

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL EN
METALURGIA EXTRACTIVA

**LIXIVIACIÓN DE DIGENITA EN UN MEDIO
FÉRRICO-CLORURO COMO ALTERNATIVA EN EL
TRATAMIENTO DE SULFUROS DE COBRE**

Camila Alexandra Espinoza Salas

Profesor Guía:
Alvaro Aracena Caipa

2015

Alles zu seiner Zeit...

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Manuel y Verónica, por ser los mejores y más secos, por ser los pilares de mi vida.

A mis amiguitas del colegio, simplemente por estar en las buenas, en las malas y en las peores. Las adoro.

A mis amiguitos de la Universidad, los CompañerAmigos, por hacer que mi cambio de carrera no fuera tan terrible. A Guille, por todos los trabajos, tareas, informes y laboratorios que hicimos juntos en la U (especialmente los laboratorios en donde nuestro nivel de yeta alcanzaba niveles over 9000 jajaja); a Yeimy, porque sin ti no habría podido sobrevivir entre tanta testosterona jajaja; a Nico, por todas las comidas, comilonas y maratones de estudio en tu depto; a Manu, por ser el nexo para que el grupo se formara (hay que decirlo); a Danilo, por ser el ninja del grupo jajaja.

A las niñas del laboratorio, Fabiola y Stefhany, por todos los análisis realizados y por la buena onda. ¡No cambien!

Al Profe A. Aracena, por su apoyo en la realización de esta memoria y por hacerme trabajar infinitamente en sus ramos.

A Igor, aunque no pueda leer esto porque es un erizo de tierra jajaja, por ser el mejor compañero de departamento que pude tener.

RESUMEN

El presente trabajo de título tiene como objetivo poder establecer los mecanismos de disolución de digenita sintética (Cu_9S_5) en un medio férrico-cloruro a diferentes temperaturas y a presión atmosférica. Se analizaron los efectos de variables tales como temperatura, concentración de férrico, ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

La metodología implementada consistió en experimentos de lixiviación agitada de digenita sintética en un balón de vidrio de 2 L. Generalmente, una prueba experimental típica fue realizada a temperatura de 100°C , a concentración de Fe^{3+} , NaCl y H_2SO_4 de 1.5 g/L, 1.5 M y 0.5 M, respectivamente, a una velocidad de agitación de 500 rpm y con un tiempo total de lixiviación de 30 minutos. La cantidad de muestra sintética de digenita utilizada en las experiencias fue de 3 gramos.

Los resultados mostraron que incrementando la temperatura a 100°C , se obtuvo una extracción de cobre de 65.7%. Además, con una concentración de 4.5 g/L de Fe^{3+} se alcanzó el porcentaje más alto de 99.9% de cobre extraído. En cambio, a diferentes concentraciones de NaCl no hubo una variación significativa en la extracción de Cu . Finalmente, en el efecto del H_2SO_4 , se observó que a una concentración de 0.5 M se alcanzó un 65.7% de cobre extraído, pero al aumentar la concentración a 1 M este disminuyó a 55.4%. Con la ayuda de análisis de difracción de rayos-X se obtuvo que el mecanismo de disolución de digenita ocurre en dos etapas, siendo la primera de ellas el paso de digenita a covelina (CuS) y luego de covelina a cobre en solución (Cu^{2+}). La primera etapa ($\text{Cu}_9\text{S}_5 \rightarrow \text{CuS}$) es muy rápida en comparación a la segunda etapa ($\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$), por lo tanto el análisis cinético se realizó para la segunda etapa.

Se determinó que el modelo cinético que gobierna la disolución de la covelina es el modelo de difusión a través del sólido poroso, confirmando que la lentitud de la disolución de la digenita se debe a la capa pasivante de azufre elemental. De esta manera, se determina que la energía mínima necesaria para que ocurra la reacción de la disolución de covelina es de 23.1 kJ/mol y el orden de reacción calculada fue de 1.5 y 0.3 con respecto a la concentración de férrico y ácido sulfúrico en la solución, respectivamente.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.1.1 Objetivo General.....	3
1.1.2 Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE.....	4
CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO.....	8
3.1 TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES.....	8
3.1.1 Energía libre de Gibbs	8
3.1.2 Reacciones Electroquímicas	10
3.2 CINÉTICA DE DISOLUCIÓN	11
3.3 MODELOS CINÉTICOS	13
3.3.1 Modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar.....	13
3.3.1.1 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante	15
3.3.1.2 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante	18
3.3.1.3 Reacción química como etapa controlante	21
3.3.1.4 Ecuación de Arrhenius.....	23
3.4 LIXIVIACIÓN EN AMBIENTE OXIDANTE.....	25
3.4.1 Sales Férricas ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).....	25
3.4.2 Ácido Sulfúrico (H_2SO_4).....	26
3.4.3 Cloruro de Sodio (NaCl).....	27
CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL.....	28
4.1 DIGENITA	28
4.2 REACTIVOS LIXIVIANTES.....	28
4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL	29

4.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	31
4.5	ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	33
	CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA	35
5.2	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe ³⁺	39
5.3	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl.....	41
5.4	EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H ₂ SO ₄	43
5.6	ANÁLISIS CINÉTICO.....	45
5.6.1	Efecto de la Temperatura	45
5.6.2	Efecto de la concentración de Fe ³⁺	48
5.6.3	Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄	51
5.6.4	Modelo cinético de lixiviación de covelina	54
5.7	CONCLUSIONES	55
	REFERENCIAS.....	57
	ANEXO	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento de partícula reactiva sólida de tamaño constante	11
Figura 2. Comportamiento de partícula reactiva sólida con tamaño decreciente	12
Figura 3. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño constante	13
Figura 4. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño decreciente	14
Figura 5. Representación de las cinco etapas del modelo cinético	15
Figura 6. Representación de una partícula que reacciona cuando la etapa controlante es la difusión a través de la película líquida.....	16
Figura 7. Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa pasivante es la etapa controlante.....	18
Figura 8. Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la etapa controlante	21
Figura 9. Curva obtenida a partir de la ecuación de Arrhenius	24
Figura 10. Diagrama de Predominancia Cu-H ₂ O a 25 °C	26
Figura 11. Representación del efecto del NaCl sobre la capa pasivante de azufre elemental ..	27
Figura 12. Equipo utilizado en el desarrollo del trabajo experimental	30
Figura 13. Equipo experimental utilizado en la obtención de muestra sólida para su posterior análisis.	33
Figura 14. Resultados del análisis de Difracción de rayos-X de la muestra original	34
Figura 15. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de digenita.....	35
Figura 16. Resultado del análisis de difracción de rayos-X de la muestra sólida a 40°C.....	37
Figura 17. Resultado del análisis de difracción de rayos-X de la muestra sólida a 100°C.....	38
Figura 18. Efecto de la concentración de Fe ³⁺ sobre la disolución de digenita.....	39
Figura 19. Efecto de la concentración de NaCl sobre la velocidad de disolución de digenita .	41
Figura 20. Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ sobre la disolución de digenita	43
Figura 21. Gráfico $1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{2/3}$ vs tiempo para temperaturas entre 23.5 y 100°C	46
Figura 22. Gráfico $\ln(k)$ vs $1000/T$	47
Figura 23. Gráfico $1-\frac{2}{3}x-(1-x)^{2/3}$ vs tiempo para concentraciones entre 0.01 y 0.08 M de Fe ³⁺	49
Figura 24. Gráfico $\ln(k)$ en función del $\ln[Fe^{3+}]$	50

Figura 25. Gráfico $1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3}$ vs tiempo para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M.....52

Figura 26. Gráfico $\ln(k)$ en función del $\ln[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M .53

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Principales minerales sulfurados de cobre.	1
Tabla II. Características físicas de la digenita sintética.	28
Tabla III. Características de los reactivos lixiviantes.	28
Tabla IV. Valores constante cinética aparente y coeficiente de correlación para temperaturas entre 23.5 y 100°C.	45
Tabla V. Valores constante aparente y coeficiente de correlación para concentraciones entre 0.01 y 0.08 M.	48
Tabla VI. Valores constante aparente y coeficiente de correlación para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M.	51

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

A partir de procesos geológicos se originaron los yacimientos de cobre con dos tipos de material mineralizado: los sulfuros y los óxidos. Los minerales sulfurados se encuentran en las capas más profundas de la corteza terrestre, en cambio los minerales oxidados se encuentran a un nivel más superficial debido a la acción del oxígeno atmosférico. Debido a esto, las características de extracción entre estos minerales de cobre serán diferentes.

En el caso de los minerales sulfurados que se encuentran a mayor profundidad se realiza explotación subterránea, en caso contrario se realiza explotación a rajo abierto. Convencionalmente, los minerales sulfurados pasan por procesos de chancado, molienda y flotación; para ser llevados a la fundición, el cual es un proceso pirometalúrgico, donde se obtienen ánodos de cobre que son refinados en el proceso de electrorrefinación.

Las principales fuentes de minerales sulfurados ligadas a la explotación de recursos mineros de cobre se presentan en la Tabla I.

Tabla I. Principales minerales sulfurados de cobre.

Mineral	Fórmula química	%Cu
Calcopirita	CuFeS_2	34.6
Calcosina	Cu_2S	79.8
Digenita	Cu_9S_5	78.1
Covelina	CuS	66.4
Bornita	Cu_5FeS_4	63.3

Actualmente, existen importantes recursos de minerales sulfurados de cobre de baja ley, como también indicios de agotamiento de las reservas de minerales oxidados. Por otra parte, existe una gran preocupación por la contaminación ambiental que producen los procesos pirometalúrgicos que trata estos concentrados, debido a la producción de grandes cantidades de SO_2 y SO_3 , lo que hace que sea necesario buscar nuevas técnicas que sean eficientes y rentables para la recuperación de cobre desde los sulfuros. En el caso de Chile, el Ministerio de Hacienda calcula que durante el período 2017-2021 obtendrá una recaudación total de US\$

1.325 millones por Impuestos Verdes, en el cual un 1% corresponde a emisión de SO_x . En otras palabras, la cantidad aproximada de toneladas anuales por emisión de SO_x es de 26.5 millones de toneladas.

Por lo tanto, una vía alternativa del tratamiento de estos sulfuros es por el camino hidrometalúrgico, es decir, procesamiento del mineral vía acuosa. Este camino es atractivo económicamente y además es amigable con el medioambiente.

Al igual que en los minerales oxidados para que ocurra la disolución del cobre debe utilizarse un agente oxidante o la reducción de oxígeno. Siendo en ambos casos un ambiente ácido la condición más favorable. Por lo dicho anteriormente, este trabajo de memoria tiene como finalidad tratar hidrometalúrgicamente minerales sulfurados de cobre como la digenita, utilizando agentes oxidantes como el férrico a condiciones variables de operación.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General

El objetivo general de esta memoria de título es establecer los mecanismos de disolución de digenita (Cu_9S_5) sintética en un medio férrico-cloruro a distintas temperaturas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de digenita.
- Analizar el efecto de la concentración de NaCl sobre la disolución de digenita.
- Analizar la influencia de la concentración de Fe^{3+} sobre la velocidad de disolución de digenita.
- Analizar el efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la disolución de digenita.
- Determinar los parámetros cinéticos, tales como energía de activación y órdenes de reacción sobre la disolución de digenita.

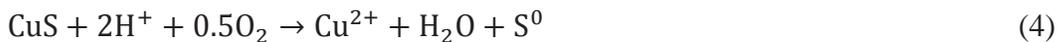
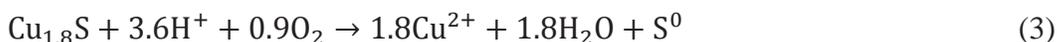
CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

A continuación se presenta un resumen de dos artículos sobre la disolución de digenita utilizando diferentes condiciones de trabajo.

Ruiz et al.^[1] estudiaron la disolución de digenita en un medio oxigenado y clorurado a presión ambiente, como también la disolución en ambiente neutro. Para esto plantearon que la disolución de digenita y covelina en soluciones con cloruro cúprico bajo una atmósfera inerte se puede representar mediante las siguientes reacciones:



Por otro lado, si la lixiviación es llevada a cabo en presencia de oxígeno las reacciones planteadas son las siguientes:



Para realizar las pruebas experimentales, Ruiz et al. usaron 20 g. de muestra de mineral, proveniente de Minera Escondida, con granulometría promedio de 63 μm el cual contenía 38.2 %Cu, 20.7 %Fe y 30.4 %S. Además, prepararon una solución lixivante de 1 L que contenía CuCl_2 , HCl y NaCl.

Al analizar el efecto de la velocidad de agitación observaron que a 400 rpm no tenía influencia en la cantidad de cobre extraído, y que a una velocidad sobre 400 rpm existía una adecuada suspensión de partícula sólida como también una adecuada distribución del oxígeno en la solución. Por este motivo, en las siguientes pruebas se mantuvieron la velocidad de agitación a 465 rpm.

Cuando estudiaron el efecto del flujo de oxígeno utilizaron dos soluciones lixiviantes diferentes de 0 M y 0.1 M de CuCl_2 , manteniendo constante una temperatura de 90°C, una concentración 0.6 M de HCl, una concentración 2.5 M de Cl_T^- y un tamaño de partícula de 63 μm . Los resultados mostraron que, en el caso en que la solución lixivante no contenía CuCl_2 , la extracción de cobre aumentaba significativamente a medida que se incrementaba el flujo de

oxígeno desde 0 a 0.25 L/min. En cambio, en el caso en que la solución lixivante contenía una cantidad inicial de 0.1 M de CuCl_2 , el flujo de oxígeno afectaba la disolución de cobre sólo para valores hasta 0.1 L/min de O_2 .

Al investigar el efecto de la concentración de ión cúprico usaron concentraciones de 0, 0.1 y 0.5 M de CuCl_2 , una temperatura de 90 °C, una concentración 0.6 M de HCl, un flujo de 0.25 L/min de N_2 , una solución lixivante 3 M de Cl^- proveniente de HCl, CuCl_2 y NaCl, y un tamaño de partícula de 63 μm . Donde pudieron observar que utilizando un ambiente con N_2 la disolución de cobre a 90 °C en ausencia de Cu^{2+} inicial fue muy baja. La adición de Cu^{2+} inicial en la solución aumentaba apreciablemente la extracción de cobre. En este caso, la extracción de cobre fue muy rápida y alcanzaron un máximo en menos de 10 minutos, manteniéndose sin cambio después de este tiempo. En el caso de una concentración inicial 0.5 M de Cu^{2+} , el cobre extraído solo alcanzó un 70%. En un ambiente con O_2 observaron que cuando aumentaba la concentración de ión cúprico se incrementaba la velocidad de lixiviación. Además notaron que la disolución era bastante rápida e independiente del contenido de ión cúprico que agregaron inicialmente.

En el caso del estudio del efecto del ión cloruro utilizaron concentraciones entre 1 y 5 M de Cl^- , manteniendo constante la temperatura a 90 °C, la concentración a 0.6 M de HCl, la concentración a 0.3 M de CuCl_2 y un tamaño de partícula de 63 μm . Donde observaron que en el caso de usar un flujo constante de 0.25 L/min de N_2 la concentración de ión cloruro afectaba significativamente la extracción de cobre a valores hasta 4 M, alcanzando un máximo del 90%. Por consiguiente, para obtener una extracción de cobre alta debieron operar con concentraciones altas de ión cúprico y cloruro. Por otra parte, cuando usaron un flujo constante de 0.25 L/min de O_2 , observaron que la concentración total de cloruro tenía una gran influencia en la cinética de lixiviación. Y encontraron que la disolución de cobre aumentaba de manera apreciable desde 1 a 5 M de Cl^- .

Para analizar el efecto de la temperatura usaron un rango entre 50 y 100°C, manteniendo constante una concentración 0.6 M de HCl, una concentración 3 M de Cl^- , un tamaño de partícula de 63 μm y concentración de 0 y 0.1 M de CuCl_2 en un ambiente con oxígeno, y una concentración de 0.1 M de CuCl_2 en un ambiente con N_2 . Aquí observaron que en presencia de oxígeno la extracción de cobre alcanzaba su máximo a los 90°C y luego disminuía. Además, la

disminución en la extracción de cobre fue mucho más acentuada para el caso en que no había contenido de ión cúprico en la solución lixivante. Por otra parte, observaron que en presencia de N₂ la cantidad de cobre obtenido solo alcanzaba un 50%.

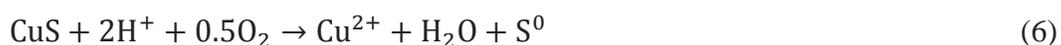
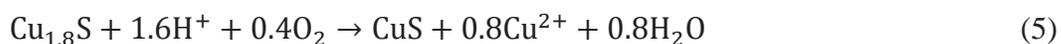
Al investigar el efecto de la concentración de ácido, utilizaron un rango de concentración entre 0.6 y 1.2 M de HCl y una concentración total de Cl_T de 1.5 M. Donde pudieron observar que los resultados indicaban que la concentración de H⁺ no afectaba la velocidad de disolución de digenita. Para corroborar esto realizaron otra prueba con una concentración de Cl_T de 2.5 y 3.4 M, y una concentración de ácido en un rango de 0.2 a 2 M.

Finalmente, Ruiz et al. concluyeron que la lixiviación de digenita en un medio CuCl₂-HCl-NaCl bajo una atmósfera inerte era muy rápida, pero vieron que la extensión de la reacción era limitada por el equilibrio químico. Adicional a lo anterior, determinaron que el equilibrio químico cambiaba si se utilizaba una determinada concentración inicial de ión cúprico en el sistema, una alta concentración de ión cloruro y altas temperaturas, para permitir una extracción alta de cobre desde el concentrado.

En cambio, cuando se lixivaba en presencia de O₂ el proceso no era limitado por el equilibrio químico, debido a que el ión cuproso producido se estaba oxidando a ión cúprico, lo que permitió que la reacción procediera totalmente. Además, la velocidad de lixiviación aumentaba a medida que la concentración de cloruro se incrementaba en la solución, independiente de la acidez en ella.

Finalmente, la temperatura tuvo un efecto apreciable en la extracción de cobre, donde obtuvieron la disolución más rápida a 90°C.

A diferencia del artículo anterior, Miki et al.^[2] estudiaron la disolución de digenita sintética en soluciones cloruradas llevadas a cabo a temperatura ambiente. Para esto usaron como base las reacciones planteadas por Ruiz et al.^[1] para el caso de digenita lixiviada en un medio clorurado a una temperatura entre 50-90°C. Las reacciones propuestas se presentan a continuación:



Para llevar a cabo la prueba experimental utilizaron una muestra de 3 g de digenita, una solución lixivante de 0.9 L a una temperatura fija con una velocidad de agitación de 1200 rpm. Además, monitorearon los potenciales de la solución con un electrodo con anillo de platino, junto con el electrodo de referencia Ag/AgCl. Sin embargo, los valores citados en este artículo son en referencia al electrodo estándar de hidrógeno.

En este caso analizaron el efecto del potencial sobre la disolución de digenita, usando potenciales de 500, 550 y 600 mV, manteniendo constante la concentración de HCl a 0.2 M, la concentración de Fe^{3+} a 2 g/L y una temperatura de 35°C. Donde observaron que la velocidad de disolución aumentaba con el incremento del potencial. Además, cuando usaron un potencial de 500 mV alcanzaron sólo un 45% de cobre disuelto en casi 800 horas de prueba, por lo que tuvieron que aumentar el potencial a 550 mV para obtener un aumento en el cobre disuelto.

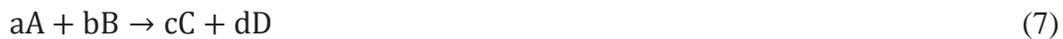
Finalmente, Miki et al. concluyeron que la digenita al ser lixiviada a un potencial bajo 550 mV se convertía en covelina secundaria (especie intermediaria), y ésta sólo puede ser disuelta a potenciales sobre 550 mV.

CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

3.1 TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

En los sistemas hidrometalúrgicos los estudios termodinámicos están basados sobre cálculos de condiciones de equilibrio químico entre especies.

Para esto se planteará la siguiente reacción química general:



Donde:

A y B: Reactantes

C y D: Productos

a, b, c y d: Coeficientes estequiométricos.

3.1.1 Energía libre de Gibbs

La energía libre (ΔG) se puede definir como la variación de energía que puede ser capaz de efectuar trabajo a medida que el sistema tiende al equilibrio a presión y temperatura constantes. Por consiguiente, si el ΔG es negativo se considera como un criterio para que un proceso a presión y temperatura constante sea espontáneo^[3].

Asimismo se tiene:

$\Delta G < 0$ Proceso irreversible (espontáneo).

$\Delta G > 0$ Proceso no espontáneo

$\Delta G = 0$ Proceso reversible (equilibrio).

Considerando la reacción descrita anteriormente, la energía libre (ΔG) puede ser planteada de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (i)$$

Donde:

ΔG^0 : Energía libre estándar.

R: Constante gases ideales. (8.314 J/mol·K)

T: Temperatura. (K)

$[A]^a, [B]^b, [C]^c$ y $[D]^d$: Concentración de reactantes y productos. (mol/L o M)

En el caso en que el sistema se encuentre en equilibrio ($\Delta G = 0$) se tendrá que:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{ii})$$

Por esta razón, las concentraciones de los reactantes y productos también se encontrarán en equilibrio. Por lo tanto, la constante de equilibrio (K_e) será:

$$K_e = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{iii})$$

Reemplazando ecuación (iii) en ecuación (ii):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_e \quad (\text{iv})$$

Otra forma de desarrollar la ecuación (ii) es utilizando las actividades de las especies, en vez de la concentración. En tal caso, para soluciones diluidas la actividad puede considerarse igual a su concentración molar, para los gases se considera igual a su presión parcial y, para el agua y sólidos puede considerarse igual a 1.

3.1.2 Reacciones Electroquímicas

En los procesos hidrometalúrgicos existe la participación de electrones, a raíz de la oxidación o reducción de las especies presentes en la lixiviación ^[4]. Por lo tanto, una reacción electroquímica (o semi reacción) es la que se muestra a continuación:



Donde:

Ox: Especie oxidante (aquella que acepta electrones).

Red: Especie reductora (aquella que cede electrones).

n: Número de electrones que participan en la reacción.

Para un sistema electroquímico la condición de equilibrio es:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (v)$$

Si los compuestos presentes en la reacción, presentada al inicio del punto 3.1 están en estado estándar el valor de E^0 se puede determinar de la siguiente manera:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F} \quad (vi)$$

Donde:

E: Potencial de la reacción electroquímica (V).

R: Constante de gases ideales (8.314 J/mol·K o 1.987 cal/mol·K).

T: Temperatura (K).

n: Número de electrones que participan en la reacción.

F: Constante de Faraday (23060 cal/volt eq o 96500 C).

[Ox]: Actividad o concentración de especie oxidante.

[Red]: Actividad o concentración de especie reductora.

E^0 : Potencial estándar de la reacción electroquímica (V).

3.2 CINÉTICA DE DISOLUCIÓN

En la cinética de disolución se presentan reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. Siendo las reacciones heterogéneas aquellas en las que participan al menos dos fases, como ocurre en la lixiviación de minerales donde se presenta una reacción fluido-partícula sólida.

En las reacciones fluido-partícula sólida el producto formado puede presentarse de la siguiente manera:

$A(\text{fluido}) + bB(\text{sólido}) \rightarrow \text{productos fluidos}$

$\rightarrow \text{productos sólidos}$

$\rightarrow \text{productos fluidos y sólidos}$

Durante la reacción la partícula sólida puede actuar de dos maneras:

- Puede mantener su tamaño. Si la partícula sólida contiene una gran cantidad de impurezas o si durante la reacción se forma un producto sólido de características similares al sólido inicial. Esto se puede observar en la Fig. 1.



Figura 1. Comportamiento de partícula reactiva sólida de tamaño constante

- Puede disminuir su tamaño. Si se emplea la partícula sólida en forma pura o si durante la reacción se forma un producto de material no compacto (poroso) o un producto soluble^[5], tal como se muestra en la Fig. 2.

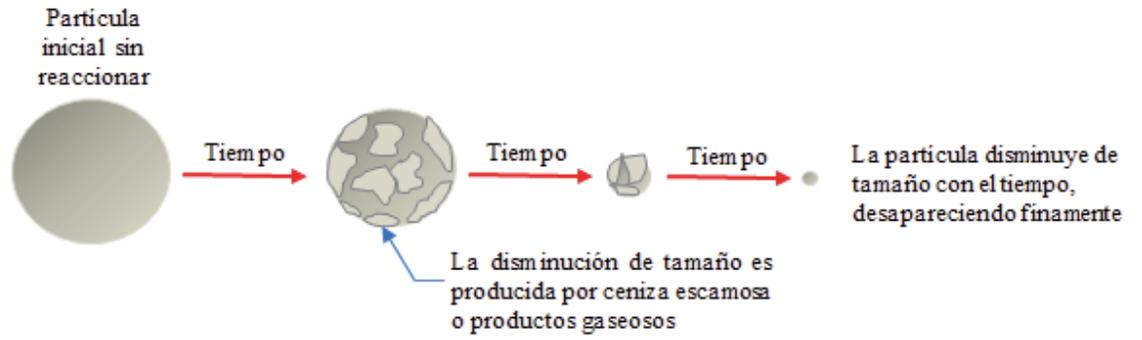


Figura 2. Comportamiento de partícula reactiva sólida con tamaño decreciente

3.3 MODELOS CINÉTICOS

3.3.1 Modelo del núcleo que se reduce sin reaccionar

A menudo la cinética de disolución de la lixiviación de minerales se describe con este modelo. El cual plantea que, inicialmente, la reacción se produce en la superficie exterior de la partícula. De esta forma, se desplaza la zona de reacción hacia el interior del sólido, dejando material completamente convertido y sólido inerte tras de sí. Consiguiendo que exista un núcleo de material sin reaccionar que se encoja durante la reacción ^[5].

Anteriormente se mencionó el comportamiento que podría adoptar una partícula sólida durante la reacción. Basándonos en esto, se desprenderían dos tipos de modelo de núcleo sin reaccionar: para partículas de tamaño constante y para partículas de tamaño decreciente. Como se muestra a continuación en Fig. 3 y Fig. 4.

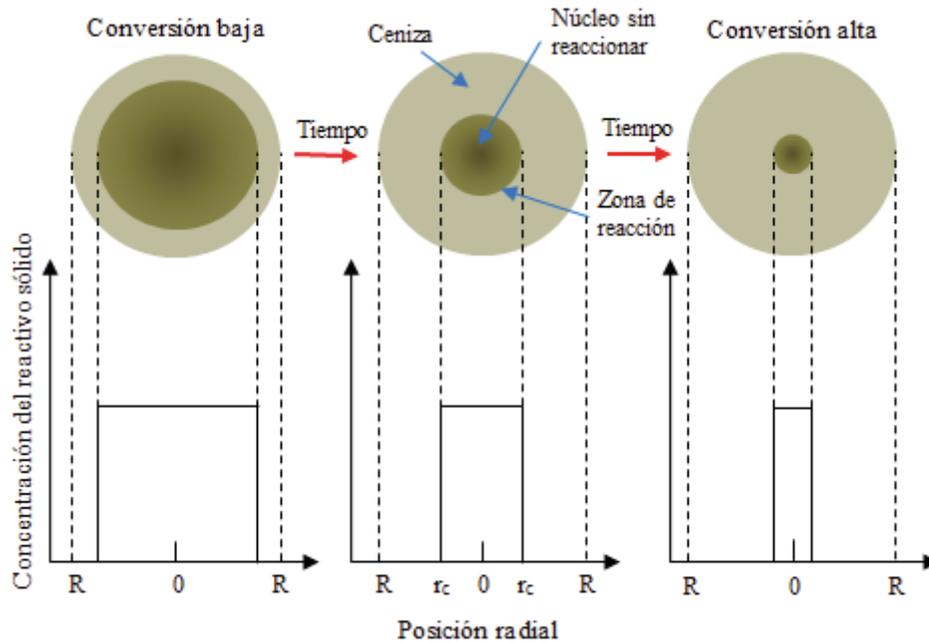


Figura 3. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño constante

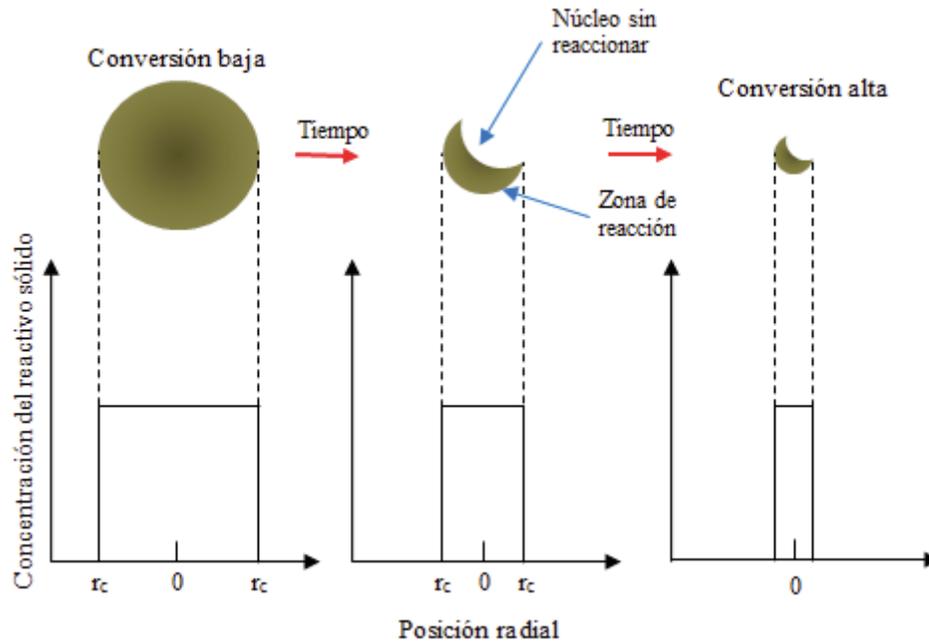


Figura 4. Modelo cinético de núcleo sin reaccionar de tamaño decreciente

Durante la reacción en partículas de tamaño constante para el modelo cinético de núcleo sin reaccionar, Yagi y Kunii, se considera la presencia de cinco etapas, tal como se puede observar en la Fig. 5^[6].

Etapa 1. Transferencia externa de materia del reactante procedente de la fase fluida hasta la superficie del sólido a través de la película fluido-sólido.

Etapa 2. Difusión del reactante de la fase fluida a través de la capa de sólido inerte.

Etapa 3. Reacción química del reactante de la fase fluida con el sólido en la superficie del núcleo sin reaccionar.

Etapa 4. Difusión del producto o productos fluidos a través de la capa de sólido inerte para alcanzar la interfase fluido-sólido.

Etapa 5. Transferencia externa de materia del producto o productos fluidos desde la superficie del sólido hasta el exterior a través de la interfase fluido-sólido.

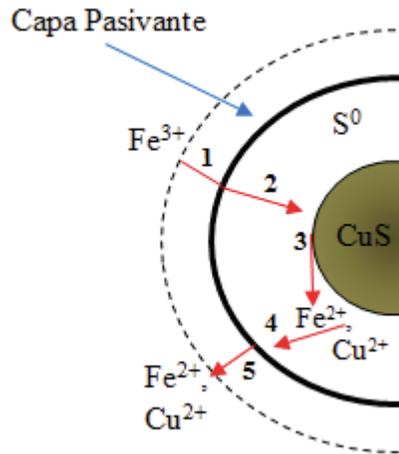


Figura 5. Representación de las cinco etapas del modelo cinético

3.3.1.1 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante

En este tipo de difusión se considera la existencia de una película líquida que se extiende alrededor de la capa pasivante que cubre la partícula mineral. Al estar la película líquida en contacto con el sólido poroso y no con la partícula sólida, solamente se considerará la concentración del reactivo lixivante C_{AL} que será constante durante la reacción de la partícula [6]. Además, el análisis difusional se centrará en la superficie exterior de la partícula sólida, denominada S_e .

Según la estequiometría de las ecuaciones de reacción presentadas al inicio del punto 3.2 se considerará a B como la partícula mineral y a A como el reactivo lixivante. El mecanismo de difusión se muestra en la Fig. 6.

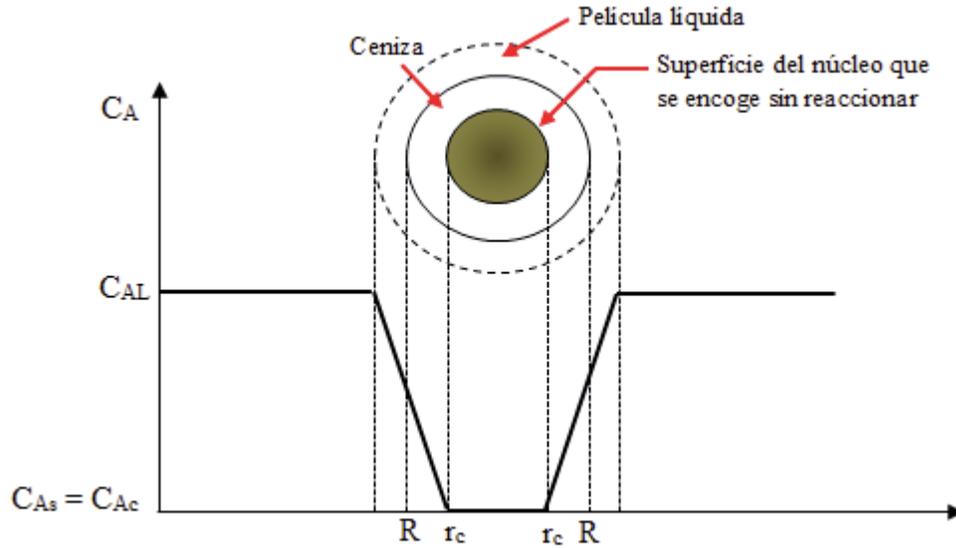


Figura 6. Representación de una partícula que reacciona cuando la etapa controlante es la difusión a través de la película líquida

$$dN_B = b dN_A \quad (\text{vii})$$

Considerando la forma esférica de la partícula sólida B tendremos:

$$-\frac{1}{S_e} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{b}{4\pi R^2} \frac{dN_A}{dt} = b k_L C_{AL} = \text{constante} \quad (\text{viii})$$

Teniendo en cuenta la densidad molar de B, ρ_B , y el volumen de la partícula sólida, V , los moles de B quedan expresados de la siguiente manera:

$$N_B = \rho_B V \quad (\text{ix})$$

A partir de la ecuación (vii) y sabiendo que la partícula sólida B irá disminuyendo su tamaño a medida que el proceso de lixiviación se lleva a cabo:

$$-dN_B = -b dN_A = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (\text{x})$$

Donde, r_c corresponde al radio del núcleo sin reaccionar.

Sustituyendo la ecuación (x) en ecuación (viii), obtendremos la velocidad de reacción de la partícula sólida en función del radio del núcleo sin reaccionar:

$$-\frac{1}{S_e} \frac{dN_B}{dt} = -\frac{\rho_B r_c^2}{R^2} \frac{dr_c}{dt} = bk_L C_{AL} \quad (\text{xi})$$

Donde, k_L es el coeficiente de transferencia de masa entre el reactivo lixivante A y la partícula esférica B.

Integrando:

$$-\frac{\rho_B}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = bk_L C_{AL} \int_0^t dt \quad (\text{xii})$$

Resolviendo ecuación (xi):

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_L C_{AL}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (\text{xiii})$$

Considerando un tiempo $t = \tau$, como el tiempo necesario para que la partícula sólida B sea lixiviada completamente ($r_c = 0$), tenemos que:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_L C_{AL}} \quad (\text{xiv})$$

Para poder relacionar el radio con la fracción convertida o lixiviada del sólido B se tiene:

$$x_B = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (\text{xv})$$

Donde, m_0 es la masa inicial de la partícula sólida B y m la masa de la partícula sólida B a un tiempo t .

Sabiendo que $m = \rho \cdot V$. La fracción convertida x_B en términos del radio de la partícula es:

$$x_B = 1 - \frac{\rho_B \left(\frac{4}{3} \pi r_c^3 \right) (\text{masa núcleo sin reaccionar})}{\rho_B \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) (\text{masa partícula inicial})} = 1 - \frac{r_c^3}{R^3} \quad (\text{xvi})$$

Reemplazando la expresión anterior en ecuación (xiii) se obtiene:

$$x_B = \frac{3bk_L C_{AL}}{\rho_B R} t \quad (\text{xvii})$$

El valor de la constante al lado derecho de la ecuación corresponde a la constante cinética aparente k_{app} :

Por lo tanto, la expresión quedaría finalmente:

$$x_B = k_{app} t \quad (\text{xviii})$$

3.3.1.2 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante

Para este tipo de difusión se requiere hacer un análisis en dos etapas. La primera etapa consiste en analizar una partícula que ha reaccionado de manera parcial, escribiendo las ecuaciones del flujo del reactivo ^[5]. De esta manera, se considera la formación de la capa pasivante de azufre elemental, provocando que la solución lixiviante A como la frontera del núcleo que no ha reaccionado, se muevan hacia el centro de la partícula. El control difusional se puede ver en la Fig. 7.

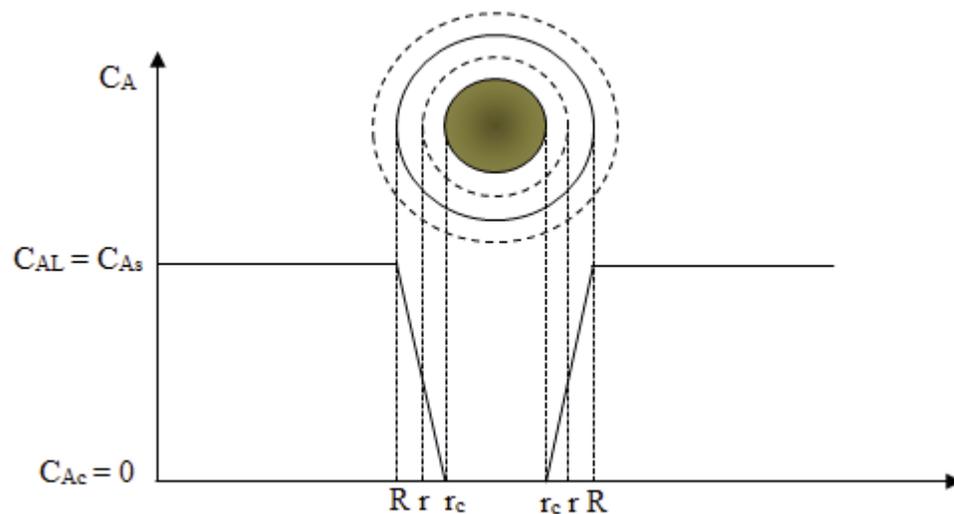


Figura 7. Representación de una partícula que reacciona cuando la difusión a través de la capa pasivante es la etapa controlante

Considerando nuevamente una partícula esférica, la velocidad de reacción que tendrá el agente lixivante está dada por su velocidad molar de difusión, es decir:

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A \quad (\text{xix})$$

Donde, Q_A es la densidad del flujo de A en la partícula sólida a través de la superficie de la esfera de radio r. Representando Q_A por medio de la Ley de Fick:

$$Q_A = D_{\text{eff}} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=r} \quad (\text{xx})$$

Donde, D_{eff} es el coeficiente de difusividad efectiva del reactivo lixivante, a través de la capa de sólido poroso.

Relacionando las ecuaciones (xix) y (xx):

$$\frac{-dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_{\text{eff}} \frac{dC_A}{dr} \quad (\text{xxi})$$

Integrando ecuación (xxi):

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_{\text{eff}} \int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A \quad (\text{xxii})$$

Resolviendo ecuación (xxii):

$$\frac{-dN_A}{dt} = \frac{4\pi D_{\text{eff}} C_{As}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)} \quad (\text{xxiii})$$

Al observar la ecuación se puede apreciar que la velocidad de reacción del reactivo lixivante A disminuye a medida que se avanza en la lixiviación de la partícula, y por ende en la disminución del radio r_c .

La segunda etapa, considera el análisis de la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar en el tiempo. Si el núcleo sin reaccionar disminuye su tamaño, significa que la capa de sólido

poroso aumentará su tamaño y, por consiguiente la velocidad de difusión del reactivo lixivante A disminuirá.

Para analizar esta segunda etapa, se deben relacionar las ecuaciones (x) y (xxiii)

$$-\rho_B \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bD_{\text{eff}}C_{As} dt \quad (\text{xxiv})$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = bD_{\text{eff}}C_{As} \int_0^t dt \quad (\text{xxv})$$

Resolviendo ecuación (xxiv):

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{\text{eff}}C_{As}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (\text{xxvi})$$

De manera similar, consideramos τ como el tiempo necesario para lixiviar completamente la partícula esférica B, por lo tanto:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{\text{eff}}C_{As}} \quad (\text{xxvii})$$

Sustituyendo ecuación (xvi) en ecuación (xxvi), se obtendrá una expresión en términos de la fracción convertida x_B :

$$1 - \frac{2}{3}x_B - (1 - x_B)^{2/3} = \frac{6bD_{\text{eff}}C_{As}}{\rho_B R^2} t \quad (\text{xxviii})$$

El valor de la constante al lado derecho de la ecuación corresponde a la constante cinética aparente k_{app} :

Por lo tanto, la expresión quedaría finalmente:

$$1 - \frac{2}{3}x_B - (1 - x_B)^{2/3} = k_{\text{app}} t \quad (\text{xxix})$$

3.3.1.3 Reacción química como etapa controlante

Cuando el avance de la reacción no se ve afectado por la presencia de alguna capa de sólido inerte, la reacción química tomará lugar como etapa controlante y la velocidad de reacción dependerá de manera proporcional a la superficie existente del núcleo sin reaccionar ^[6]. La representación de esta etapa controlante se muestra en la Fig. 8.

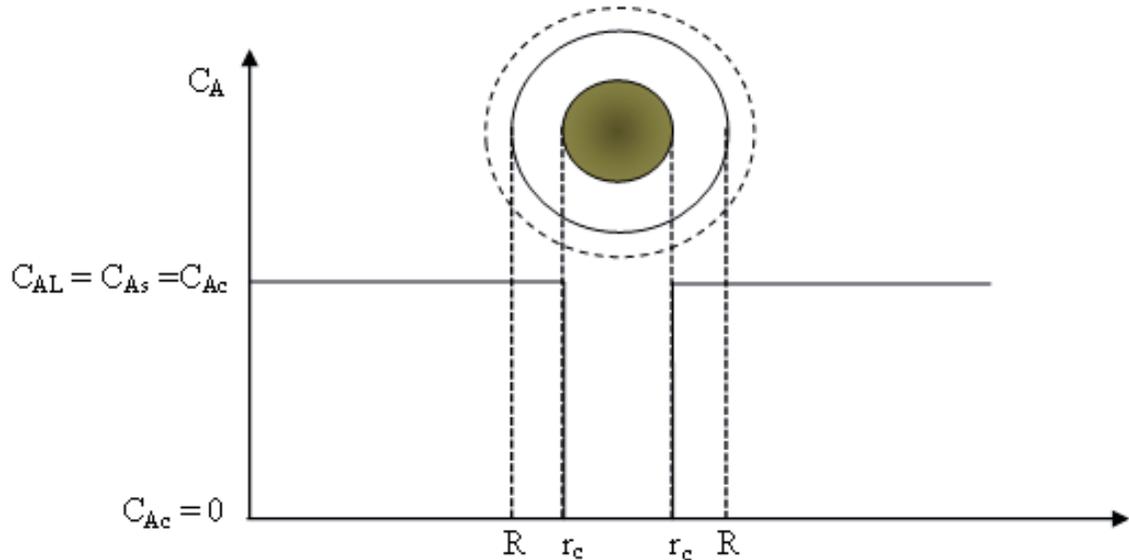


Figura 8. Representación de una partícula que reacciona cuando la reacción química es la etapa controlante

Tomando las ecuaciones (viii) y (x) se procederá de manera similar, es decir, relacionando la velocidad de consumo del reactivo lixivante A con la variación del radio r_c , y por consiguiente el volumen V. Por lo tanto, los moles de B asociados en relación a los moles consumidos de A:

$$-\frac{dN_B}{dt} = -\frac{bdN_A}{dt} = bk_s C_{AL} (4\pi r_c^2) \quad (\text{xxx})$$

Donde k_s es la constante cinética de la reacción en la superficie del núcleo.

Como se mencionó anteriormente, la velocidad de reacción depende de manera proporcional a la superficie existente del núcleo sin reaccionar. Sustituyendo ecuación (xi) en ecuación (xxx) para dejar una expresión en términos de la variación del radio r_c en el tiempo, se tiene:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_s C_{AL} \quad (\text{xxxii})$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_s C_{AL} \int_0^t dt \quad (\text{xxxiii})$$

Resolviendo ecuación (xxxiii):

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{AL}} (R - r_c) = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{AL}} \left(1 - \frac{r_c}{R}\right) \quad (\text{xxxiv})$$

Como se realizó anteriormente, se considera τ como el tiempo necesario para lixiviar completamente la partícula esférica B:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{AL}} \quad (\text{xxxv})$$

Sustituyendo ecuación (xvi) en ecuación (xxxiv), para obtener una expresión en términos de la fracción convertida x_B nos queda:

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = \frac{bk_s C_{AL}}{\rho_B R} t \quad (\text{xxxvi})$$

El valor de la constante al lado derecho de la ecuación corresponde a la constante cinética aparente k_{app} :

Por lo tanto, la expresión quedaría finalmente:

$$1 - (1 - x_B)^{1/3} = k_{app} t \quad (\text{xxxvii})$$

3.3.1.4 Ecuación de Arrhenius

Teniendo en cuenta la siguiente reacción:



Se desprende que su velocidad de reacción es^[7]:

$$r = k [A]^a [B]^b \quad (\text{xxxvii})$$

La ecuación (xxxvii) nos muestra que la velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos y de la temperatura.

La dependencia con la temperatura está relacionada con la constante cinética k , dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{xxxviii})$$

Donde:

k_0 : Factor de frecuencia o constante cinética específica.

E_a : Energía de activación (kJ/mol) o Energía cinética mínima necesaria para que la reacción ocurra.

T : Temperatura (K).

R : Constante de gases ideales (8.314 J/mol·K)

k : Constante de velocidad o constante aparente

Sustituyendo ecuación (xxxvii) en ecuación (xxxviii):

$$r = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} [A]^a [B]^b \quad (\text{xxxix})$$

Observando la ecuación (xxxix), se puede observar que la velocidad de reacción ahora depende del valor de k_0 , la magnitud de la energía de activación, la temperatura y la concentración inicial de los reactivos.

Linealizando la ecuación (xxxix):

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (xl)$$

Tomando la ecuación (xl) se puede obtener la siguiente curva en el eje XY representada en la Fig. 9.

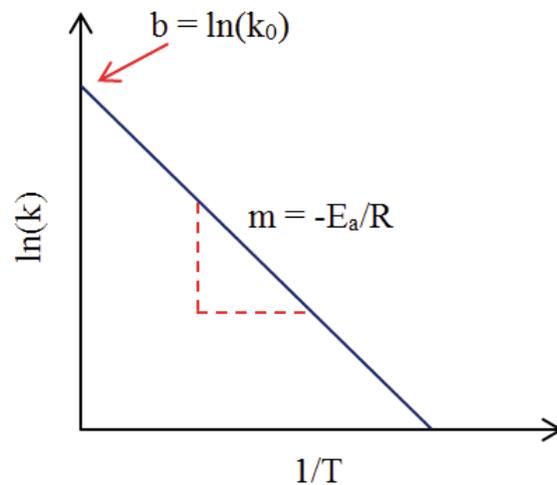


Figura 9. Recta obtenida a partir de la ecuación de Arrhenius

A partir de la Fig. 9 tenemos que en el eje de la ordenada se encuentran los valores de $1/T$ y en el eje de la abscisa se encuentran los valores de $\ln(k)$. Además, si se conocen los valores de los ejes antes mencionados se puede encontrar el valor de la pendiente de la curva, que corresponde al valor de $-E_a/R$. Y así, obtener el valor de la energía de activación del proceso.

3.4 LIXIVIACIÓN EN AMBIENTE OXIDANTE

En el último tiempo se ha estudiado el beneficio de obtener cobre por la vía hidrometalúrgica. Esto ha sido como consecuencia de la capacidad de esta vía para poder tratar minerales pobres o complejos, como también debido a que con la vía hidrometalúrgica se evitan emisiones de SO₂ provenientes de los procesos pirometalúrgicos convencionales, obteniendo el azufre de los minerales sulfurados como azufre elemental ^[8].

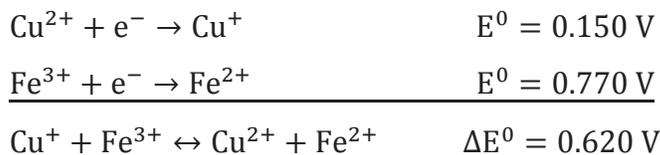
Los minerales sulfurados pueden ser lixiviados en ambiente oxidante o sin este tipo de ambiente. Los agentes oxidantes que son comúnmente utilizados para este propósito son: oxígeno, agua oxigenada, ión férrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, gas cloro disuelto y el hipoclorito de sodio ^[9].

A continuación, se presentan algunos agentes lixiviantes:

3.4.1 Sales Férricas (Fe₂(SO₄)₃)

En el uso de sales férricas para la lixiviación de sulfuros se utiliza generalmente sulfato férrico, Fe₂(SO₄)₃, y cloruro férrico, FeCl₃. En ambiente ácido y con la ayuda de esta sal el proceso de lixiviación ocurre con rapidez, liberando azufre elemental. Se ha visto que este método puede ser aplicado en el tratamiento de concentrados sulfurados de flotación y en minerales de baja ley que no han sido tratados previamente ^[10].

En la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, como la digenita, las sales férricas cumplen la función de agente oxidante para poder oxidar el cobre a Cu²⁺. Las semi-reacciones electroquímicas correspondientes, con sus respectivos potenciales electroquímicos estándar (E⁰), se muestran a continuación: ^[11]



3.4.2 Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

El ácido sulfúrico es uno de los agentes que más se utilizan en la lixiviación de cobre debido a su calidad química, costos de fabricación y disponibilidad. El consumo de este agente es un punto importante por el costo significativo que tiene en el proceso extractivo. En las plantas de mediana y baja ley de capacidad se consumen aproximadamente 7 kg de ácido por cada kg de cobre producido, dependiendo del proceso que se emplea y de la mena^[9].

En el caso de la lixiviación en pilas el ácido sulfúrico, en conjunto con el agua, se utiliza como aglomerador para que las partículas finas se adhieran al mineral generando una mayor permeabilidad y homogeneidad en la acción de la solución lixivante. Otro de los propósitos es el de modificar la composición mineralógica del mineral ayudando en la disolución de cobre.

Además, el ácido sulfúrico ayuda a mantener el cobre en solución. Esto se muestra en el siguiente diagrama de Predominancia en la Fig. 10.

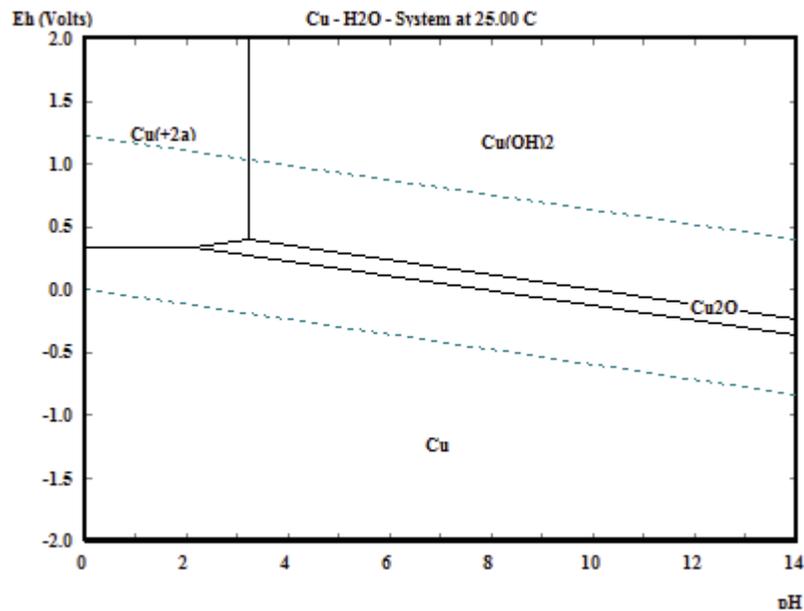


Figura 10. Diagrama de Predominancia Cu-H₂O a 25 °C

3.4.3 Cloruro de Sodio (NaCl)

El uso de cloruro de sodio como agente lixivante en el tratamiento de sulfuros aún se está estudiando. En cambio, las especies más recurrentes que aparecen en bibliografía son el uso de una sal férrica en medio cloruro, cloruro férrico FeCl_3 , y el uso de cloruro cúprico, CuCl_2 ^[10].

Este agente lixivante ayuda a que la capa de azufre elemental producida, que rodea al mineral se torne porosa, y pueda ser posible la lixiviación del mineral un poco más rápida. Lo dicho anteriormente es representado en la Fig. 11 mediante la pasivación de la covelina.

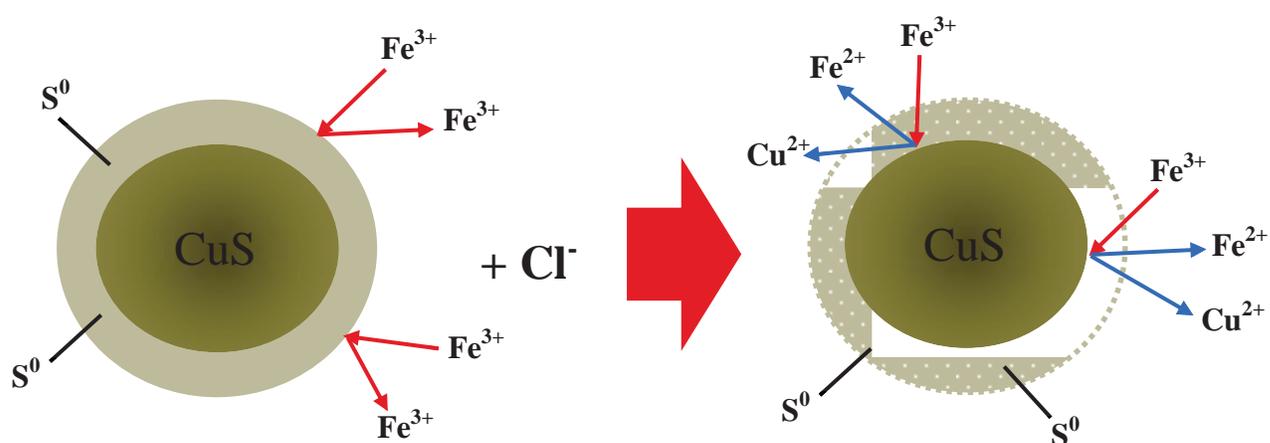


Figura 11. Representación del efecto del NaCl sobre la capa pasivante de azufre elemental

CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta el material sintético, la solución lixivante y el equipo experimental utilizado.

4.1 DIGENITA SINTÉTICA

El material sintético utilizado para el desarrollo de las pruebas experimentales fue digenita (Cu_9S_5), proveniente de SIGMA-ALDRICH. Las características de la digenita sintética se muestran en la Tabla II.

Tabla II. Características físicas de la digenita sintética.

Característica	
Fórmula Química	Cu_9S_5
Malla	100% -#325
Tamaño Partícula	$\leq 45 \mu\text{m}$
Color	Negro
Pureza	98%

4.2 REACTIVOS LIXIVIANTES

Para la realización de las pruebas experimentales se utilizaron tres tipos de reactivos lixiviantes: Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), Ácido sulfúrico (H_2SO_4) y Cloruro de sodio (NaCl). Para cada uno de ellos se hicieron varias pruebas experimentales usando distintas concentraciones (Anexo A, página 59) para poder observar el efecto de cada uno sobre la disolución de digenita.

Las características de cada reactivo lixiviante se detallan en la Tabla III.

Tabla III. Características de los reactivos lixiviantes.

Reactivo	Fórmula Química	Pureza	Procedencia
Sulfato Férrico Hidratado	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.4%	Loba Chemie
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98.0%	Vimaroni
Cloruro de Sodio	NaCl	99.8%	Loba Chemie

4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL

El desarrollo de las pruebas experimentales fue realizado utilizando el arreglo experimental mostrado en la Fig. 13. A continuación se enumera cada parte del equipo experimental, como también la función de cada uno de ellos:

1. Reactor de vidrio de cuatro aberturas o boquillas: Su función es la de contener la solución lixivante. Cada abertura tenía una función diferente.
2. Condensador: Ingresado por una de las boquillas del reactor. Su función consiste en condensar los gases y/o vapores de la solución generados por el uso de altas temperaturas, gracias a la constante recirculación de agua fría dentro del condensador, con el propósito de evitar perder parte de la solución lixivante.
3. Termocupla: También ingresado por una de las aberturas del reactor. Se utiliza con el propósito de medir la temperatura de la solución lixivante, para así tener certeza de realizar la prueba a la temperatura deseada. La termocupla utilizada en este caso tenía una cubierta de vidrio para proteger al sensor de la alta acidez de la solución.
4. Manta calefactora: Está dispuesta bajo el reactor de vidrio, cubriendo aproximadamente la mitad del reactor. Su propósito es el de calentar la solución lixivante hasta llegar a la temperatura deseada. La temperatura de la solución se registra con la termocupla descrita anteriormente.
5. Agitador mecánico y varilla: La varilla pasa a través de la tercera boquilla, la que tiene una posición en 90° . La función del agitador, junto con la varilla, es dar la agitación necesaria en cada prueba experimental. La varilla utilizada estaba hecha de teflón, para que la acidez de la solución no afectara las aletas de la varilla, y por consiguiente la agitación de la solución.
6. Cuarta abertura: Esta se utiliza para poder ingresar la solución lixivante, para ingresar el mineral a lixiviar y también para tomar muestras cada cierto tiempo.
7. Tomador de muestra: Como dice su nombre se utiliza para poder obtener una muestra de la solución. Consta de un tubo de vidrio con uno de sus extremos tapado de vidrio molido, que cumple la función de filtro y así evitar el paso de partícula sólida hacia la muestra tomada.

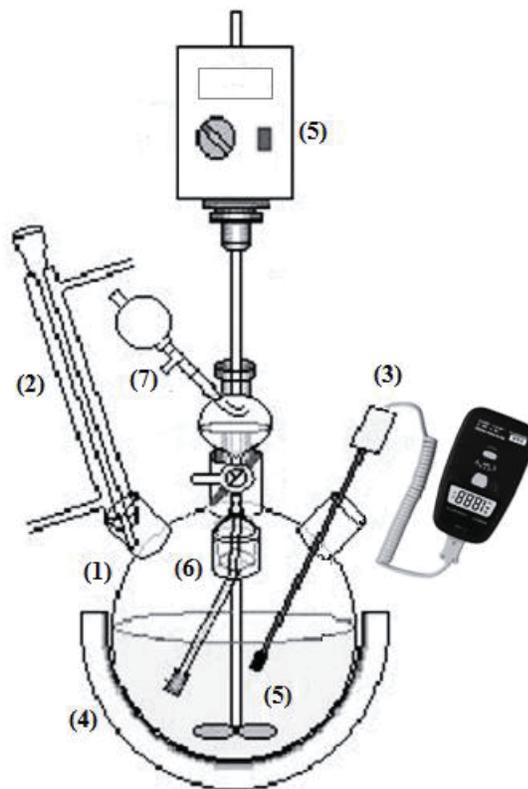


Figura 12. Equipo utilizado en el desarrollo del trabajo experimental. (1) Reactor de vidrio de cuatro aberturas, (2) Condensador, (3) Termocupla, (4) Manta calefactora, (5) Agitador mecánico y varilla, (6) Cuarta abertura y (7) Tomador de muestra.

4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Cada prueba experimental está constituida de tres partes, las cuales corresponden al montaje del equipo experimental, a la preparación de la solución y a la realización de la prueba experimental (Anexo B, página 61). La descripción del procedimiento para cada una de ellas se presenta a continuación:

➤ Montaje del Equipo experimental:

1. Se coloca el reactor de vidrio dentro de la manta calefactora.
2. Luego, se coloca la varilla de teflón en el agitador mecánico, y se introduce, cuidadosamente, por una de las aberturas del reactor de vidrio. Posicionando el centro de las aletas a 1 cm de distancia del fondo del reactor.
3. Con la pinza metálica se debe afirmar la abertura del reactor por donde atraviesa la varilla de teflón, para proporcionarle estabilidad.
4. Introducir la termocupla y el condensador por las aberturas que se encuentran a los costados del reactor de vidrio. El condensador se debe sujetar con un soporte universal, de manera que no afecte la estabilidad del reactor.

➤ Procedimiento de la preparación de la solución lixivante:

1. Se pesa la cantidad necesaria de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y NaCl , y se obtiene el requerido de H_2SO_4 . Determinados previamente.
2. Luego, se agregan aproximadamente 800 mL de agua destilada al vaso precipitado de 2 L y se coloca la barra magnética dentro de éste.
3. Se coloca el vaso precipitado de 2 L sobre la placa del agitador magnético y se enciende. Después, se agregan el H_2SO_4 , el NaCl y el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, con este último reactivo la solución tornará de color amarillo.
4. Una vez que los reactivos sólidos estén completamente disueltos, la solución se traspasa al matraz de aforo de 1 L y se afora con agua destilada.
5. Finalmente, el matraz de aforo se tapa y se agita para homogenizar la solución lixivante.

➤ Procedimiento de cada prueba experimental:

1. Se introduce la solución lixivante por la abertura del reactor que está libre, dejando una cierta cantidad de solución en el matraz de aforo.
2. Luego, se enciende la manta calefactora y el agitador mecánico. También, se abre la válvula del agua para que el condensador inicie su función.
3. Mientras la solución lixivante se calienta, se pesan 3 g de digenita sintética en una canoa.
4. Cuando la solución alcanza la temperatura requerida, se agrega la muestra de digenita con ayuda de la solución lixivante reservada en el matraz de aforo, para evitar que el material sintético quede adherido en la canoa o en las paredes del reactor. Se hace andar el cronómetro, considerando esta acción como el tiempo cero.
5. Al llegar el primer minuto, se toman muestras de la solución lixivante y se depositan en un vaso precipitado de 20 mL, hasta completar 10 mL de muestra.
6. Cuando se cumplen 2 minutos, se toma nuevamente una muestra de la solución y se deposita en otro vaso precipitado de 20 mL hasta juntar 10 mL de muestra. Luego, se mide el pH y el potencial, y se registran los valores medidos.
7. Cada muestra obtenida se traspa a un tubo de ensayo, utilizando embudo y papel filtro para evitar la presencia de material sólido en la muestra líquida.
8. Realizar el procedimiento de los puntos 6 y 7, para los tiempos 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.
9. Finalmente, las muestras se envían a análisis de absorción atómica para determinar la cantidad de cobre presente en las muestras.

4.5 ANÁLISIS DE DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)

Este análisis es utilizado para poder determinar qué minerales y qué fracción de estos están presentes en una muestra. En el caso de este trabajo de título se analizaron tres muestras, la primera muestra analizada fue el material sintético original, con el propósito de conocer la composición de la digenita sintética; y las otras dos muestras fueron obtenidas a partir de dos pruebas experimentales, las cuales serán presentadas más adelante.

La obtención de la muestra sólida, a partir de una prueba experimental, se llevó a cabo una vez cumplido el tiempo total de lixiviación establecido con anterioridad. Luego, los sólidos que no lograron ser lixiviados debieron ser filtrados al vacío. Esta operación se realizó utilizando papel filtro, un embudo Büchner conectado a un matraz Erlenmeyer, el que a su vez estaba conectado a una bomba de vacío. Una vez armado el equipo, presentado en la Fig. 13, se agrega un poco de agua destilada para que el papel filtro se adhiera al embudo Büchner y así evitar pérdida de material sólido. Después, con cuidado se fue vaciando la solución lixivante junto con la muestra sólida hasta verter todo el contenido. Finalmente, se lavó la muestra sólida con un poco de acetona, se secó la muestra a temperatura ambiente y fue puesta en un envase plástico.

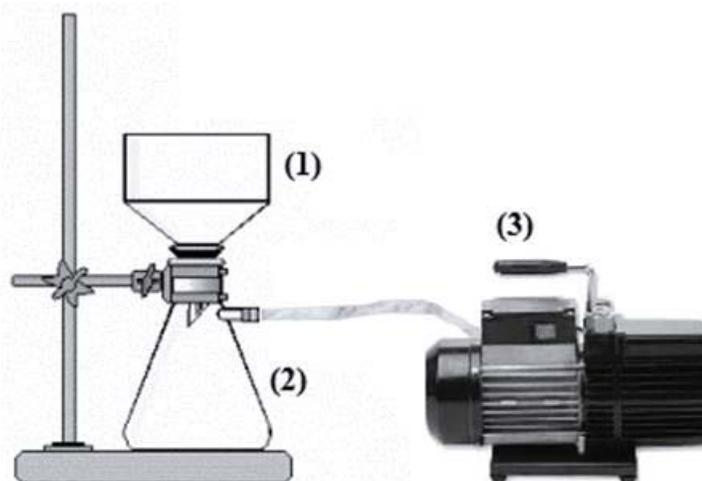


Figura 13. Equipo experimental utilizado en la obtención de muestra sólida para su posterior análisis.
(1) Embudo Büchner, (2) Matraz Erlenmeyer, (3) Bomba de vacío.

Después de realizar el mismo procedimiento para la otra muestra de sólidos, éstas fueron enviadas al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) perteneciente a la Universidad de Concepción para ser analizadas por Difracción de Rayos-X. En la Fig. 14 se encuentra el resultado del análisis de la primera muestra de sólido correspondiente a la muestra original de material sintético, donde se observa la presencia de peak de digenita con una presencia mínima de otros compuestos, tales como covelina (CuS) y djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$). Por lo tanto, como se presentó en la Tabla III, la muestra de material sintético es de alta pureza.

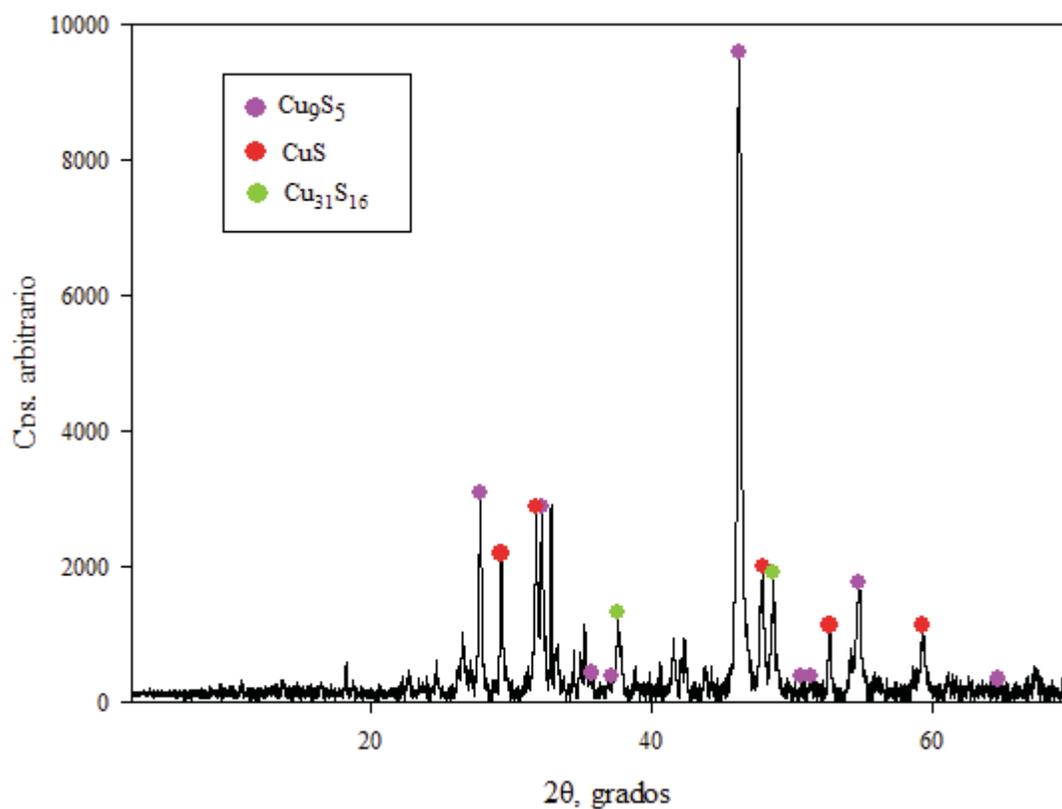


Figura 14. Resultados del análisis de Difracción de rayos-X de la muestra original

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para determinar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de digenita se usó un rango de temperaturas entre 23.5 y 100°C, manteniendo constante la concentración de Fe^{3+} a 1.5 g/L, la concentración de NaCl a 1.5 M, la concentración de H_2SO_4 a 0.5 M y la velocidad de agitación de 500 rpm. El tiempo total de lixiviación fue de 30 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 15 (Anexo C, página 62).

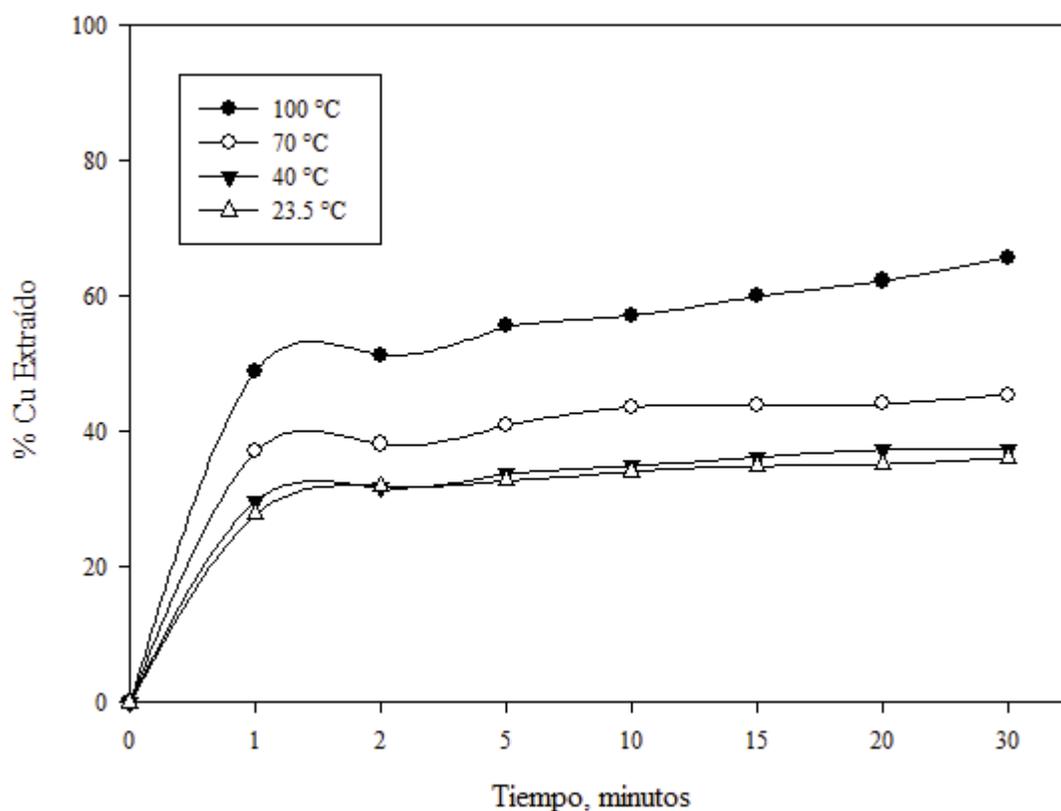


Figura 15. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de digenita

En la Fig. 15 se puede observar que para las temperaturas de 23.5 y 40 °C los porcentajes de cobre extraído alcanzados fueron muy similares, obteniendo porcentajes de 27.8% y 29.7% en la primera muestra y valores de 36.1% y 37.4% a los 30 minutos, para las temperaturas de 23.5 y 40°C respectivamente. Luego, cuando se incrementó la temperatura hasta 70°C, se observó una mayor diferencia con respecto a las temperaturas anteriores. Para esta

temperatura, el porcentaje de cobre extraído en la muestra al primer minuto fue de 37.1% y en la muestra a los 30 minutos el porcentaje de cobre fue de 45.5%, teniendo una variación de 8.4% entre la primera y última muestra. Finalmente, con una temperatura de 100°C se obtuvo no sólo un porcentaje mayor para cada muestra, sino que también se logró una variación más alta entre las muestras del primer y último minuto con un 16.8%, siendo los porcentajes de cobre extraído para las muestras antes mencionadas de 48.9% y 65.7%, respectivamente.

Además de esto, en la Fig. 15 se observa que la extracción de cobre es significativamente más rápida en el primer minuto y luego, se vuelve muy lenta en el resto del tiempo experimental. Este comportamiento indicaría que existen varios mecanismos de disolución de la digenita en el sistema férrico-cloruro. Con el fin de dilucidar tales mecanismos se desarrollaron pruebas con diferentes tiempos de reacción, extrayendo los residuos sólidos y analizándolos por difracción de rayos-X.

La primera prueba fue llevada a cabo a una temperatura de 40 °C, a una concentración de Fe^{3+} , NaCl y H_2SO_4 de 1.5 g/L, 1.5 M y 0.5 M, respectivamente, a una velocidad de agitación de 500 rpm y un tiempo total de lixiviación de 15 minutos. Los resultados de la muestra de sólidos obtenida en esta prueba se presentan a continuación en la Fig. 16.

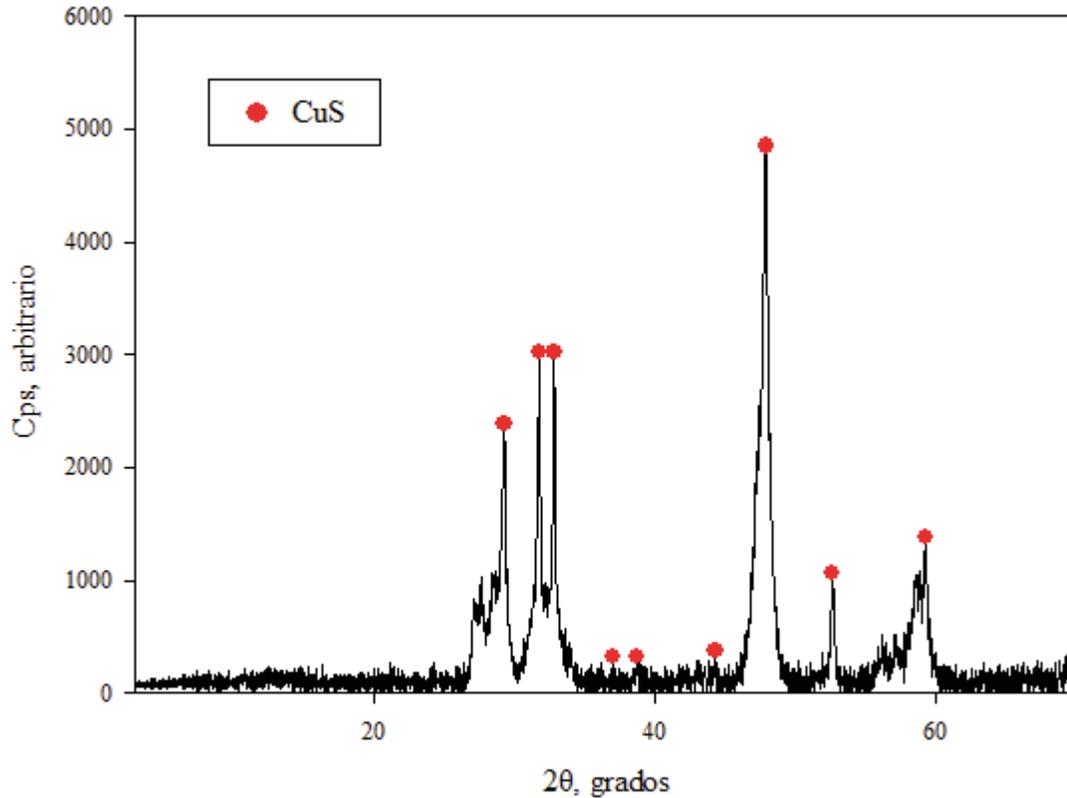


Figura 16. Resultado del análisis de difracción de rayos-X de la muestra sólida a 40°C

Se puede observar en la Fig. 16 una presencia mayoritaria de CuS en la muestra sólida, sin presencia alguna de Cu_9S_5 u otra especie. Este resultado nos muestra que en 15 minutos de prueba experimental la digenita estaría convertida en su totalidad en covelina. La covelina correspondería al 52.2% de digenita (Anexo D, página 66), el resto comprendería el cobre en solución y el azufre elemental. La cantidad de cada uno de ellos va a depender de la masa de digenita que se ha lixiviado durante la prueba experimental. Considerando los resultados que se presentan en la Fig. 16, la cantidad de azufre elemental proveniente de la digenita, al estar en un ambiente a 40°C, fue mucho menor a 0.64 g, no pudiendo ser perceptible para el instrumento utilizado para el análisis de difracción de rayos-X.

En cambio, la segunda prueba fue llevada a cabo a una temperatura más alta de 100 °C y la concentración de los reactivos, la velocidad de agitación y el tiempo total de lixiviación fue el mismo que se utilizó en el caso anterior. En la Fig. 17 se muestran los resultados de esta muestra de sólidos.

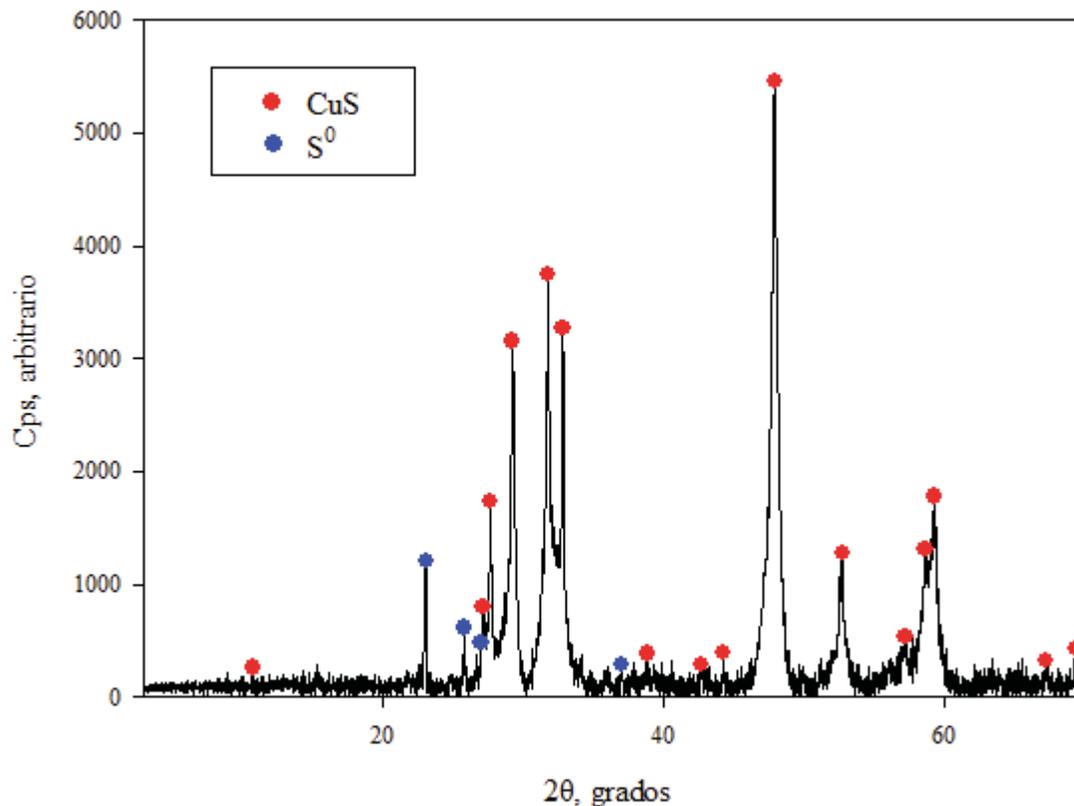


Figura 17. Resultado del análisis de difracción de rayos-X de la muestra sólida a 100°C

De manera similar, se observa la presencia mayoritaria de CuS en la muestra sólida indicándonos que en 15 minutos de prueba experimental la digenita estaría convertida en su totalidad en covelina. Sin embargo, también se observa la presencia minoritaria de S⁰ lo que nos muestra que la segunda etapa de la reacción se estaría llevando a cabo, y el azufre elemental estaría rodeando a la covelina. Este caso puede apreciarse en la Fig. 15 donde se puede observar que la variación en la extracción de cobre desde el primer minuto hasta los 30 minutos es pequeña, es decir, es muy lenta. Por lo tanto, el azufre elemental sería el causante de este fenómeno.

De acuerdo a lo presentado anteriormente, se tiene que a una mayor temperatura se obtiene un porcentaje más alto de cobre extraído. Por otro lado, se observa que con una temperatura alta de 100°C se obtiene una influencia notoria entre los minutos 1 y 30, pero al utilizar una temperatura menor a 70 °C el efecto en la velocidad de disolución de digenita es muy bajo debido a que el aumento en el porcentaje de cobre extraído no varió significativamente después del primer minuto.

5.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{3+}

Para analizar la influencia de la concentración de férrico se usó un rango de concentraciones entre 0.56 y 4.5 g/L de Fe^{3+} , manteniendo constante la temperatura a 100°C , la concentración de NaCl a 1.5 M, la concentración de H_2SO_4 a 0.5 M y la velocidad de agitación en 500 rpm. El tiempo total de lixiviación fue de 30 min. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 18.

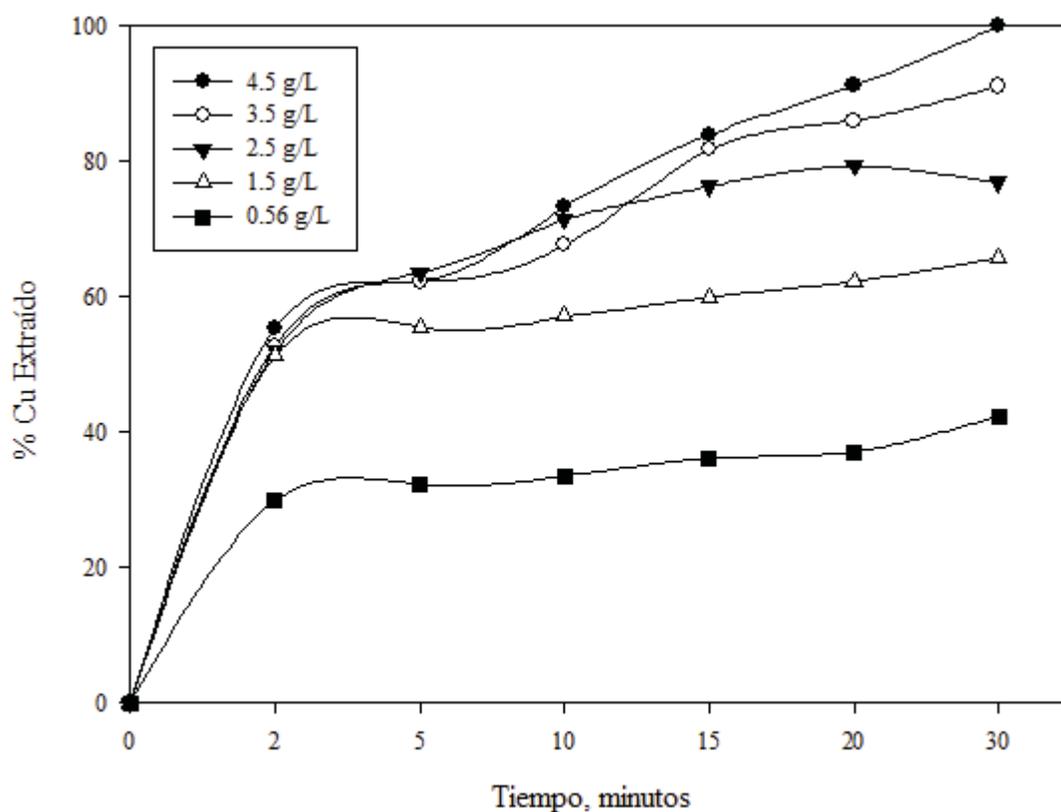


Figura 18. Efecto de la concentración de Fe^{3+} sobre la disolución de digenita

En el gráfico presentado en la Fig. 18 se puede observar que utilizando la concentración más baja de 0.56 g/L de Fe^{3+} , se obtuvo un porcentaje de cobre extraído de 29.9% y en la última muestra, a los 30 minutos se obtuvo un 42.3%, teniendo una variación de 12.4%. Luego, al aumentar la concentración desde 1.5 a 3.5 g/L de Fe^{3+} se observó que en la muestra obtenida en el segundo minuto los porcentajes de cobre extraído no mostraron una variación significativa comprendiendo porcentajes de cobre extraído entre 51.3% y 52.8%. En cambio,

con una concentración de 4.5 g/L de Fe^{3+} se obtuvo un pequeño aumento en el porcentaje de cobre extraído con un 55.4% en la primera muestra. A diferencia de lo anterior, también se observó que con concentraciones entre 1.5 y 4.5 g/L de Fe^{3+} el porcentaje de cobre extraído fue teniendo un incremento significativo a partir del segundo minuto, debido a un aumento en la velocidad de disolución, comprendiendo porcentajes de cobre extraído en la muestra a los 30 minutos entre 65.7% y 99.9%, respectivamente.

Por lo tanto, con una concentración de 1.5 g/L de Fe^{3+} se tiene un aumento en la velocidad de disolución de digenita. Además, a una concentración mayor a 1.5 g/L de Fe^{3+} se obtienen porcentajes más altos de cobre extraído, alcanzando hasta un 99.9%. Asimismo se demuestra que el uso de Fe^{3+} tiene un papel fundamental en la disolución de digenita y covelina, debido a su efecto significativo en las disoluciones de estas especies. Esta significancia se produce porque el par de la semi-reacción $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ posee un alto potencial electroquímico estándar positivo, producto de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} , lo que le proporciona al ión férrico la característica de buen agente oxidante frente a minerales sulfurados que poseen un potencial electroquímico estándar menos positivo, asociado en este caso al par de la semi-reacción $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (Anexo E, página 69).

5.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NaCl

Para interpretar el efecto de la concentración de NaCl se realizaron seis pruebas experimentales a concentraciones de 1.5, 2, 2.5 3,5 y 5 M de NaCl. Además, la concentración de Fe^{3+} , H_2SO_4 , la temperatura y la velocidad de agitación utilizadas fueron de 1.5 g/L, 0.5 M, 100 °C y 500 rpm, respectivamente. El tiempo total de lixiviación fue de 30 minutos. Los resultados que se obtuvieron para el efecto de la concentración de NaCl se muestran a continuación en la Fig. 19.

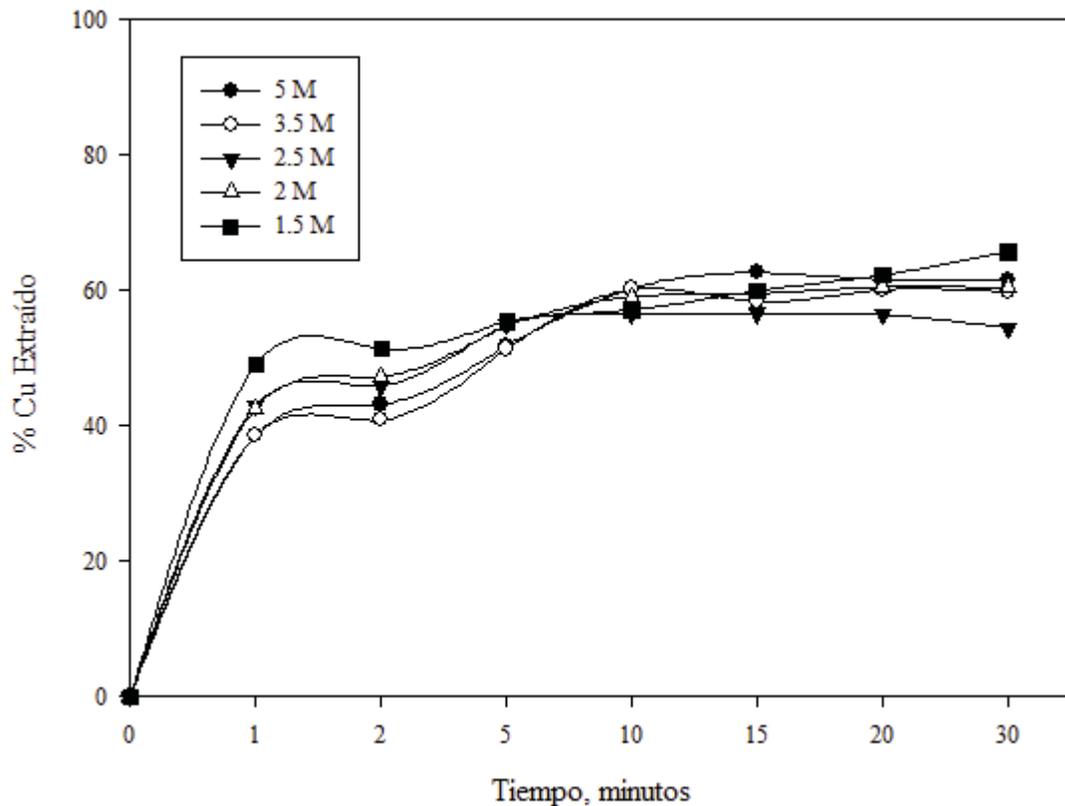


Figura 19. Efecto de la concentración de NaCl sobre la velocidad de disolución de digenita

En la Fig. 19 se puede observar que para una concentración de 1.5 M de NaCl se obtuvo el porcentaje más alto de cobre extraído al minuto 1 con un valor de 48.9% y también el porcentaje de cobre extraído más alto en la última muestra con un valor de 65.7%, teniendo una variación de 16.8%. Aumentando la concentración de NaCl sobre 2 M no hubo una variación significativa en la disolución de digenita y covelina.

Por lo tanto, no se ve una relación directa entre el aumento de la concentración de NaCl y el incremento en el porcentaje de cobre extraído. Esto puede estar relacionado a que los iones cloruros forman un ión complejo cloro-cobre, que dependiendo del complejo formado estos pueden ser solubles o insolubles en la solución, por lo que el nulo incremento en el porcentaje de cobre extraído en la disolución de digenita y covelina podría indicar que la mayor parte de los complejos cloro-cobre formados son insolubles en la solución. Con esto se confirma que el efecto del NaCl en la disolución de digenita es necesaria para contrarrestar el efecto de la capa pasivante existente en la segunda etapa de la disolución de digenita.

5.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H₂SO₄

Para analizar el efecto de la concentración de H₂SO₄ se mantuvo constante la temperatura a 100 °C, la concentración de Fe³⁺ y NaCl a 1.5 g/L y 1.5 M, respectivamente y la velocidad de agitación a 500 rpm. El tiempo total de lixiviación empleado para cada prueba experimental fue de 30 minutos. Además, las concentraciones de H₂SO₄ que se utilizaron fueron de 0.05, 0.1, 0.5 y 1 M de H₂SO₄. Los resultados obtenidos de las pruebas experimentales se muestran en la Fig. 20.

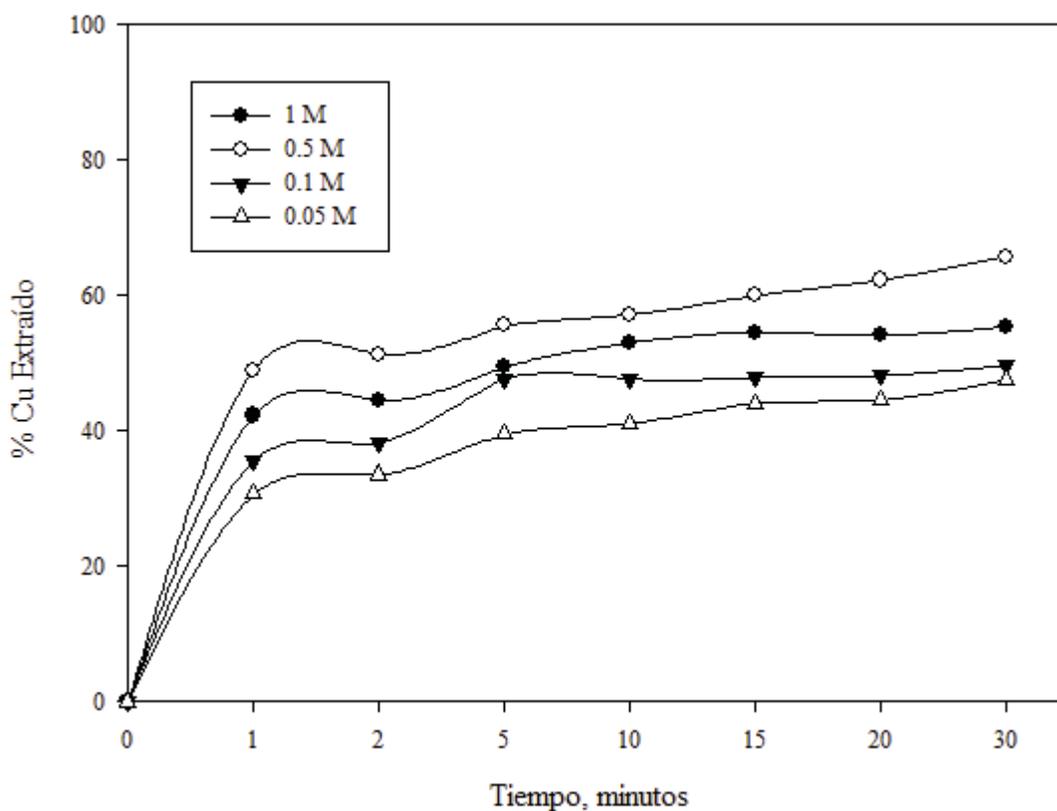


Figura 20. Efecto de la concentración de H₂SO₄ sobre la disolución de digenita

En el gráfico presentado en la Fig. 20 se observó que con concentraciones bajas de 0.05 y 0.1 M de H₂SO₄ no se logró una diferencia significativa en los porcentajes de cobre extraído, alcanzando en las muestras del minuto 1 y 30 porcentajes de 30.6% y 47.5% de cobre extraído, y 35.6% y 49.6% de cobre extraído, con las concentraciones de 0.05 y 0.1 M de H₂SO₄, respectivamente. Luego, al incrementar la concentración de H₂SO₄ a 0.5 M se pudo

observar un aumento notorio en la velocidad de disolución de digenita en el primer minuto, debido al porcentaje de cobre extraído obtenido en la primera muestra, el cual fue de 48.9% y en la última muestra se logró alcanzar un porcentaje de 65.7%. En cambio, al realizar la prueba experimental con una concentración 1 M de H_2SO_4 se observó una disminución en la velocidad de disolución de digenita y covelina, es decir, los porcentajes de cobre extraído que se lograron con esta concentración fueron menores a los obtenidos a una concentración de 0.5 M de H_2SO_4 , obteniendo un 42.3% de cobre extraído en la primera muestra y 55.4% de cobre extraído en la muestra a los 30 minutos.

Por lo tanto, el efecto de la concentración de H_2SO_4 tiene un efecto positivo cuando la concentración de H_2SO_4 proporciona el ambiente adecuado para la disolución de digenita. Esto se observa hasta una concentración de 0.5 M, debido a que al proporcionarle mayor acidez a la solución el efecto de H_2SO_4 es insignificante, por lo que la velocidad de disolución disminuye y, por ende, disminuye el porcentaje de cobre extraído. Con esto se determina que la acidez proporcionada por el H_2SO_4 es fundamental para la disolución de digenita.

5.6 ANÁLISIS CINÉTICO

Este análisis se realizó con los resultados obtenidos de las pruebas experimentales para ver el efecto de la temperatura y el efecto de las concentraciones de Fe^{3+} y H_2SO_4 . En cada caso, el análisis cinético fue desarrollado a partir de la segunda muestra obtenida (muestra del minuto 2) con el propósito de determinar qué modelo se ajusta mejor a la disolución de covelina y no a la digenita debido a su rápida disolución. Por otra parte, el NaCl al no generar una tendencia notoria o significativa en la disolución de digenita, como pudo ser observado en la Fig. 19, es que no fue considerado en el desarrollo del análisis cinético.

Para iniciar los cálculos es preciso conocer la fracción convertida en el tiempo (Anexo F, página 70). Reescribiendo la ecuación (xv), la fracción convertida para la disolución de covelina queda de la siguiente manera:

$$x_{\text{CuS}} = \frac{m_{\text{Cu}_{\text{entra}}} - (m_{\text{Cu}_{\text{entra}}} - m_{\text{Cu}_{\text{sale}}})}{m_{\text{Cu}_{\text{entra}}}} \quad (\text{xli})$$

5.6.1 Efecto de la Temperatura

Los resultados del efecto de la temperatura se presentan en la Tabla IV, donde se encuentran los valores de las constantes cinéticas aparentes para cada modelo y temperatura, como también el valor del coeficiente de correlación.

Tabla IV. Valores constante cinética aparente y coeficiente de correlación para temperaturas entre 23.5 y 100°C.

Temperatura °C	$x = k \cdot t$		$1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} = k \cdot t$		$1 - (1 - x)^{1/3} = k \cdot t$	
	k	r^2	k	r^2	k	r^2
23.5	0.001498	0.92	0.000150	0.94	0.000660	0.93
40	0.002018	0.84	0.000208	0.85	0.000897	0.84
70	0.002345	0.77	0.000315	0.80	0.001128	0.78
100	0.004908	0.96	0.001145	0.98	0.002984	0.97

A partir de la Tabla IV se puede observar que los valores de los coeficientes de correlación tienen una diferencia mínima entre los tres modelos cinéticos. En el caso del modelo de difusión a través de una película líquida, los valores de coeficiente de correlación obtenidos fueron los más bajos, iniciando con un 0.92 a una temperatura de 23.5 °C. Luego, es seguido por el modelo de reacción química con un valor de coeficiente de correlación de 0.93 a 23.5 °C. Finalmente, el modelo de difusión a través del sólido poroso es el modelo que gobierna, en este efecto, la cinética de disolución de covelina, con un valor de coeficiente de correlación de 0.94 a una temperatura de 23.5 °C. Además, en los tres modelos se observó una disminución en el coeficiente de correlación a temperaturas de 40 y 70 °C, como también un coeficiente de correlación mayor a 0.96 a una temperatura de 100°C.

De acuerdo a lo anterior, el modelo que mejor se ajusta a los resultados es el modelo de difusión a través del sólido poroso. El gráfico de acuerdo a este modelo se muestra a continuación en la Fig. 21.

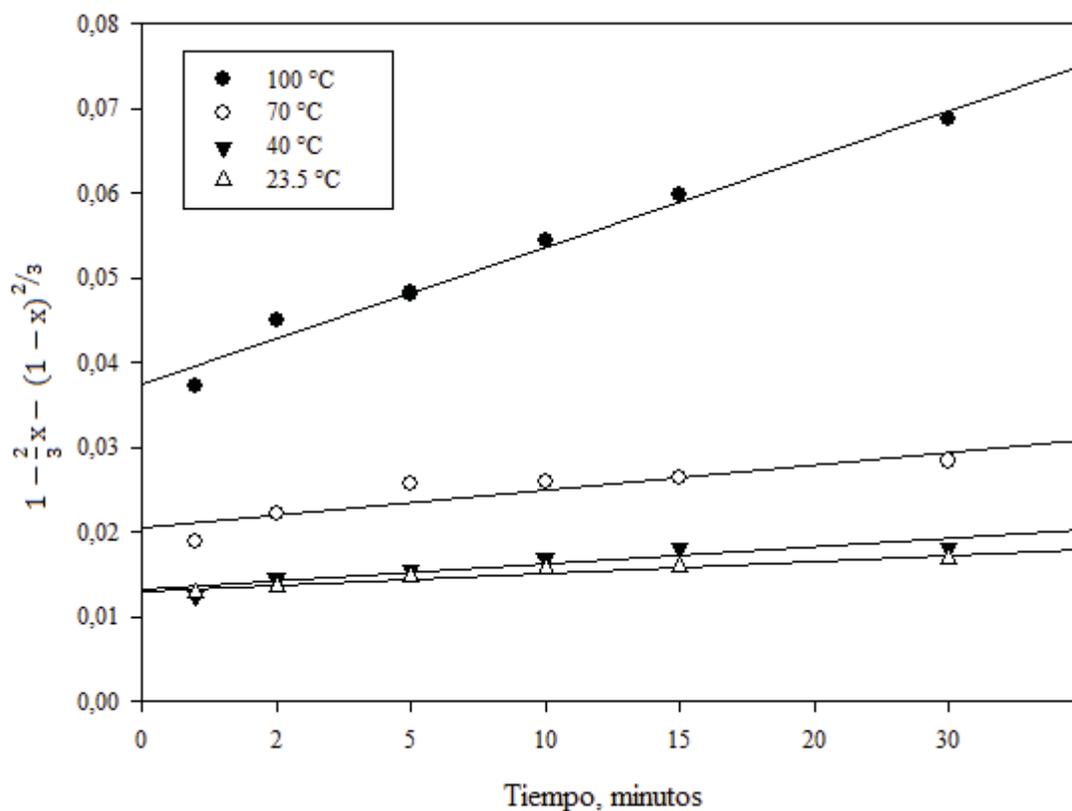


Figura 21. Gráfico $1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3}$ vs tiempo para temperaturas entre 23.5 y 100°C

Con lo desarrollado anteriormente podemos determinar el valor de la energía de activación del modelo elegido. Para esto utilizamos la ecuación (x1) y realizamos el gráfico que se presenta en la Fig. 22.

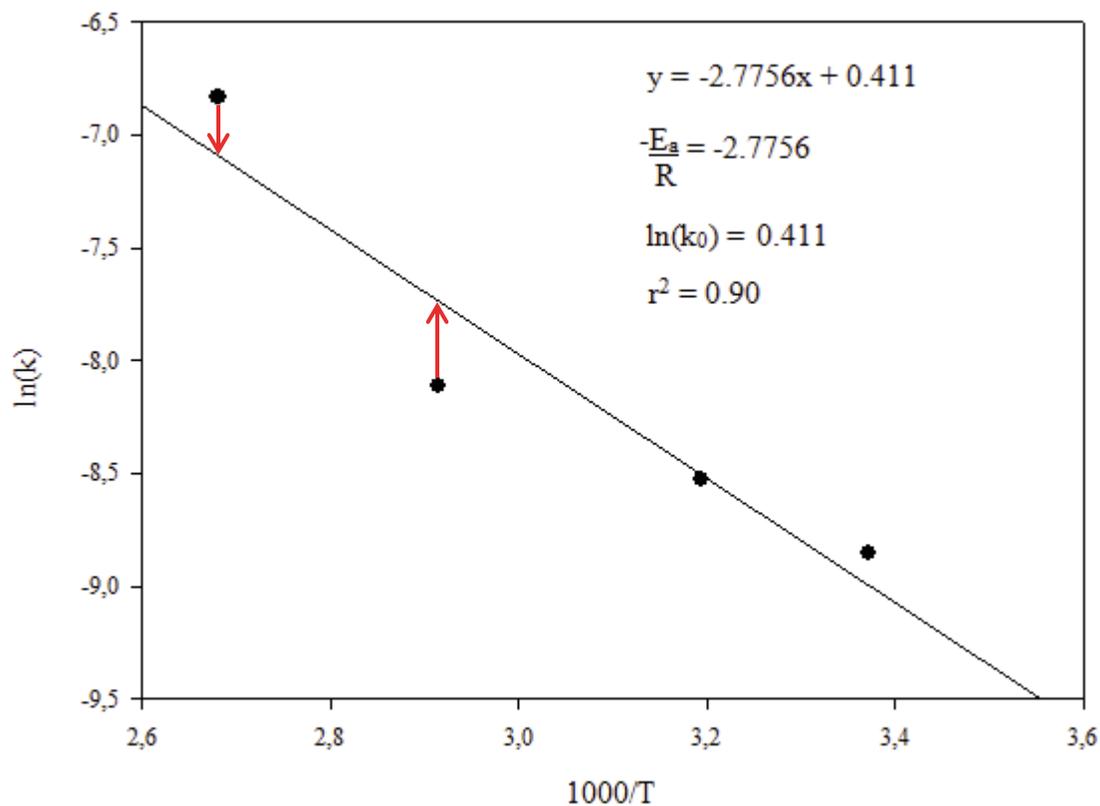


Figura 22. Gráfico $\ln(k)$ vs $1000/T$

En la Fig. 22 se puede observar que se tiene una buena correlación de los datos al utilizar el modelo de difusión a través del sólido poroso. Además, a partir de este gráfico se puede determinar el valor de la energía de activación o energía mínima necesaria para que ocurra la reacción de disolución de covelina en un medio férrico-cloruro (Anexo G, página 72). El valor obtenido de la energía de activación es 23.1 kJ/mol.

5.6.2 Efecto de la concentración de Fe³⁺

Los resultados del efecto de la concentración de Fe³⁺ se presentan en la Tabla V, de la misma manera que el caso anterior se encuentra los valores de la constante aparente de cada modelo y concentración, como también el valor del coeficiente de correlación. Además, para el análisis cinético de este reactivo las concentraciones de Fe³⁺ fueron utilizadas en mol/L y no en g/L, como se presentó anteriormente.

Tabla V. Valores constante aparente y coeficiente de correlación para concentraciones entre 0.01 y 0.08 M.

Concentración Fe ³⁺ , M	x = k·t		1 - $\frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} = k \cdot t$		1 - (1 - x) ^{1/3} = k·t	
	k	r ²	k	r ²	k	r ²
0.01	0.009141	0.50	0.000449	0.98	0.001869	0.98
0.03	0.013616	0.42	0.001120	0.98	0.002924	0.97
0.05	0.018150	0.48	0.004371	0.96	0.010181	0.94
0.06	0.023069	0.64	0.005646	0.97	0.012226	0.96
0.08	0.025615	0.69	0.009940	0.98	0.023559	0.96

A diferencia del caso anterior, en la Tabla V se puede observar que el modelo de difusión a través de una película líquida es el modelo que menos se ajusta a los datos obtenidos en el efecto de Fe³⁺, debido a que los coeficientes de correlación comprenden valores menores a 0.69. Además, se observa que el modelo de reacción química tiene valores de coeficientes de correlación altos, siendo mayor a 0.94. Por otra parte, en la Tabla V también se encuentran valores de coeficientes de correlación mayor a 0.96, pertenecientes al modelo de difusión a través del sólido poroso.

Por lo tanto, el modelo cinético que se ajusta de mejor manera es el modelo de difusión a través del sólido poroso. El gráfico correspondiente a este modelo se presenta en la Fig. 23.

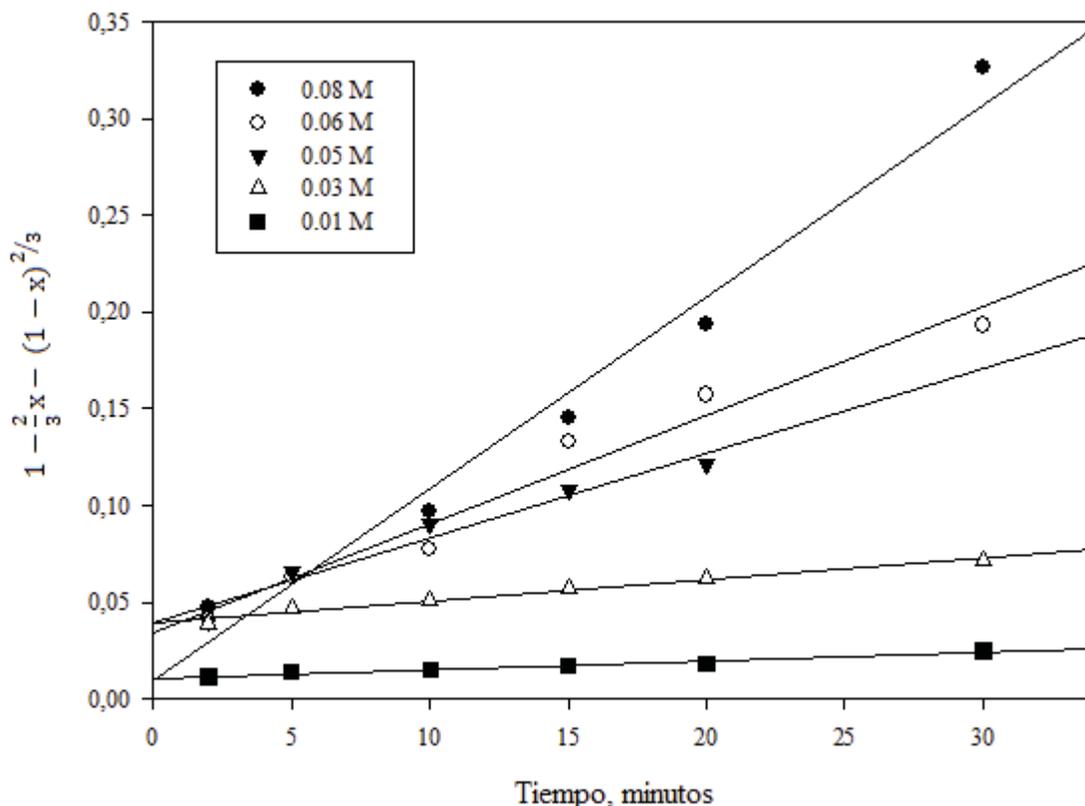


Figura 23. Gráfico $1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3}$ vs tiempo para concentraciones entre 0.01 y 0.08 M de Fe^{3+}

El orden de la reacción con respecto a la concentración de Fe^{3+} puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$k = k_0 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^n \quad (\text{xlii})$$

Aplicando logaritmo natural para linealizar la ecuación (xlii):

$$\ln(k) = \ln(k_0) + n \cdot \ln[\text{Fe}^{3+}] \quad (\text{xliii})$$

La ecuación (xliii) nos muestra que el orden de la reacción (n) corresponde a la pendiente de la curva y que el logaritmo natural de la constante cinética (k_0) corresponde al valor donde la curva corta al eje Y. Para poder encontrar estos valores se grafican los valores de $\ln(k)$ en función del $\ln[\text{Fe}^{3+}]$, como se muestra a continuación en la Fig. 24.

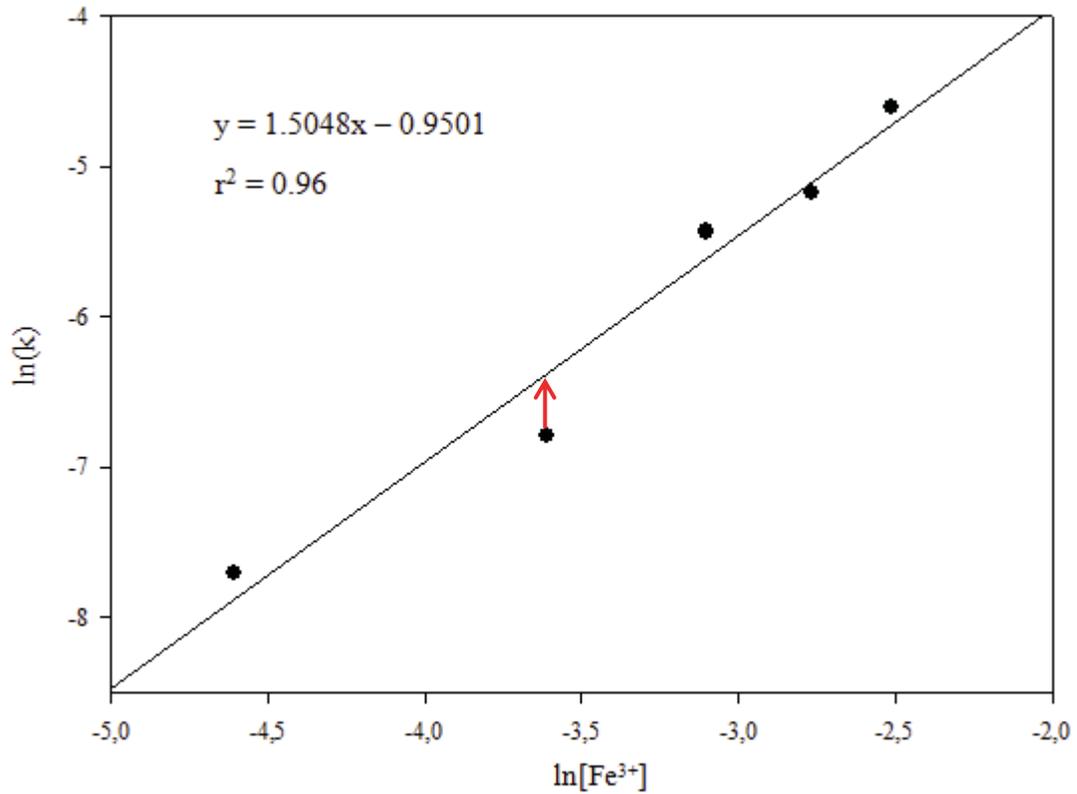


Figura 24. Gráfico $\ln(k)$ en función del $\ln[\text{Fe}^{3+}]$

En el gráfico de la Fig. 24 se puede observar que se tiene una buena correlación de los datos al utilizar el modelo de difusión a través del sólido poroso, con un valor de 0.96. Además, a partir de este gráfico se puede determinar el orden de reacción, que de acuerdo a la ecuación (xlili) corresponde al valor que acompaña a "x". Por lo tanto, para el efecto de Fe^{3+} el orden de reacción es $n = 1.5$.

5.6.3 Efecto de la concentración de H₂SO₄

Los resultados del efecto de la concentración de H₂SO₄ se presentan en la Tabla VI, en ella se encuentran los valores de la constante aparente de cada modelo y concentración, como también el valor del coeficiente de correlación.

Tabla VI. Valores constante aparente y coeficiente de correlación para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M.

Concentración H ₂ SO ₄ , M	x = k·t		1 - $\frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} = k \cdot t$		1 - (1 - x) ^{1/3} = k·t	
	k	r ²	k	r ²	k	r ²
0.05	0.004368	0.85	0.000568	0.90	0.002080	0.87
0.1	0.003722	0.83	0.000541	0.86	0.001841	0.84
0.5	0.004820	0.96	0.001120	0.98	0.002924	0.97

En la Tabla VI se observa que para el efecto de H₂SO₄ los tres modelos cinéticos presentados tienen un buen ajuste de los datos. Por otra parte, también se puede observar que el modelo de difusión a través de una película líquida tiene los valores de correlación más bajos, siendo el menor de ellos 0.83 a una concentración 0.1 M de H₂SO₄. Luego, vemos que para el modelo de reacción se obtiene un ligero aumento en el coeficiente de correlación, con valores mayores a 0.84. Finalmente, al igual que en el efecto de la temperatura y de Fe³⁺ el modelo con el que se logró el mejor ajuste de los datos fue el modelo de difusión a través del sólido poroso, con coeficientes de correlación de 0.90, 0.86 y 0.98 a concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.5 M de H₂SO₄, respectivamente.

Además, como se observó en la Fig. 20, a una concentración de 1 M de H₂SO₄ la velocidad de disolución de digenita y covelina se hizo más lenta, no siguiendo una tendencia de aumento en el porcentaje de cobre extraído, por esta razón el análisis cinético del efecto de la concentración de H₂SO₄ se realizó sólo para las concentraciones de 0.05, 0.1 y 0.5 M de H₂SO₄. El gráfico que se obtiene a partir de los datos de la Tabla VI para el modelo de difusión a través del sólido poroso se muestra a continuación en la Fig. 25.

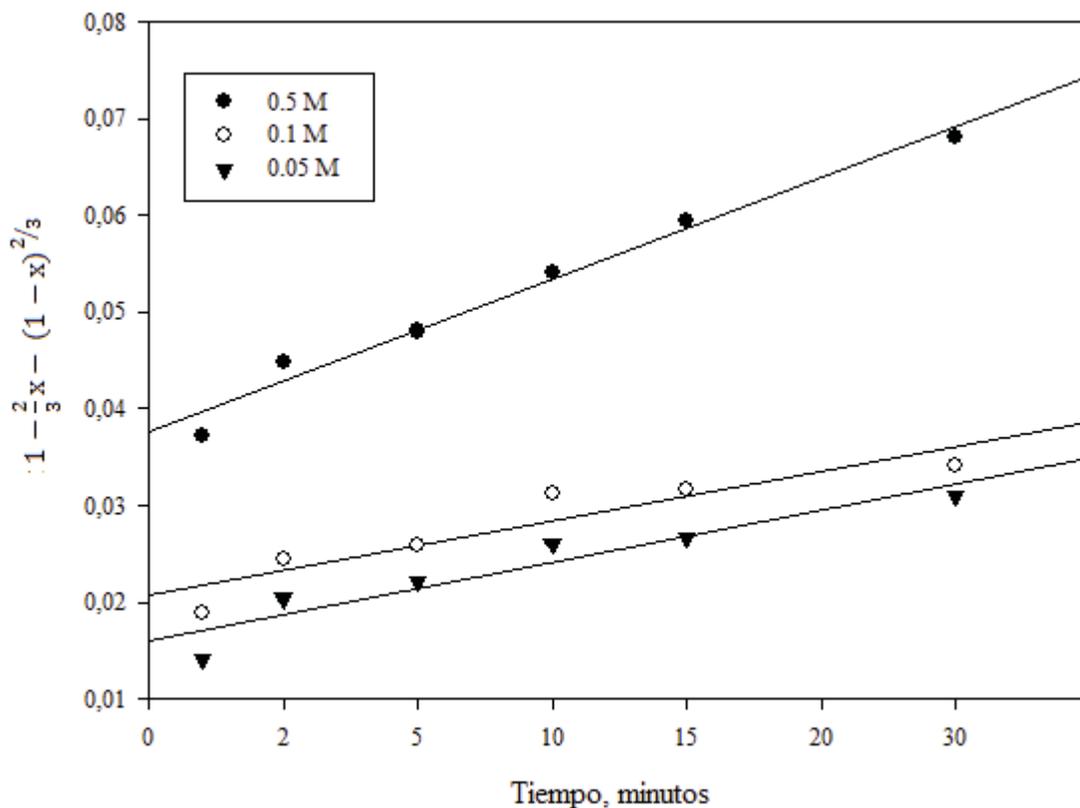


Figura 25. Gráfico $1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3}$ vs tiempo para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M

De manera similar a lo visto en el punto 5.6.1, el orden de la reacción con respecto a la concentración de H_2SO_4 puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación:

$$k = k_0 \cdot [H_2SO_4]^m \quad (\text{xliv})$$

Aplicando logaritmo natural para linealizar la ecuación (xliv):

$$\ln(k) = \ln(k_0) + m \cdot \ln[H_2SO_4] \quad (\text{xlv})$$

La ecuación (xlv) nos muestra que el orden de la reacción (m) corresponde a la pendiente de la curva y que el logaritmo natural de la constante cinética (k_0) corresponde al valor donde la curva intercepta al eje Y. Para poder encontrar estos valores, se grafican los valores de $\ln(k)$ en función del $\ln[H_2SO_4]$, como se presenta en la Fig. 26.

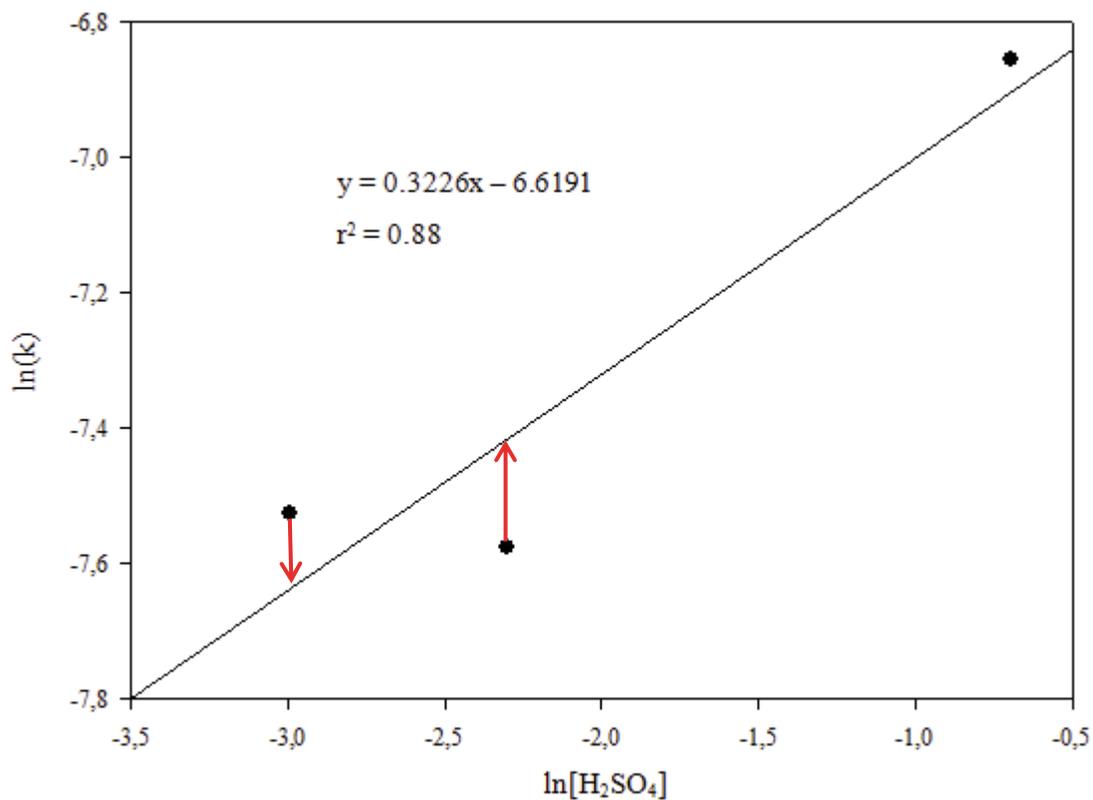


Figura 26. Gráfico $\ln(k)$ en función del $\ln[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para concentraciones entre 0.05 y 0.5 M

En la Fig. 26 se puede observar que el coeficiente de correlación obtenido es menor a 0.9, debido a que a una concentración de 0.1 M de H_2SO_4 el coeficiente de correlación fue de 0.86. De la misma manera en que se realizó para el efecto de Fe^{3+} , a partir del gráfico se puede determinar el orden de reacción, que de acuerdo a la ecuación (xlv) corresponde al valor que acompaña a "x". Por lo tanto, para el efecto de H_2SO_4 el orden de reacción es $m = 0.3$.

5.6.4 Modelo cinético de lixiviación de covelina

Luego de obtener los parámetros cinéticos, como los órdenes de reacción generados por cada reactivo lixivante y la energía de activación proveniente de la cinética de la temperatura, fueron reemplazados en la ecuación (xxix) generando la ecuación del modelo matemático de la disolución de covelina.

$$1 - \frac{2}{3}x_{\text{CuS}} - (1 - x_{\text{CuS}})^{2/3} = k_0 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^n \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^m \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \cdot t \quad (\text{xlvi})$$

Reemplazando los valores obtenidos en el análisis cinético en la ecuación (xlvi), se obtiene:

$$1 - \frac{2}{3}x_{\text{CuS}} - (1 - x_{\text{CuS}})^{2/3} = 1.508 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^{1.5} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.3} \cdot e^{\left(\frac{-23077}{RT}\right)} \cdot t \quad (\text{xlvii})$$

Dónde:

k_0 : Constante cinética específica.

$[\text{Fe}^{3+}]$: Concentración del ión férrico en M.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: Concentración de ácido sulfúrico en M.

n y m: órdenes de reacción.

E_a : energía de activación en J/mol.

R: Constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K)

T: Temperatura en Kelvin.

Además de lo desarrollado anteriormente, el cálculo de los costos asociados en la realización de una prueba experimental, como también el costo asociado al proyecto en su totalidad se presenta en el Anexo H, página 73.

5.7 CONCLUSIONES

- Se observó que el mecanismo de disolución de digenita ocurre en dos etapas, siendo la primera de ellas el paso de digenita (Cu_9S_5) a covelina (CuS) y luego de covelina a Cu^{2+} .
- Al analizar la influencia de la temperatura en la disolución de digenita, se concluyó que al utilizar temperaturas más altas la velocidad de disolución de digenita es más rápida, y en consecuencia se alcanzan porcentajes más altos de cobre extraído.
- En el caso del efecto de la concentración del Fe^{3+} se concluye que a una mayor concentración de Fe^{3+} , la velocidad de disolución de la digenita y covelina se incrementa, obteniendo porcentajes de cobre extraído más altos, siendo el porcentaje máximo alcanzado de 99.9% con una concentración 4.5 g/L de Fe^{3+} .
- En el análisis de la influencia de la concentración del NaCl sobre la velocidad de disolución de digenita, se pudo concluir que el aumento en la concentración de NaCl no tiene relación directa con el incremento en la velocidad de disolución, lo que estaría relacionado con la formación de iones complejos cloro-cobre insolubles.
- Del mismo modo, al analizar el efecto del H_2SO_4 se concluyó que este reactivo tiene un efecto positivo sólo si se utiliza hasta una concentración de 0.5 M, debido a que a una concentración mayor a esta el efecto del H_2SO_4 es poco significativo, resultando en la disminución de la velocidad de disolución de digenita.
- Finalmente, al realizar el análisis cinético se concluye que la disolución de covelina es gobernado por el modelo de difusión a través del sólido poroso, puesto que es la capa porosa de azufre elemental la que domina la velocidad de la disolución de la covelina.
- De esta manera, de acuerdo al análisis cinético realizado la energía mínima necesaria para que ocurra la reacción de la disolución de covelina es de 23.1 kJ/mol, el orden de reacción para el efecto de la concentración de Fe^{3+} y H_2SO_4 es de 1.5 y 0.3,

respectivamente. A partir de lo anterior, el modelo cinético de la disolución de covelina es:

$$1 - \frac{2}{3}x_{\text{CuS}} - (1 - x_{\text{CuS}})^{2/3} = 1.508 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^{1.5} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.3} \cdot e^{\left(\frac{-23077}{RT}\right)} \cdot t$$

REFERENCIAS

- [1] M. Ruiz, S. Honores y R. Padilla, «Leaching Kinetics of Digenite Concentrate in Oxygenated Chloride Media at Ambient Pressure,» *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 29B, pp. 961-969, 1999.
- [2] H. Miki, M. Nicol y L. Velásquez-Yévenes, «The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite and digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures,» *Hydrometallurgy*, n° 105, pp. 321-327, 2011.
- [3] J. Chamorro, «Metalurgia, Universidad de Atacama,» [En línea]. Available: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/Jchamorro/termodinamica/Energ%C3%ADa%20Libre.pdf>. [Último acceso: 11 Mayo 2015].
- [4] Cáceres, «Metalurgia, Universidad de Atacama,» [En línea]. Available: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>. [Último acceso: 12 Mayo 2015].
- [5] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, México: Limusa Wiley, 2004.
- [6] J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra y C. Fité, *Cinética de las Reacciones Químicas*, Barcelona: Universitat de Barcelona, 2004.
- [7] U. d. Atacama, «Departamento de Ingeniería en Metalurgia,» [En línea]. Available: <http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>. [Último acceso: 28 Abril 2015].
- [8] J. Limpo, «Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: cinética de la lixiviación de la esfalerita,» *Revista de Metalurgia*, vol. 4, n° 33, pp. 258-270, 1997.
- [9] I. Gacés, «Universidad de Antofagasta,» [En línea]. Available: <http://www.uantof.cl/cobre/pdfs/capitulo%20dos.pdf>. [Último acceso: 28 Abril 2015].

- [10] O. Benavente, «Universidad Católica del Norte,» [En línea]. Available: <https://es.scribd.com/doc/39872456/Hidrometalurgia-I-O-Benavente>. [Último acceso: 28 Abril 2015].
- [11] M. Case, «The University of Vermont,» [En línea]. Available: http://www.uvm.edu/~mcase/courses/chem36/Lecture23_24_25.pdf. [Último acceso: 12 Mayo 2015].
- [12] A. Roine, HSC Chemistry 6.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finlandia, 1999.
- [13] W. Fisher, F. Flores y H. J.A., «Comparison of chalcocite dissolution in the oxygenated, aqueous sulfate and chloride systems,» *Minerals Engineering*, vol. 5, n° 7, pp. 817-834, 1992.

ANEXO

ANEXO A

Ejemplo de cálculo para obtener una solución lixivante de 1 L con una concentración de reactivos de 1.5 g/L de Fe^{3+} , 1.5 M de NaCl y 0.5 M H_2SO_4 .

1. Fe^{3+} :

Peso molecular $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 417.2 g/mol.

Ecuación para poder obtener la masa de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondiente a 1.5 g/L de Fe^{3+}

$$\text{masa}_{\text{compuesto}} = \text{concentración}_{\text{i3n}} \cdot \frac{\text{PM}_{\text{compuesto}}}{\text{PM}_{\text{i3n}}} \cdot \text{volumen}$$

$$\text{masa}_{\text{compuesto}} = 1.5 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{417.2}{111.2} \cdot 1 \text{ L}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{compuesto}} = 5.6 \text{ g}}$$

Por lo tanto, se necesita una masa de 5.6 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para obtener una concentración de 1.5 g/L de Fe^{3+} .

2. NaCl:

Ecuaciones para obtener la masa requerida de NaCl

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}}$$

$$\text{masa} = \text{moles} \cdot \text{PM}$$

$$\text{moles} = 1.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}$$

$$\boxed{\text{moles} = 1.5 \text{ mol}}$$

$$\text{masa} = 1.5 \text{ mol} \cdot 58.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\boxed{\text{masa} = 87.7 \text{ g}}$$

Por lo tanto, se necesita una masa de 87.7 g de NaCl para obtener una concentración de 1.5 M.

3. H_2SO_4 :

Peso molecular H_2SO_4 : 98.08 g/mol.

Densidad: 1.84 [g/mL] al 98%.

Ecuaciones para obtener el volumen necesario de H_2SO_4

$$M = \frac{\rho \cdot \%pp \cdot 10}{PM}$$

$$M = \frac{1.84 \left[\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right] \cdot 98 \cdot 10}{98.08 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right]}$$

$$\boxed{M = 18.4 \text{ M}}$$

Como la concentración de H_2SO_4 está diluida en la solución lixivante, debemos conocer el volumen de este reactivo cuando está concentrado.

$$M_{\text{Concentrado}} \cdot V_{\text{Concentrado}} = M_{\text{Diluido}} \cdot V_{\text{Diluido}}$$

$$18.4 \text{ M} \cdot V_{\text{Concentrado}} = 0.5 \text{ M} \cdot 1000 \text{ mL}$$

$$\boxed{V_{\text{Concentrado}} = 27.2 \text{ mL}}$$

Por lo tanto, el volumen de H_2SO_4 necesario para obtener una concentración de 0.5 M en la solución lixivante es de 27.2 mL.

ANEXO B

Los materiales utilizados en el laboratorio se presentan a continuación.

➤ Materiales:

1. Reactor de vidrio
2. Manta calefactora
3. Vasos precipitados de 20, 100 y 2000 mL
4. Matraz de aforo de 1 L
5. Agitador magnético
6. Barra magnética
7. Agitador mecánico
8. Varilla de teflón
9. Termocupla
10. Tomador de muestra
11. Propipeta
12. Pizeta
13. Canoa
14. Cronómetro
15. pH-metro
16. Embudos
17. Tubos de ensayo y gradilla
18. Gafas protectoras
19. Guantes de látex

ANEXO C

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

➤ En 1 minuto de prueba:

$$Cu_{\text{Solución}} = \frac{Cu_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right)$$

➤ En 2 minutos de prueba:

$$Cu_{\text{Solución}} = \left(\frac{Cu_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}})}{1000} \right) \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right)$$

➤ En 5 minutos de prueba:

$$Cu_{\text{Solución}} = \left(\frac{Cu_{\text{Muestra3}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}} + V_{\text{Muestra3}})}{1000} \right) \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra2}}}{1000} \right)$$

➤ En 10 minutos de prueba:

$$Cu_{\text{Solución}} = \left(\frac{Cu_{\text{Muestra4}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}} + V_{\text{Muestra3}} + V_{\text{Muestra4}})}{1000} \right) \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra2}}}{1000} \right) + \left(\frac{Cu_{\text{Muestra3}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra3}}}{1000} \right)$$

➤ En 15 minutos de prueba:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}_{\text{Solución}} = & \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra5}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}} + V_{\text{Muestra3}} + V_{\text{Muestra4}} + V_{\text{Muestra5}})}{1000} \right) \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra2}}}{1000} \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra3}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra3}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra4}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra4}}}{1000} \right)
 \end{aligned}$$

➤ En 20 minutos de prueba:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}_{\text{Solución}} = & \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra6}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \right. \\
 & \cdot \left(V_{\text{Solución}} - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}} + V_{\text{Muestra3}} + V_{\text{Muestra4}} + V_{\text{Muestra5}} + V_{\text{Muestra6}})}{1000} \right) \Bigg) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra2}}}{1000} \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra3}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra3}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra4}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra4}}}{1000} \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra5}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra5}}}{1000} \right)
 \end{aligned}$$

➤ En 30 minutos de prueba:

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}_{\text{Solución}} = & \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra7}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \right. \\
 & \cdot \left(V_{\text{Solución}} \right. \\
 & \left. \left. - \frac{(V_{\text{Muestra1}} + V_{\text{Muestra2}} + V_{\text{Muestra3}} + V_{\text{Muestra4}} + V_{\text{Muestra5}} + V_{\text{Muestra6}} + V_{\text{Muestra7}})}{1000} \right) \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra1}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra1}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra2}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra2}}}{1000} \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra3}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra3}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra4}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra4}}}{1000} \right) \\
 & + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra5}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra5}}}{1000} \right) + \left(\frac{\text{Cu}_{\text{Muestra6}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right]}{1000} \cdot \frac{V_{\text{Muestra6}}}{1000} \right)
 \end{aligned}$$

Donde:

$\text{Cu}_{\text{Muestra1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}}$: Cobre determinado por análisis de absorción atómica para las muestras obtenidas en los tiempos 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

$V_{\text{Muestra1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}}$: Volumen de cada muestra obtenida durante la prueba experimental, correspondiente a los tiempos 1, 2, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

El porcentaje de cobre extraído se determina mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{Cu}_{\text{Extraído}} = \frac{\text{Masa Cu}_{\text{Solución}}}{\text{Masa Cu}_{\text{inicial}}} \cdot 100$$

A continuación, se presenta un ejemplo de los resultados obtenidos de la prueba experimental realizada a 0.56 g/L de Fe^{3+} , 1.5 M de NaCl, 0.5 M de H_2SO_4 , Temperatura de 100°C y 500 rpm de velocidad de agitación. La masa de cobre inicial es de 2.298 g.

Tiempo [min]	Volumen muestra [mL]	Cu desde análisis [mg/L]	Cu en solución [g]	%Cu Extraído
0	-	-	-	-
1	1	744	0.744	32.4
2	10	688	0.688	29.9
5	10	744	0.743	32.4
10	10	772	0.771	33.6
15	10	833	0.830	36.1
20	10	856	0.852	37.1
30	10	982	0.972	42.3

ANEXO D

La cantidad máxima de covelina, Cu^{2+} y S^0 que se podría obtener a partir de cierta masa de digenita sintética se presenta a continuación.

Masa de Cu_9S_5 sintética utilizada: 3 g

Pureza del material sintético: 98%

Masa real de Cu_9S_5 : 2.94 g

La ecuación para obtener el porcentaje de covelina (CuS) a partir de digenita (Cu_9S_5)

$$\% \text{CuS en } \text{Cu}_9\text{S}_5 = \frac{4 \cdot \text{PM}_{\text{CuS}}}{\text{PM}_{\text{Cu}_9\text{S}_5}} \times 100$$

$$\% \text{CuS en } \text{Cu}_9\text{S}_5 = \frac{4 \cdot 95.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{731.86 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \times 100$$

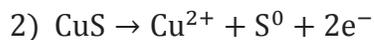
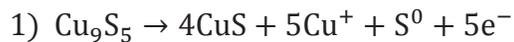
$$\boxed{\% \text{CuS en } \text{Cu}_9\text{S}_5 = 52.2\%}$$

Por lo tanto, la masa de CuS proveniente de Cu_9S_5 es:

$$\text{masa}_{\text{CuS}} = 0.522 \cdot 2.94 \text{ g}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{CuS}} = 1.53 \text{ g}}$$

Reacciones consideradas de la lixiviación de digenita:



Tomando la reacción 1):

$$\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en } \text{Cu}_9\text{S}_5) = \text{masa real}_{\text{Cu}_9\text{S}_5} \cdot \frac{9 \cdot \text{PM}_{\text{Cu}}}{\text{PM}_{\text{Cu}_9\text{S}_5}}$$

$$\text{masa}_S(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = \text{masa real}_{\text{Cu}_9\text{S}_5} \cdot \frac{5 \cdot \text{PM}_S}{\text{PM}_{\text{Cu}_9\text{S}_5}}$$

$$\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = 2.94 \text{ g} \cdot \frac{9 \cdot 63.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{731.86 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = 2.3 \text{ g}}$$

$$\text{masa}_S(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = 2.94 \text{ g} \cdot \frac{5 \cdot 32 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{731.86 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}$$

$$\boxed{\text{masa}_S(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = 0.64 \text{ g}}$$

A partir de lo anterior se tienen las siguientes ecuaciones para obtener la masa de Cu^{2+} y S^0 en la reacción 1)

$$\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = \frac{\text{PM}_{\text{Cu}}}{\text{PM}_{\text{CuS}}} \cdot \text{masa}_{\text{CuS}} + \text{masa}_{\text{Cu}^+}$$

$$2.3 \text{ g} = \frac{63.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{95.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \cdot 1.53 \text{ g} + \text{masa}_{\text{Cu}^+}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{Cu}^+} = 1.3 \text{ g}}$$

$$\text{masa}_S(\text{en Cu}_9\text{S}_5) = \frac{\text{PM}_S}{\text{PM}_{\text{CuS}}} \cdot \text{masa}_{\text{CuS}} + \text{masa}_{\text{S}^0}$$

$$0.64 \text{ g} = \frac{32 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{95.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \cdot 1.53 \text{ g} + \text{masa}_{\text{S}^0}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{S}^0} = 0.13 \text{ g}}$$

Considerando que la covelina(CuS) formada en la reacción 1) es la misma en la reacción 2) se tiene:

$$\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en CuS}) = \frac{\text{PM}_{\text{Cu}}}{\text{PM}_{\text{CuS}}} \cdot \text{masa}_{\text{CuS}}$$

$$\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en CuS}) = \frac{63.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{95.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \cdot 1.53 \text{ g}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{Cu}}(\text{en CuS}) = 1.02 \text{ g}}$$

$$\text{masa}_{\text{S}}(\text{en CuS}) = \frac{\text{PM}_{\text{S}}}{\text{PM}_{\text{CuS}}} \cdot \text{masa}_{\text{CuS}}$$

$$\text{masa}_{\text{S}}(\text{en CuS}) = \frac{32 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{95.54 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \cdot 1.53 \text{ g}$$

$$\boxed{\text{masa}_{\text{S}}(\text{en CuS}) = 0.51 \text{ g}}$$

Por lo tanto, la cantidad de Cu^{2+} en solución para 3 [g] de digenita sintética, correspondería a 1.02 g.

ANEXO E

El cálculo de los potenciales electroquímicos estándar de los par de semi-reacción $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se muestran a continuación.

Las reacciones de cada semi-reacción se muestran en la siguiente Tabla:

Semi-reacción	$\Delta G^0_{100^\circ\text{C}}$
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	20.941 kJ
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-82.567 kJ

Programa HSC 6.1 [12]

La ecuación para obtener potencial de la reacción electroquímica es la siguiente:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n \cdot F}$$

Para el par $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ se tiene:

$$E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = -\frac{(20.941)}{1 \cdot 96.5}$$

$$E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = -0.217 \text{ [V]}$$

Para el par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se tiene:

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = -\frac{(-82.567)}{1 \cdot 96.5}$$

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.856 \text{ [V]}$$

ANEXO F

A continuación se presentan las fracciones convertidas para el efecto de la temperatura, el efecto del Fe^{3+} y el efecto del H_2SO_4 , respectivamente.

El cálculo de la fracción convertida se realizó mediante la siguiente ecuación

$$x_{\text{CuS}} = \frac{m_{\text{Cu}_{\text{entra}}} - (m_{\text{Cu}_{\text{entra}}} - m_{\text{Cu}_{\text{sale}}})}{m_{\text{Cu}_{\text{entra}}}}$$

Considerando, $t = 2$ [min] a una temperatura de 23.5 °C, la fracción convertida es la siguiente:

$$x_{\text{CuS}} = \frac{2.302 - (2.302 - 0.736)}{2.302}$$

$$x_{\text{CuS}} = 0.319$$

Obteniendo los siguientes valores de fracción convertida

Tiempo [min]	$x_{\text{CuS}}, 23.5$ °C	$x_{\text{CuS}}, 40$ °C	$x_{\text{CuS}}, 70$ °C	$x_{\text{CuS}}, 100$ °C
0	-	-	-	-
2	0.319	0.317	0.381	0.513
5	0.328	0.338	0.410	0.556
10	0.342	0.350	0.437	0.572
15	0.349	0.363	0.439	0.601
20	0.353	0.375	0.443	0.624
30	0.363	0.376	0.457	0.659

Tiempo[min]	$x_{\text{CuS}, 0.01 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.03 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.05 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.06 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.08 \text{ M}}$
0	-	-	-	-	-
2	0.299	0.513	0.519	0.528	0.554
5	0.323	0.555	0.636	0.623	0.623
10	0.336	0.571	0.715	0.677	0.734
15	0.361	0.599	0.763	0.817	0.839
20	0.371	0.623	0.793	0.860	0.912
30	0.423	0.657	0.769	0.911	0.999

Tiempo [min]	$x_{\text{CuS}, 0.05 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.1 \text{ M}}$	$x_{\text{CuS}, 0.5 \text{ M}}$
0	-	-	-
2	0.335	0.382	0.513
5	0.395	0.429	0.555
10	0.410	0.439	0.571
15	0.440	0.477	0.599
20	0.445	0.479	0.622
30	0.475	0.495	0.657

ANEXO G

Se presenta a continuación el cálculo de la energía de activación y constante cinética específica, a partir de la pendiente generada en el gráfico de la Fig. 22.

1. Energía cinética:

$$\frac{-E_a}{R} = -2.7756$$

Utilizando el siguiente valor para la constante de gases ideales.

$$R = 8.314 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

Se obtiene el valor de la energía de activación.

$$-E_a = -2.7756 \cdot 8.314 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

Finalmente,

$$E_a = 23.077 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

2. Constante cinética específica:

$$\ln(k_0) = 0.411$$

$$k_0 = e^{0.411}$$

Finalmente,

$$k_0 = 1.508 \left[\text{min}^{-1} \right]$$

ANEXO H

COSTO DE LA PRUEBA EXPERIMENTAL

Para realizar el costo que tiene una prueba experimental, se consideraron las condiciones de los reactivos que proporcionaron el porcentaje de cobre extraído más alto, es decir, las condiciones donde se obtuvo un porcentaje de cobre extraído de 99.9% a partir de la disolución de 3 g de Cu_9S_5 . Estas condiciones son: 4.5 g/L Fe^{3+} , 1.5 M de NaCl, 0.5 M de H_2SO_4 , temperatura de 100 °C y una velocidad de agitación de 500 RPM.

Con lo anterior se tiene que el costo total de la prueba experimental se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{COSTO}_{\text{TOTAL}} = \frac{\$(\text{Cu}_9\text{S}_5) + \$(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + \$(\text{NaCl}) + \$(\text{H}_2\text{SO}_4) + \$(\text{Energía}) + \$(\text{Agua destilada})}{3 \text{ gramos Cu}_9\text{S}_5}$$

El cálculo del costo para cada reactivo se detalla a continuación:

➤ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

El costo de 500 g de este reactivo es de \$75922 (+IVA incluido). Las ecuaciones necesarias para determinar la cantidad de reactivo necesaria se presenta en el ANEXO A. Para una concentración de 4.5 g/L de Fe^{3+} se necesita una masa de 16.9 g de reactivo, por lo tanto el costo asociado es:

$$\text{COSTO}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\$(\text{Costo reactivo}) \cdot \text{masa reactivo utilizada}}{\text{masa reactivo envase}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{\$75922 \cdot 16.9 \text{ g}}{500 \text{ g}}$$

$$\boxed{\text{COSTO}_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \$2566.2 \approx \$2567}$$

➤ NaCl

El costo de 1 kg de NaCl es de \$2975 (+IVA incluido). La masa utilizada para esta prueba fue de 87.7 g, el cálculo para obtener este valor se presenta en el ANEXO A Por lo tanto, para este reactivo el costo será:

$$\text{COSTO}_{\text{NaCl}} = \frac{\$(\text{Costo reactivo}) \cdot \text{masa reactivo utilizada}}{\text{masa reactivo envase}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{NaCl}} = \frac{\$2975 \cdot 16.9 \text{ g}}{1000 \text{ g}}$$

$$\boxed{\text{COSTO}_{\text{NaCl}} = \$50.28 \approx \$51}$$

➤ H₂SO₄:

En el caso de este reactivo, el costo de una botella de 1 L es de \$2975 (+IVA incluido). El volumen que utilizado fue de 27.2 mL, determinado según lo presentado en el ANEXO A. El costo se determina según la siguiente ecuación:

$$\text{COSTO}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\$(\text{Costo reactivo}) \cdot \text{Volumen reactivo utilizado}}{\text{Volumen reactivo botella}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\$2975 \cdot 27.2 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}}$$

$$\boxed{\text{COSTO}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \$80.9 \approx \$81}$$

➤ Cu₉S₅:

El costo de 100 g de digenita sintética es de \$85192 (+IVA incluido). El costo para 3 g de material sintético es:

$$\text{COSTO}_{\text{Cu}_9\text{S}_5} = \frac{\$(\text{Costo reactivo}) \cdot \text{masa reactivo utilizada}}{\text{masa reactivo envase}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{Cu}_9\text{S}_5} = \frac{\$85192 \cdot 3 \text{ g}}{100 \text{ g}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{Cu}_9\text{S}_5} = \$2555.8 \approx \$2556$$

➤ Agua destilada:

El costo de un bidón de 10 L de agua destilada es de \$1857 (+IVA incluido). El volumen de agua destilada utilizada es de 972.8 mL, el costo generado en la lixiviación se determina con la siguiente ecuación:

$$\text{COSTO}_{\text{AguaDestilada}} = \frac{\$(\text{Costo agua destilada}) \cdot \text{Volumen agua destilada utilizada}}{\text{Volumen agua destilada bidón}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{AguaDestilada}} = \frac{\$1857 \cdot 972.8 \text{ mL}}{10000 \text{ mL}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{AguaDestilada}} = \$180.6 \approx \$181$$

➤ Energía:

El costo de la energía será calculado a partir del consumo generado por la manta calefactora y el agitador mecánico.

Potencia Manta calefactora: 0.35 kW

Potencia Agitador mecánico: 0.05 kW

Tiempo total lixiviación: 30 minutos

Para calcular la energía consumida se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Energía} = \text{Potencia} \cdot \text{Tiempo}$$

Por lo tanto, la energía que consume la manta calefactora y el agitador mecánico será:

$$\text{Energía}_{\text{Manta Calefactora}} = 0.35 \text{ kW} \cdot 0.5 \text{ h}$$

$$\boxed{\text{Energía}_{\text{Manta Calefactora}} = 0.175 \text{ kWh}}$$

$$\text{Energía}_{\text{Agitador Mecánico}} = 0.05 \text{ kW} \cdot 0.5 \text{ h}$$

$$\boxed{\text{Energía}_{\text{Agitador Mecánico}} = 0.025 \text{ kWh}}$$

$$\text{Energía Consumida}_{\text{Total}} = \text{Energía}_{\text{Manta Calefactora}} + \text{Energía}_{\text{Agitador Mecánico}}$$

$$\text{Energía Consumida}_{\text{Total}} = 0.175 \text{ kWh} + 0.025 \text{ kWh}$$

$$\boxed{\text{Energía Consumida}_{\text{Total}} = 0.2 \text{ kWh}}$$

Tomando en cuenta que el costo de 1 kWh consumido en las dependencias de la Universidad es de \$130, el costo que genera la lixiviación se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{COSTO}_{\text{Energía/Prueba}} = \frac{\$(\text{Costo energía}) \cdot \text{Energía consumida}}{1 \text{ kWh}}$$

$$\text{COSTO}_{\text{Energía/Prueba}} = \frac{\$130 \cdot 0.2 \text{ kWh}}{1 \text{ kWh}}$$

$$\boxed{\text{COSTO}_{\text{Energía/Prueba}} = \$26}$$

Finalmente, el costo total de la prueba experimental sería:

$$\text{COSTO}_{\text{TOTAL}} = \frac{\$2556 + \$2567 + \$51 + \$81 + \$26 + \$181}{3 \text{ gramos Cu}_9\text{S}_5}$$

$$\boxed{\text{COSTO}_{\text{TOTAL}} = \$5462}$$

COSTO DEL PROYECTO

El costo asociado a la compra de los reactivos, agua destilada, lectura de análisis de absorción atómica, como también el consumo de energía eléctrica generado por la realización de las pruebas experimentales del proyecto es detallado en la siguiente Tabla:

	Valor, \$	Unidades	Valor Total, \$
Digenita sintética, 100 g	85192	1	85192
Sulfato férrico hidratado, 500 g	75922	1	75922
Cloruro de sodio, 1 kg	2975	3	8925
Ácido sulfúrico, 1 L	2975	1	2975
Agua destilada, Bidón 10 L	1857	2	3714
Lectura absorción atómica	4990	126	628740
Energía eléctrica por prueba, kWh	5462	18	98316
		Costo total	903784