0.347	0.375
30	0.300	0.355	0.385

Tabla 21. Fracción mineral reaccionada para el efecto de la temperatura de reacción.

Fracción reaccionada, X			
Detalle	Efecto de la temperatura, °C		
Tiempo, h	25	35	50
0	0	0	0
1	0.183	0.221	0.475
3	0.230	0.256	0.515
6	0.241	0.298	0.535
9	0.257	0.346	0.570
24	0.280	0.451	0.712
30	0.300	0.543	0.751

Seguidamente, en base a esto, se procedió al ajuste del modelo cinético presente por las Ecuaciones (14) y (18), correspondientes al modelo por reacción química y difusión a través de un producto sólido poroso respectivamente.

Tabla 22. Ajuste de modelos cinéticos relacionados al efecto del tamaño de partícula.

Detalle	Efecto del tamaño de partícula			
	#-170/+200		#-200/+325	
	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$
Tiempo, h				
0	0	0	0	0
1	0.06522	0.00407	0.07977	0.00602
3	0.08330	0.00655	0.10316	0.00991
6	0.08801	0.00729	0.11321	0.01185
9	0.09424	0.00832	0.11912	0.01306
24	0.10371	0.01001	0.13250	0.01601
30	0.11204	0.01162	0.13618	0.01686

Detalle	Efecto del tamaño de partícula	
	#-325	
	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$
Tiempo, h		
0	0	0
1	0.10053	0.00942
3	0.10447	0.01015
6	0.11421	0.01205
9	0.12202	0.01368
24	0.14496	0.01898
30	0.14960	0.02015

Tabla 23. Ajuste de modelos cinéticos relacionados al efecto de la temperatura de reacción.

Detalle	Efecto de la temperatura, °C			
	25		35	
	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$
Tiempo, h				
0	0	0	0	0
1	0.06522	0.00407	0.07982	0.00603
3	0.08330	0.00655	0.09372	0.00824
6	0.08801	0.00729	0.11096	0.01140
9	0.09424	0.00832	0.13208	0.01591
24	0.10371	0.01001	0.18108	0.02883
30	0.11204	0.01162	0.22958	0.04464

Detalle	Efecto de la temperatura, °C	
	50	
	$1-(1-X)^{1/3}$	$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$
Tiempo, h		
0	0	0
1	0.19316	0.03251
3	0.21413	0.03931
6	0.22530	0.04313
9	0.24514	0.05027
24	0.34254	0.09054
30	0.37064	0.10343

## Anexo F: Cálculo de la energía de activación

Para el cálculo de la energía de activación de la relación de Arrhenius para una disolución de concentrado de cobre entre 25 a 50°C, se dio uso de la Ecuación (20) junto a los datos explícitos en la Tabla 24, con la finalidad de generar una recta de tendencia lineal con pendiente objetivo de interés tal como representa la Figura 25.

Tabla 24. Valores específicos para considerar en el cálculo de la energía de activación por relación de Arrhenius.

<b>Etapas</b>	<b>T, °C</b>	<b>T, K</b>	<b>1000/T</b>	<b>k</b>	<b>Ln(k)</b>
<b>IX</b>	25	298.15	3.35402	0.00028	-8.47719
<b>XIV</b>	35	308.15	3.24517	0.00126	-6.88235
<b>XV</b>	50	323.15	3.09454	0.00266	-5.92945

Seguidamente, se cumple lo siguiente:

$$\frac{-E_A}{R} = -9600.05$$

Luego, considerando la constante de los gases ideales como  $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , se obtuvo la respectiva energía necesaria de activación para esta disolución.

$$E_A = 79.81 \text{ kJ/mol.}$$

# UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA

## Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Hoja Resumen Memoria de Título

**Título:** Estudio exploratorio de la lixiviación de sulfuros de cobre en medio cloruro.

**Nombre Memorista:** Gustavo Adolfo Castillo Sandoval

<b>Modalidad</b>		<b>Profesor Patrocinante</b>
<b>Concepto</b>		
<b>Calificación</b>		
<b>Fecha</b>	<b>28/11/2023</b>	
Prof. Eugenia Araneda.		<b>Prof. Eugenia Araneda / Fernando Parada</b>
		<b>Ingeniero Supervisor:</b>
		<b>Institución: Universidad de Concepción</b>

### Comisión (Nombre y Firma)

Prof. Eduardo Balladares

### Resumen

La presente memoria de título consiste en el análisis crítico de lixiviación agitada de concentrados sulfurados de cobre bajo condiciones cloruradas y a presión atmosférica. Se investigó cómo distintas variables afectan la cinética de extracción de cobre, incluyendo la concentración de NaCl, la temperatura de operación, el tamaño de partícula, y la adición de iones  $Fe^{3+}$  como oxidante. Se midió el potencial redox usando un electrodo de Ag/AgCl y se controló el pH constantemente.

Los resultados demostraron una influencia significativa de la concentración de NaCl en la disolución del cobre, atribuyéndose a la formación de complejos cloro-metálicos que aceleran la cinética de disolución. Se observó que la extracción de cobre se ajusta a un modelo de Arrhenius con la temperatura, mejorando significativamente la extracción al aumentar la temperatura hasta 50°C en 30 horas de lixiviación. El uso de partículas más finas mejoró la extracción debido a una mayor superficie de contacto entre el mineral y la solución lixivante. Las adiciones de  $Fe^{3+}$  tuvieron un impacto dual en la cinética: a concentraciones bajo 3.5 g/L mejoraron la cinética y concentraciones sobre 7.0 g/L, perjudicando la disolución del cobre.

Se estableció que el ORP aumenta junto a la disolución de cobre con la concentración de NaCl y la temperatura, incluso no se vio afectado por el tamaño de las partículas. En presencia de altas concentraciones de  $Fe^{3+}$ , este se situó entre 570-621 mV vs Ag/AgCl, afectando la recuperación del cobre. Por otro lado, concentraciones bajas de  $Fe^{3+}$  mostraron un rango de ORP de 435-530 mV en Ag/AgCl, favoreciendo la recuperación de cobre.

El análisis cinético indicó que las ecuaciones de núcleo recesivo no determinaron con claridad el mecanismo gobernante, pero mediante análisis de dependencia lineal y el modelo de Arrhenius, se sugirió un modelo cinético asociado con reacción química en 30 horas de disolución, con una energía de activación de 79.81 kJ/mol en un rango de temperatura de 25 a 50 °C.