

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA,
MINERA Y METALURGICA



**“Lixiviación de un Concentrado de Digenita
en medio $\text{CuCl}_2 - \text{O}_2 - \text{NaCl} - \text{HCl}$ ”.**

T E S I S

Para Optar el Título Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

Santiago Enrique Honores Meza

LIMA – PERU

1999

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas deseo dejar mis más sinceros agradecimientos a todos aquellos que de una u otra forma aportaron su experiencia para la realización de este trabajo.

En la parte profesional quiero agradecer a la Dra. María Cristina Ruiz y el Dr. Rafael Padilla, como jefes del Proyecto Fondecyt 1970783.

Agradezco también al Departamento de Metalurgia de la Universidad de Concepción por su apoyo en la realización de este trabajo, a todos mis compañeros de estudios y amigos de esta Universidad, por su amistad que me brindaron durante mi estadía en Concepción-Chile.

También quiero agradecer a mis amigos de la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima-Perú, en especial a Manuel Uribe, Luis Perales, Willy Trujillo y Jorge Ayala, por el apoyo que me brindaron desinteresadamente en los momentos decisivos a la hora de emprender mi viaje a Chile.

Finalmente agradezco a mi familia por la formación personal que me dieron y el apoyo y el aliento para seguir adelante en mis estudios fuera de mi país (Perú), y en especial a mi Sra. Madre **Divina Corona Meza Agreda**.

RESUMEN

Un concentrado de digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) fue lixiviado en soluciones de O_2 - CuCl_2 - HCl - NaCl en el rango de temperaturas de 50°C a 100°C . El proceso de lixiviación ocurría en dos etapas. La primera etapa de lixiviación ocurría en forma muy rápida, y la digenita se transformaba en covelina y cobre en solución. La segunda etapa es mucha más lenta en comparación a la primera debido a que la lixiviación de la covelina produce azufre elemental, que recubre a la partícula. Además, el Cu(II) es el agente oxidante directo de la partícula en ambas etapas, dando como producto de la reacción Cu(I) el cual es oxidado por el O_2 para regenerar Cu(II) el cual vuelve a atacar a la partícula.

La energía de activación para la primera etapa es de 3.93 kcal/mol lo que es debido a un control por difusión en un film de fluido que rodea a la partícula. La energía de activación para la segunda etapa es de 18.28 kcal/mol lo que es debido a un control por difusión a través de un residuo sólido (azufre elemental).

La influencia de la acidez en la lixiviación no es relevante, no obstante, se debe trabajar a pH ácidos para evitar la formación del oxiclورو de cobre lo cual ocurre a partir de un $\text{pH}=3.4$.

Con respecto a la cantidad del ión cloruro este acomplejante es importante en el sistema ya que permite tener en forma acompleja al ión Cu^+ , lo cual permite que el cobre al estado cuproso sea estable. A concentraciones de cloruro total mayores a 4.5M deja de ser relevante en la lixiviación.

Para las condiciones de lixiviación usadas, el azufre elemental, la calcopirita y la piritita permanecen prácticamente inalterables

INDICE

	Pag.
I INTRODUCCION.	1
II ANTECEDENTES GENERALES.	4
2.1 Composición y estructura de los sulfuros de cobre.	4
2.2 Antecedentes bibliográficos sobre la lixiviación de la calcosina (digenita).	8
2.3 Aspectos Termodinámicos.	15
III TERMODINÁMICA Y QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LA CALCOSINA EN MEDIO CLORURO.	20
3.1 Introducción.	20
3.2 Factibilidad Termodinámica de la lixiviación de la calcosina.	21
3.3 Cálculo de la distribución de las especies cloro-complejas de cobre.	25
3.3.1 Caso 1: Existe precipitado de $\text{CuCl}_{(s)}$.	28
3.3.2 Caso 2: No existe precipitado de $\text{CuCl}_{(s)}$.	30
3.3.3 Distribución de especies para sistemas que contienen sólo Cu(I).	32
3.3.4 Distribución de especies para sistemas que contienen sólo Cu(II).	34
3.3.5 Distribución de especies para sistemas que contienen Cu(I) y Cu(II).	37

3.4	Diagrama de Eh-log][Cl ⁻].	39
3.4.1	Diagrama de Eh-log[Cl ⁻] para el sistema Cu-Cl-H ₂ O.	41
3.4.2	Diagrama de Eh-log[Cl ⁻] para el sistema Cu-Cl-S-H ₂ O.	44
IV	PARTE EXPERIMENTAL.	47
4.1	Materiales y Reactivos.	47
4.2	Equipo Experimental.	54
4.2.1	Equipo de lixiviación.	54
4.2.2	Equipo para la reducción de Cu(II) con cobre metálico.	56
4.3	Procedimiento.	58
4.3.1	Pruebas para determinar el efecto de variables.	58
4.3.2	Pruebas para determinar la cinética de la lixiviación.	59
4.3.3	Pruebas para determinar las cantidades de Cu(I) y Cu(II) en la solución de la lixiviación.	59
4.3.4	Cinética de oxidación de Cu(I) desde soluciones sintéticas.	61
4.3.5	Análisis adicionales.	62
V	RESULTADOS.	63
5.1	Química de la lixiviación de la Cu ₁₈ S en el medio CuCl ₂ -HCl-NaCl-O ₂ .	63
5.1.1	El O ₂ es el agente oxidante de la digenita.	64
5.1.2	El Cu(II) es el agente oxidante de la digenita.	65

5.2	Efecto de variables.	66
5.2.1	Efecto de la velocidad de agitación.	67
5.2.2	Efecto del flujo de O ₂ .	68
5.2.3	Efecto del tiempo de lixiviación.	69
5.2.4	Efecto de la concentración de HCl.	70
5.2.5	Efecto de la concentración de Cl ⁻ .	72
5.2.6	Efecto de la concentración del ácido sulfúrico.	75
5.2.7	Efecto de la temperatura.	76
5.2.8	Efecto de la concentración de iones cúpricos.	77
5.3	Comportamiento del Azufre.	78
5.4	Cinética de la Lixiviación.	80
5.5	Oxidación de Cu(I) a Cu(II) mediante O ₂ en soluciones sintéticas.	87
5.6	Comportamiento de los complejos de Cu(I)-Cu(II) durante la lixiviación.	88
5.5	Los Mecanismos de Lixiviación de la Digenita (Calcosina).	93
5.8	Resultados de microfotografías.	99
VI	CONCLUSIONES.	103
VII	BIBLIOGRAFÍA.	106
VIII	ANEXOS.	111

I INTRODUCCIÓN

En el mundo los minerales sulfurados de cobre existen en gran abundancia frente a los óxidos; por tal situación la mayor parte de la producción del cobre en el mundo proviene de procesos pirometalúrgicos. Los óxidos de cobre que existen en gran minoría son aptos para la producción de cobre por vía hidrometalurgia.

La filosofía de la metalurgia extractiva es obtener metales de grado comercial a partir de minerales extraídos desde la corteza terrestre, los metales finales son estandarizados y la tendencia general es incrementar la pureza de cada uno de ellos, pero cada vez las menas son más diversas y escasas. El camino más común para llegar a los metales desde sus minerales sulfurados, es concentrar la mena por una operación mineral estándar y luego fundir los concentrados, posteriormente procesos de refinación son usados para obtener metales de valor comercial. La ventaja de la pirometalurgia es que a la temperatura de fusión los minerales pierden su identidad en una masa fundida; luego la termodinámica, la cinética de transferencia y la separación de fases son los factores que controlan el proceso. Luego el conocimiento científico y la experiencia de ingeniería conducen a una confiabilidad y predicción satisfactoria.

Aunque la pirometalurgia en el mundo goza de ser un proceso tecnológico económicamente viable para la obtención del cobre, se encuentra en una situación muy comprometida con la preservación del medio ambiente. Debido a esto la gran mayoría de los países desarrollados y en vías de desarrollo han diseñado políticas para proteger el medio ambiente.

Frente a esta situación se produce una incesante búsqueda de modernas tecnologías, por tal motivo se ha invertido y se sigue invirtiendo grandes sumas de dinero y esfuerzo de científicos e investigadores para la búsqueda de nuevas tecnologías más eficientes y menos contaminantes, estas son las llamadas tecnologías limpias.

En estos últimos años se está realizando mucha investigación en hidrometalurgia como una ruta alternativa a los procesos pirometalúrgicos en el tratamiento de los minerales sulfurados de cobre. Entre los procesos hidrometalúrgicos propuestos, una de las alternativas es la lixiviación en medio cloruro usando como agente oxidante el cloruro cúprico; este tiene la ventaja de realizar la lixiviación de los sulfuros a velocidades relativamente elevadas, además si se trata específicamente de minerales sulfurados sólo de cobre (calcosina o covelina), se evita la presencia de iones ferrosos o férricos los cuales están presentes cuando se usa como oxidante al Fe^{3+} .

Mientras la lixiviación con FeCl_3 ha tenido mayor investigación, es necesario una mayor información acerca de la lixiviación con CuCl_2 . En el presente trabajo se usó CuCl_2 en combinación con el O_2 para lixiviar un concentrado de digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$).

Los objetivos de este trabajo son:

- 1) **Estudiar la lixiviación de la digenita (calcosina) en un medio $\text{Cu(II)-Cl}^- \text{-O}_2$, determinando los parámetros óptimos de lixiviación.**
- 2) **Determinar el mecanismo cinético de la disolución de la digenita (calcosina) en este medio y dilucidar cual de los agentes oxidantes, si el CuCl_2 o el O_2 influye principalmente en la lixiviación de la digenita.**
- 3) **Determinar la importancia del medio cloruro en la lixiviación.**

Para llevar a cabo lo propuesto se realizaron pruebas de lixiviación de un concentrado de digenita. Este mineral se puede considerar como una calcosina no estequiométrica y por lo tanto los resultados de la presente investigación también son válidos para un concentrado de calcosina. Dicha lixiviación se realizó a temperaturas mayores de 50°C ya que a estas temperaturas es donde se observó la disolución de la covelina que es un producto intermedio de la lixiviación del mineral inicial, además se utilizó como acomplejante de los iones cobre al ión Cl^- el cual es agregado principalmente en forma de NaCl . También se realizaron pruebas de lixiviación usando O_2 y CuCl_2 juntos o separadamente para determinar su influencia individual en la disolución de cobre.

Con este conjunto de experiencias se hizo un análisis detallado de la lixiviación de la digenita en medio clorhídrico, CuCl_2 y O_2 .

II ANTECEDENTES GENERALES

2.1 Composición y estructura de los sulfuros de cobre

Las fases de equilibrio en el estado sólido en la región Cu_2S - CuS del diagrama de fases del sistema Cu-S han sido estudiadas por Djurle¹ y Roseboom² por métodos de difracción de R-X. A continuación se describen los compuestos existentes.

Calcosina

La composición de la calcosina es aproximadamente Cu_2S , tiene una dureza de 2.5 en la escala de Mohs y una densidad de 5.6 gr/cm^3 . La forma ortorrómbica ($\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$) es estable a baja temperatura y tiene una celda unitaria conteniendo 96 unidades fórmula con los siguientes parámetros $a = 11.881 \text{ \AA}$, $b = 27.323 \text{ \AA}$ y $c = 13.491 \text{ \AA}$ y los átomos de azufre presentan un empaquetamiento hexagonal compacto, la distribución exacta de los átomos de cobre no es muy conocida³. La sub-celda ortohexagonal de la calcosina ortorrómbica contiene cuatro unidades fórmula con los siguientes parámetros $a' = 3.961 \text{ \AA}$, $b' = 6.830 \text{ \AA}$ y $c' = 6.746 \text{ \AA}$.

Aproximadamente a 103.5°C la forma $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ cambia a la forma hexagonal $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ con las siguientes dimensiones de celda a 152°C , $a = 3.96 \text{ \AA}$, $c = 6.72 \text{ \AA}$ y los átomos de azufre presentan un empaquetamiento hexagonal compacto. Los átomos de cobre están distribuidos estadísticamente entre tres clases de sitios intersticiales; trigonal, digonal y tetrahedral. La transformación del sistema ortorrómbico a hexagonal es reversible y existe una relación subestructura-superestructura entre las dos unidades de celda. La forma $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ a 105°C exhibe un rango de composición desde Cu_2S hasta aproximadamente $\text{Cu}_{1.988}\text{S}$, pero el rango decrece con el

incremento de la temperatura. La forma β - Cu_2S no puede ser templada a temperatura ambiente y nunca ha sido observada como un mineral. Es estable hasta aproximadamente 435°C donde cambia a alta digenita de composición Cu_2S .

Djurleite

Djurle reportó que la composición de la djurleite es $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y estableció que existía en tres formas; una de las formas presentaba una baja simetría la cual ahora es llamada djurleite, otra de las formas era tetragonal la cual probablemente es metaestable y una última forma estable a alta temperatura. Roseboom² encontró que la djurleite es estable sólo a temperaturas inferiores a 93°C y observó que la forma tetragonal parece ser metaestable. Entre 93°C y 350°C el material con la composición de $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ produjo una mezcla de alta digenita y calcosina hexagonal.

En la actualidad se dice que la verdadera composición de la djurleite es aproximadamente $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$. La fase tetragonal a alta temperatura presenta la siguiente composición $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ y a temperaturas entre 90 - 140°C es estable entre las composiciones de $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ a Cu_2S , pero la transición a la fase tetragonal es extremadamente lenta. La djurleite es ortorrómbica con una unidad de celda conteniendo 128 unidades fórmula y los átomos de azufre presentan un empaquetamiento hexagonal compacto.

Cu_xS

Este tipo de especie se forma cuando un cristal de sulfuro de cadmio está en una solución de cloruro cuproso lo que da lugar a que ocurra un intercambio de cationes. Esto tiene lugar vía la formación de estructuras de calcosina, djurleite y

Cu_xS , donde x está entre 1.96 y 1.8, este último es una fase pseudo-hexagonal con $a=15.475\pm 0.01\text{Å}$ y $c=13.356\pm 0.01\text{Å}$.

Digenita

A temperatura ambiente el rango de composición de la digenita es de $\text{Cu}_{1.765}\text{S}$ a $\text{Cu}_{1.79}\text{S}$. El límite inferior del contenido de cobre no es afectado por la temperatura, mientras que el límite superior cambia a $\text{Cu}_{1.83}\text{S}$ a 83°C , temperatura a la cual se invierte a alta digenita. La digenita de composición $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ es inestable a temperaturas inferiores a 50°C .

Los átomos de azufre en la digenita presentan un empaquetamiento cúbico compacto, con los átomos de cobre situados a lo largo de la diagonal del cubo. La dimensión de la sub-celda a una composición de $\text{Cu}_{1.765}\text{S}$ es de $a=5.555\text{Å}$ y a una composición de $\text{Cu}_{1.79}\text{S}$ es de $a=5.571\text{Å}$.

Usando el método del cristal simple Morimoto³ observó cuatro superestructuras diferentes en la digenita sintética; tres de ellas eran metaestables y se invertían al tipo estable después de varios días o meses.

Alta Digenita

La alta digenita se forma cuando la digenita es calentada a temperaturas que dependen de la composición de la digenita, pero está entre $76-83^\circ\text{C}$. Las reflexiones debido a la superestructura desaparecen y todas las reflexiones pueden ser indexadas por una celda cúbica de lado de aproximadamente 5.56Å . La transformación es rápidamente reversible y la digenita no puede ser templada a temperatura ambiente. Esta especie no ha sido observada como mineral.

Covelina

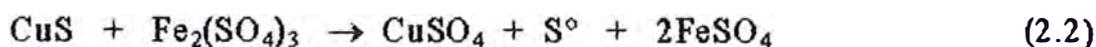
La composición de la covelina es CuS . De acuerdo a Roseboom² no presenta desviaciones estequiométricas y es estable hasta temperaturas de 507°C , donde se transforma a alta digenita y un líquido rico en azufre. La covelina cristaliza en el sistema hexagonal, tiene seis unidades fórmula por celda unitaria con $a=3.792\text{Å}$ y $c=16.344\text{Å}$. Las dos-terceras partes de los átomos de cobre y azufre ocupan posiciones en planos paralelos a (0001) donde estos planos están separados por el resto de los átomos.

Covelina "Blaubleibler"

Este es el nombre aceptado para la covelina rica en cobre. Roseboom² consideró que aún falta probar si tal material es más estable que una mezcla de covelina y digenita rica en azufre, puesto que él no observó covelina blaubleibler. Esta es una fase bien conocida, sin embargo, y de acuerdo a Moh⁴, es mejor representarla como Cu_{1+x}S , donde x es 0.05-0.1, él reportó que esta especie es estable hasta 157°C , y sobre esta temperatura se transforma a una mezcla de covelina normal y digenita. Frenzel⁵ encontró que la covelina blaubleibler que se forma por lixiviación de calcosina, podría tener un exceso de cobre hasta la composición de $\text{Cu}_{1.4}\text{S}$. Los patrones de difracción de R-X del mineral se asemejan a la covelina normal, aunque las intensidades relativas de las reflexiones para las dos estructuras son diferentes.

2.2 Antecedentes bibliográficos sobre la lixiviación de la calcosina (digenita)

De acuerdo a la bibliografía uno de los primeros estudios acerca de la lixiviación de la calcosina fue llevado a cabo por Sullivan⁶ en 1933, dicho investigador utilizó soluciones de sulfato férrico y propuso que la lixiviación ocurría en dos etapas; en la primera etapa se formaba covelina, y en la segunda azufre elemental. Las reacciones de las dos etapas mencionadas anteriormente son las siguientes:



además, las partículas de covelina formadas en la primera etapa como producto intermedio retenían la forma de las partículas originales y su disolución procedía en forma mucho más lenta que la primera etapa.

Las dos etapas mencionadas anteriormente para la lixiviación de la calcosina también fueron observadas por Warren⁷ quien utilizó una lixiviación ácida a presión usando oxígeno como agente oxidante. Las energías de activación aparentes de la primera y segunda etapa fueron 6.59 y 1.79 kcal/mol respectivamente. El bajo valor de energía de activación obtenida para la segunda etapa fue atribuido al recubrimiento de las partículas minerales por azufre líquido formado por la reacción en esta etapa.

Thomas et al.⁸ realizaron un estudio cinético de la lixiviación de digenita y calcosina usando discos rotatorios de muestras sintéticas de dichos minerales y como agente oxidante utilizaron sulfato férrico. Estos autores investigaron la naturaleza de las fases presentes en las partículas parcialmente lixiviadas y observaron que la disolución de calcosina formaba digenita seguida por covelina blaubleibler y luego covelina estequiométrica. A temperaturas entre 25 y 60°C casi toda la calcosina o digenita se había transformado antes de que apareciera azufre elemental, pero a temperaturas mayores ambas etapas ocurrían simultáneamente. La energía de activación obtenida para la primera etapa fue de 5.97 kcal/mol.

Mulak y Nemiec⁹ también investigaron la lixiviación de calcosina sintética usando discos rotatorios en soluciones ácidas de sulfato férrico, ellos también observaron que la disolución ocurría mediante dos etapas. Estos investigadores observaron que a temperaturas inferiores a 60°C se formaba una capa de CuS sólida la cual bloqueaba la superficie de la calcosina y producía una disminución en la velocidad de disolución. Sobre 60°C el producto intermedio CuS sufría disolución y el proceso ocurría en regímenes cinéticos intermedios, además el pH no influía en la velocidad de disolución de ambas etapas.

Fisher y Roman¹⁰ investigaron la lixiviación de la calcosina en soluciones de ácido sulfúrico utilizando oxígeno como agente oxidante. Dichos investigadores trabajaron a temperaturas entre 29 y 67°C y no observaron la segunda etapa del proceso de lixiviación propuesto en publicaciones anteriores. Bajo las condiciones utilizadas el producto de la reacción final fue covelina siendo la energía de activación de 6.56 kcal/mol. Esto induce a afirmar que la segunda etapa no ocurre o

es extremadamente lenta a temperaturas inferiores a 65°C lo cual está de acuerdo con lo observado por Mulak y Nemic⁹.

La lixiviación electrolítica de sulfuros de cobre como ánodos mientras pasa un flujo de corriente fue estudiada por Loshkarev y Vozisov¹¹, ellos reportaron que en la lixiviación electroquímica de la calcosina (ánodo) se formaba una capa superficial de covelina casi inmediatamente después del inicio de la electrólisis. Las secciones de los ánodos mostraron un sólido de color azul oscuro y ellos concluyeron que la digenita así como la covelina eran formadas como compuestos intermedios.

La disolución anódica de la calcosina en solución de ácido sulfúrico bajo condiciones galvanostáticas y potencioestáticas fue estudiada por Brennet et al.¹², en su publicación se citan rangos de potencial reversible medidos por otros investigadores de 440 a 505 mv/SHE para la transformación de calcosina a covelina y de 520 a 570 mv/SHE para la disolución de la covelina. Volviendo al trabajo de Brennet et al. los productos obtenidos por la disolución anódica de la calcosina fueron estudiados por análisis mineralógico y por difracción de R-X y en cada caso se observó una capa de digenita en la superficie de la calcosina. Posteriormente un gradiente de concentración apareció a través de la capa de digenita cuyo espesor permanecía constante tan pronto como una capa de Cu_{1,1}S aparecía en la superficie. Una vez que se formaba la capa de Cu_{1,1}S y si el sobrepotencial anódico era bajo, ocurría la siguiente reacción:



pero si bajo condiciones galvanostáticas la densidad de corriente es suficientemente alta a una temperatura dada para alcanzar una subida en el potencial anódico o si bajo condiciones potencioestáticas el potencial era mantenido alto las siguientes dos reacciones eran posibles, primero la transformación de $\text{Cu}_{1.1}\text{S}$ a CuS seguido de la disolución de la covelina a Cu^{2+} y S° . Además a altos potenciales puede ocurrir formación de sulfato, lo cual resulta en una disminución en la eficiencia de la corriente anódica para la disolución del cobre. La figura 2.1 muestra claramente el comportamiento del ánodo de calcosina bajo condiciones galvanostáticas; por ejemplo a 3 Amp/dm^2 el potencial anódico permanece relativamente bajo durante un tiempo (lo cual indica la transformación de calcosina a digenita), luego se eleva bruscamente a través de un máximo y vuelve a caer para hacerse estacionario.

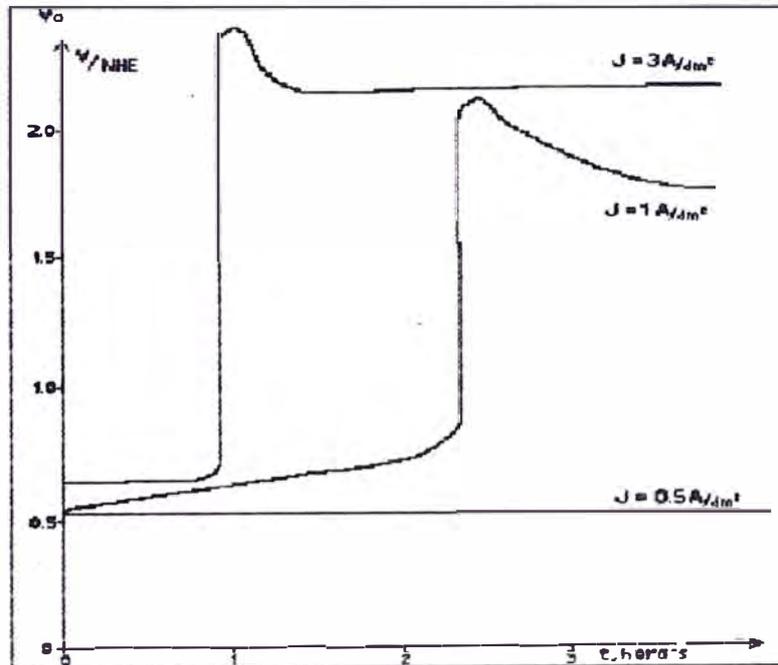


Fig. 2.1. Potencial anódico del electrodo de Cu_2S vs el tiempo bajo condiciones galvanostáticas. $20 \text{ gr/lit Cu}^{2+}$, $20 \text{ gr/lit H}_2\text{SO}_4$, 25°C^{12} .

King et al.¹³ realizaron la lixiviación de calcosina sintética en soluciones ácidas de cloruro férrico y nuevamente se confirmó la lixiviación según dos etapas. La primera etapa tenía una energía de activación aparente de 0.81kcal/mol y fue de primer orden con respecto al cloruro férrico en el rango 1.25×10^{-4} a 1.56×10^{-2} M. Para la segunda etapa de la disolución la energía de activación fue de 24.12-29.14 kcal/mol y los estudios de difracción de R-X de las muestras parcialmente lixiviadas mostraron que conforme ocurría la lixiviación se formaba djurleite seguido sucesivamente por digenita, covelina blaubleibler y covelina. La figura 2.2 muestra los porcentajes de recuperación de cobre en función del tiempo obtenido por King et al., se puede observar claramente que a bajas temperaturas (20°C a 30°C) la lixiviación no procedía totalmente y era extremadamente lenta.

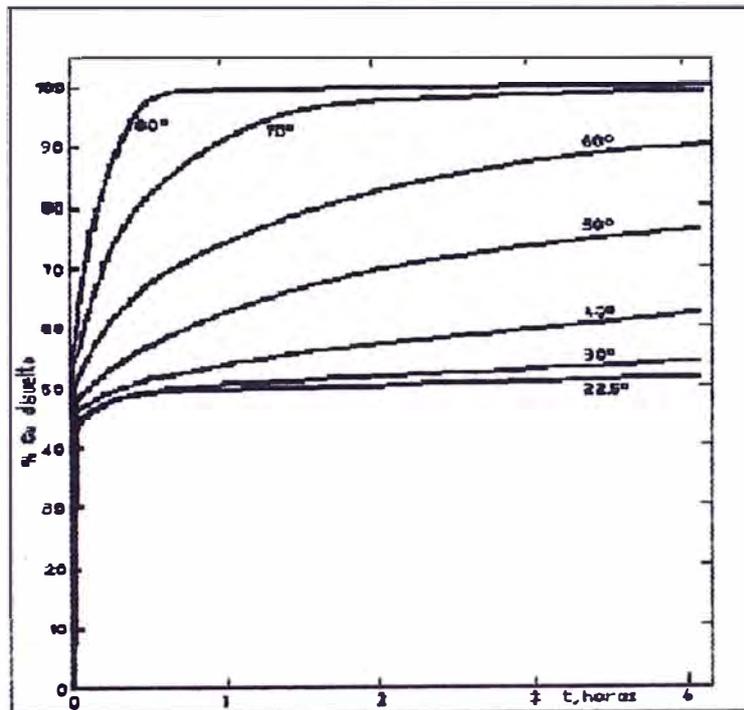
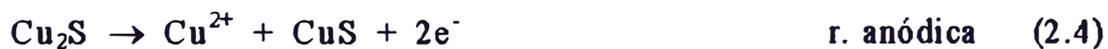


Fig. 2.2. Lixiviación de calcosina: efecto de la temperatura. 0.5M FeCl₃, 0.2M HCl, Fe³⁺/Fe²⁺=10, 2.5 gr Cu₂S de 150-300μm¹³.

Mao y Peters¹⁴ realizaron la lixiviación de calcosina a presión, usando oxígeno como el agente oxidante en soluciones ácidas. Ellos concluyeron que ésta se asemeja a la lixiviación con sulfato férrico pero no en todos sus aspectos. Estos investigadores observaron cambios de fases según la secuencia calcosina, digenita, covelina y azufre; además grietas y poros son generados los cuales surgen debido a cambios en el volumen, y son estimados en 7.6% para la digenita, 24% para covelina y 44% para el azufre rombico o más si algo de azufre es oxidado a sulfato. La primera etapa de la lixiviación podía ser analizada por el modelo de núcleo recesivo, donde los núcleos para la primera y segunda etapa son la digenita y la covelina respectivamente; la lixiviación de la segunda etapa era acompañada por el rompimiento de la partícula y no podía ser analizada por ninguna de las expresiones cinéticas comunes.

Cheng y Lawson¹⁵ estudiaron la lixiviación de la calcosina en soluciones oxigenadas de sulfato-cloruro, ellos también confirmaron la formación de una serie de compuestos intermedios de calcosina deficientes en cobre durante la primera etapa. Estos investigadores determinaron que la velocidad de la primera etapa era controlada por difusión de oxígeno a través de un film de fluido alrededor de la partícula con una energía de activación de 8 kcal/mol. La velocidad de lixiviación en la segunda etapa era limitada por reacción química superficial y al final de esta etapa el control era por reacción química superficial y difusión a través de poros. La energía de activación en la segunda etapa era de 16.48 kcal/mol, valor característico de una reacción controlada por reacción química o bajo control mixto siendo la velocidad química la dominante. En ambas etapas la reacción es de primer orden con respecto a la concentración del O₂. Cheng y Lawson supusieron que el papel del ión cloruro es romper la pasivación de la capa de azufre sobre la superficie, posiblemente por promover la formación de azufre cristalino en lugar de un

producto criptocristalino o amorfo y el efecto acomplejante del ión cloruro sobre el cobre fue considerado de segunda importancia. Las siguientes son las reacciones de la primera etapa, las cuales son del tipo electroquímico:



De nuevo para la segunda etapa las reacciones son del tipo electroquímico:



2.3 Aspectos termodinámicos

Desde el punto de vista termodinámico el proceso de disolución de los sulfuros de cobre puede ser discutido en base a los diagramas Eh-pH. Estos representan las regiones de estabilidad de las fases individuales del sistema bajo ciertas condiciones de potencial y pH. La figura 2.3 muestra el diagrama de Eh-pH para el sistema Cu-S-H₂O a 25°C para valores de actividad de las especies disueltas igual a 0.1M, este diagrama fue construido con los valores de las energías libres de formación enunciados en la tabla 3.1 (pag. 26).

En la figura 2.3 se observa claramente que en soluciones ácidas cualquier reacción de reducción que tenga un potencial $E > 0.4\text{v}$ será termodinámicamente suficiente para disolver a los sulfuros de cobre. Los oxidantes más usados para lixiviar a los minerales sulfurados son los iones férricos y el oxígeno. En el caso de los iones férricos éste se reduce según la siguiente reacción:



Esta reacción tiene un potencial standard de reducción a 25°C de 0.771v ¹⁶ y la ecuación de Nerst para diferentes actividades de las especies está dada por:

$$E = 0.771 + 0.0591 \log\{\text{Fe}^{3+}\}/[\text{Fe}^{2+}] \quad (2.11)$$

Esta ecuación aún en soluciones conteniendo partes por millón de Fe^{3+} tiene un potencial de reducción mayor a 0.4v y consecuentemente termodinámicamente es factible la disolución de los sulfuros de cobre con soluciones conteniendo

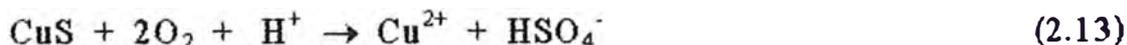
concentraciones muy bajas de Fe^{3+} . En la práctica los iones férricos son realmente un agente lixivante efectivo para los sulfuros de cobre, pero los productos de la reacción no corresponden necesariamente a aquellas reacciones que termodinámicamente aparecen como más favorables.

En el caso del oxígeno su reducción procede según la siguiente reacción:

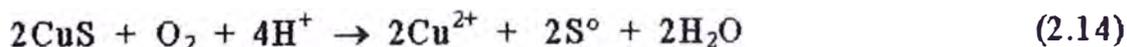


esta reacción a 25°C , con una presión de O_2 de 1atm y un $\text{pH}=1$ tiene un potencial standard de reducción $E^\circ = 1.17\text{V}^{16}$, valor que se puede observar en la figura 2.3, lo cual hace al oxígeno un agente oxidante sumamente fuerte.

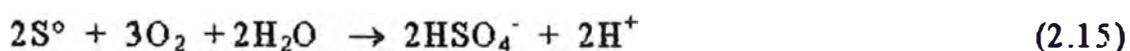
En el caso de la lixiviación ácida de la covelina con oxígeno la siguiente reacción es la que termodinámicamente debería ocurrir:



La reacción anterior tiene un $\Delta G^\circ = -152.21\text{kcal/mol}^{16}$ a 25°C lo cual la hace termodinámicamente muy favorable. Sin embargo, en la práctica la reacción de disolución produce muy poco bisulfato y en su lugar se forma azufre elemental con un $\Delta G^\circ = -56.46\text{kcal/mol}^{16}$ a 25°C , según la siguiente reacción:

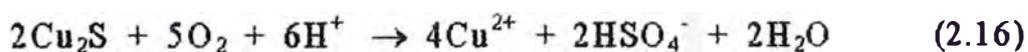


La reacción (2.14) es termodinámicamente menos favorable que la (2.13) pero es la reacción principal que ocurre en medio acuoso. Debe indicarse además que el azufre elemental formado por esta última reacción es termodinámicamente inestable y debería oxidarse a sulfato o bisulfato según el pH de la solución. Si se forma bisulfato la lixiviación ocurre de acuerdo a la reacción (2.15) la cual posee un $\Delta G^\circ = -247.96 \text{ kcal/mol}^{16}$ a 25°C .

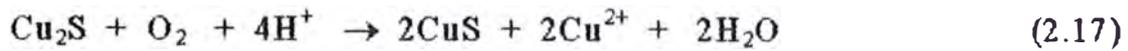


La reacción (2.15) termodinámicamente es muy favorable, pero en la práctica la velocidad de oxidación del azufre a bisulfato (sulfato) es extremadamente lenta, esto debido probablemente al carácter hidrofóbico del azufre elemental. Una vez formado el azufre elemental este goza de una extraordinaria estabilidad en un amplio rango de condiciones y a temperaturas aún mayores que el punto de fusión.

Análogamente a la covelina, la oxidación de la calcosina con oxígeno en soluciones ácidas es termodinámicamente muy favorable y la siguiente reacción con un $\Delta G^\circ = -370.92 \text{ kcal/mol}^{16}$ a 25°C es la que debería ocurrir:



Esta última reacción es termodinámicamente muy favorable pero en la práctica es más común la oxidación de la calcosina a covelina según la reacción (2.17), la cual tiene un $\Delta G^\circ = -87.1 \text{ kcal/mol}^{16}$ a 25°C .



La reacción (2.17) es termodinámicamente menos favorable que la reacción (2.16), pero ocurre en la práctica con mayor facilidad y puede ser debido a que es cinéticamente más rápida.

En lo que si coincide la práctica con la termodinámica según la figura 2.3, es que para la disolución de los sulfuros de cobre se necesitan soluciones ácidas y un agente oxidante con un par de reducción mayor a 0.4 v, además que en la lixiviación de la calcosina ésta sufre una transformación a covelina antes de que ocurra su disolución total.

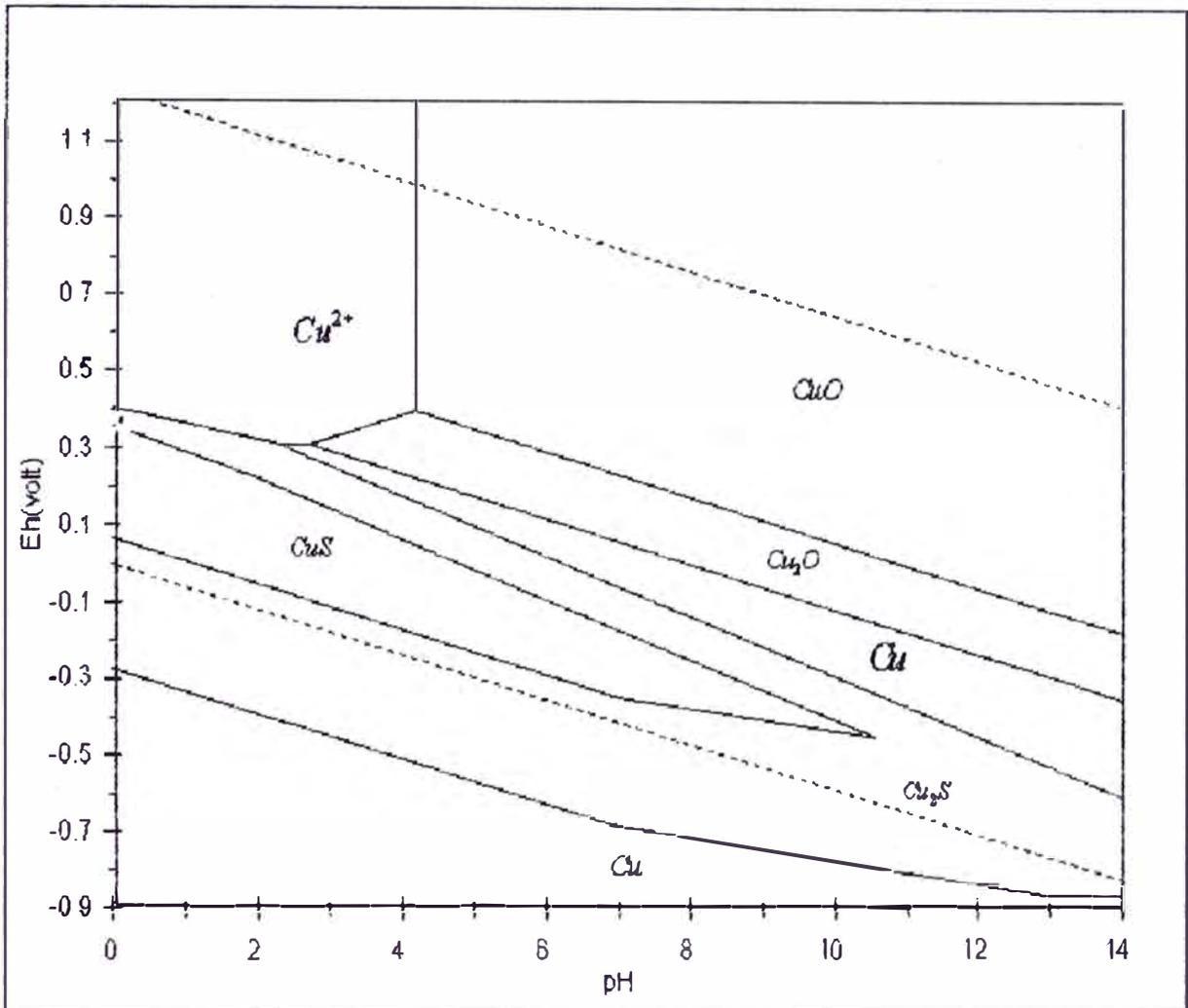


Fig. 2.3. Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-H₂O, concentración de especies de 0.1M.

III TERMODINÁMICA Y QUÍMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE LA CALCOSINA EN MEDIO CLORURO.

3.1 Introducción

Normalmente la hidrometalurgia del cobre se realiza en soluciones sulfato. En tal sistema los iones cúpricos son estables pero los iones cuprosos son inestables y se desproporcionan según la siguiente reacción:

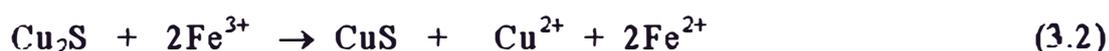


Para una solución de sulfato cúprico 0.1M en contacto con cobre metálico, la concentración de equilibrio de iones cuprosos es de aproximadamente 2.5×10^{-4} M, o alrededor de 16 partes por millón. En consecuencia, en una solución sulfato todo el cobre soluble esencialmente se encuentra en estado cúprico.

Los iones cuprosos y cúpricos forman complejos con una variedad de ligandos orgánicos e inorgánicos. Es más, generalmente los complejos cuprosos son más estables que los complejos cúpricos¹⁷. En una solución 1M en Cl^- y 0.1M en cobre soluble en equilibrio con cobre metálico, la concentración de equilibrio del complejo CuCl_3^{2-} es aproximadamente 0.1M¹⁷. Es decir, casi todo el cobre estará presente en el estado cuproso en contraposición de lo que ocurren en medio sulfato. Se debe indicar además que el ión cuproso forma complejos estables con los radicales amonio, bromuro, cloruro, yoduro, tiocianato, sulfito, tiosulfato, cianuro y una variedad de reactivos orgánicos quelantes.

3.2 Factibilidad Termodinámica de la lixiviación de Cu_2S

En los sistemas de lixiviación de concentrados sulfurados se usan agentes oxidantes fuertes, para que el cambio de energía libre de la reacción de disolución tenga altos valores negativos, es decir para que la reacción sea termodinámicamente muy favorable. Por ejemplo, analicemos las dos etapas de la disolución de calcosina con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ según las reacciones (3.2) y (3.3)¹³. Las energías libres standard (ΔG°_r) a 25°C para las reacciones (3.2) y (3.3) son -12.13 Kcal/mol y -7.15 Kcal/mol¹⁶ respectivamente, por lo tanto a condiciones standard la lixiviación es termodinámicamente factible.



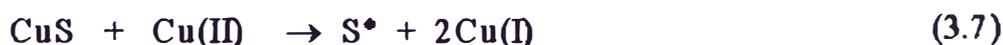
Si en el sistema anterior usamos como agente lixivante CuSO_4 tendremos que las etapas de disolución de la calcosina ocurrirán según las reacciones (3.4) y (3.5). En este caso los cambios de energías libres standard (ΔG°_r) a 25°C para las reacciones (3.4) y (3.5) son +16.24 Kcal/mol y +21.26 Kcal/mol¹⁶, por lo tanto estas reacciones en condiciones standard (cuando las actividades de las especies son la unidad) no serán posibles.



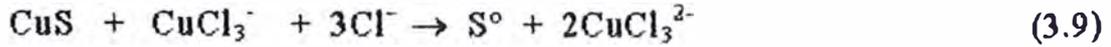
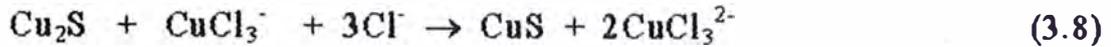
Como se observa de las reacciones (3.4) y (3.5), tenemos como producto al ión Cu^+ , el cual como se mencionó anteriormente no es estable en medio sulfato, es decir, la cantidad de éste ión en solución es muy pequeña, por lo tanto estas reacciones prácticamente no evolucionan favorablemente hacia la derecha. Sin embargo, como se mencionó anteriormente en medio cloruro el cobre al estado cuproso es muy estable. Por lo tanto, las reacciones (3.4) y (3.5) pueden realizarse en medio cloruro donde se forman cloro-complejos de cobre.

De aquí en adelante se utilizará el sistema de Stock¹⁸, para nombrar a los cloro-complejos, es decir el cobre monovalente se designa por Cu(I) y comprende las siguientes especies: Cu^+ , $\text{CuCl}_{(\text{aq})}$, CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} . El cobre divalente se designa por Cu(II) y comprende las siguientes especies: Cu^{2+} , CuCl^+ , $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$, CuCl_3^- y CuCl_4^{2-} .

Por lo tanto las reacciones (3.4) y (3.5) en medio cloruro, pueden representarse de la siguiente manera:



Si consideramos por ejemplo, una solución con concentración total de cloruro de 3M, las especies cuprosa y cúprica más estables a 25°C serán CuCl_3^{2-} y CuCl_3^- respectivamente (como se verá en las secciones 3.3.3 y 3.3.4), por lo tanto en estas condiciones la reacción (3.6) y (3.7) podrían escribirse según:



Para estas reacciones tenemos que los cambios de energía libre standard a 25°C (ΔG_r°) son -0.06 Kcal/mol y +7.04 Kcal/mol (valores de la tabla 3.1). Por lo tanto, se puede afirmar que en condiciones standard (cuando las actividades de las especies es la unidad) la reacción (3.8) prácticamente está en equilibrio y la reacción (3.9) no ocurrirá.

¿Luego, cómo es posible que ocurra la lixiviación de la calcosina cuando se usa Cu(II) como agente oxidante?

Consideremos el cambio de energía libre de las reacciones (3.8) y (3.9), a ambas reacciones le corresponde el mismo valor del término logarítmico de la ecuación (3.10)

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(\text{CuCl}_3^{2-})^2}{(\text{CuCl}_3^-)(\text{Cl}^-)^3} \quad (3.10)$$

donde los términos entre paréntesis corresponden a las actividades de las especies en fase acuosa.

Si suponemos que los coeficientes de actividad de los reactantes y productos son la unidad, tendremos que el término logarítmico de la ecuación (3.10) estaría dado por:

$$\frac{[\text{CuCl}_3^{2-}]^2}{[\text{CuCl}_3^-][\text{Cl}^-]^3} \quad (3.11)$$

donde los términos entre paréntesis cuadrados indican las concentraciones de las especies, substituyendo la ecuación (3.11) en (3.10) obtenemos:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{[\text{CuCl}_3^{2-}]^2}{[\text{CuCl}_3^-][\text{Cl}^-]^3} \quad (3.12)$$

Para las condiciones iniciales típicas de lixiviación¹⁷ siguientes: $[\text{CuCl}_3^{2-}] = 0.01\text{M}$, $[\text{CuCl}_3^-] = 1.5\text{M}$ y $[\text{Cl}^-] = 6\text{M}$; el término logarítmico de la ecuación (3.12) es de -8.84 Kcal. Por lo tanto los cambios de energía libre a 25°C para las reacciones (3.8) y (3.9) son -8.9 Kcal/mol y -1.8 Kcal/mol respectivamente. La lixiviación de la calcosina es ahora termodinámicamente posible debido a las diferencias de concentración entre los reactantes y productos y la alta concentración de ión cloruro. Conforme la lixiviación ocurra en un reactor batch, se alcanzará un estado donde el valor del término logarítmico de la ecuación (3.12) será aproximadamente igual al de ΔG_r° , en consecuencia ΔG_r se aproximará a cero y por lo tanto se habrá llegado al equilibrio.

Por lo tanto, la lixiviación de la calcosina con cloruro cúprico depende no sólo de la cinética de la reacción sino también de la factibilidad termodinámica de la reacción, la cual esta determinada por las concentraciones relativas del lixivante

CuCl_3^- y el producto CuCl_3^{2-} . No es posible alcanzar una lixiviación completa de la calcosina usando únicamente al Cu(II) como agente oxidante, llegará un momento en que se alcanzará un equilibrio. Esto es observado en la práctica como se verá más adelante en el capítulo V.

3.3 Cálculo de la distribución de las especies cloro-complejas de cobre

Como se vio anteriormente el cobre en medio cloruro forma varias especies complejas, cuyas concentraciones dependen de la cantidad total de ión cloruro presente. Por lo tanto es indispensable conocer la distribución de las actividades de las especies para saber cual de ellas esta dominando a determinadas condiciones del sistema.

Aquí se considera la distribución de especies de cloro-complejos en un sistema acuoso al cual se agregan los siguientes compuestos $\text{CuCl}_{(s)}$, $\text{CuCl}_{2(s)}$ y Cl^- , este último agregado ya sea como NaCl , HCl , $\text{CuCl}_{(s)}$ y $\text{CuCl}_{2(s)}$. Además se considerará un $\text{pH} < 1.5$ ya que a estos valores de pH la presencia de precipitados y complejos debido a hidrólisis como $\text{Cu(OH)}_{(s)}$, Cu(OH)^+ , Cu(OH)_2 , etc. son despreciables¹⁹.

En la tabla 3.1 se describen las diferentes especies cuprosas y cúpricas con sus respectivas energías libres de formación (ΔG°_f) y constantes globales de formación (β). El equilibrio entre estas especies será tratado en el resto de este capítulo.

Tabla 3.1 Energías libres de formación y constantes de formación de los cloro-complejos de cobre.

Especies de Cu	ΔG°_f (Kcal/mol)	ref.	Constantes	valor a 25°C	ref.	valor a 100°C	ref.
Cl ⁻	-31.36	16					
Cu ⁰	0	16					
Cu ⁺	11.998	8					
CuCl _(s)	-28.17	11	K _{so}	3.2x10 ⁻⁷	20	5.9x10 ⁻⁶	**
CuCl _(aq)			β_1^I	53.7	8		
CuCl ₂ ⁻	-59.28	11	β_2^I	2.74x10 ⁵	21	114815.4	22
CuCl ₃ ²⁻	-89.34	8	β_3^I	1.8x10 ⁵	21	245470.9	22
Cu ²⁺	15.54	8					
CuCl ⁺	-15.967	11	β_1^{II}	2.29	21	34.67	22
CuCl _{2(aq)}	-47.072	11	β_2^{II}	1.65	21	14.12	22
CuCl ₃ ⁻	-78.83*	4	β_3^{II}	2	4	1.09	22
CuCl ₄ ²⁻	-109.03*	4	β_4^{II}	0.23	4	0.023	22
CuO	-31.00	16					
Cu ₂ O	-34.98	16					
CuS	-12.81	16					
Cu ₂ S	-20.60	16					
SO ₄ ²⁻	-177.95	16					
HSO ₄ ⁻	-180.67	16					

* calculado a partir de su constante de equilibrio.

**cálculo efectuado en el anexo 1.

Para efectos de cálculo consideramos que los coeficientes de actividad (γ) de las diferentes especies son iguales a la unidad, luego tendremos:

$$a = \gamma [] \quad \rightarrow \quad a = [] \quad (3.13)$$

En el caso del $\text{CuCl}_{(s)}$ se debe indicar que la presencia de este sólido en sistema origina la siguiente reacción de disolución:



El equilibrio de esta reacción está dado por su constante de solubilidad (K_{so}), es decir:

$$K_{so} = [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \quad (3.15)$$

Además se tienen las siguientes ecuaciones de equilibrio para los cloro-complejos de cobre:

$$[\text{CuCl}_{(aq)}] = \beta_1^I [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] \quad (3.16)$$

$$[\text{CuCl}_2^-] = \beta_2^I [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2 \quad (3.17)$$

$$[\text{CuCl}_3^{2-}] = \beta_3^I [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^3 \quad (3.18)$$

$$[\text{CuCl}^+] = \beta_1^{II} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-] \quad (3.19)$$

$$[\text{CuCl}_2(aq)] = \beta_2^{II} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \quad (3.20)$$

$$[\text{CuCl}_3^-] = \beta_3^{II} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^3 \quad (3.21)$$

$$[\text{CuCl}_4^{2-}] = \beta_4^{II} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4 \quad (3.22)$$

Luego, si tenemos en el sistema determinadas cantidades de cloruro total, cobre al estado cuproso y cúprico y consideramos que **no existe oxidación ni reducción entre los 2 estados del cobre**; se presentarán 2 casos en el sistema. El primer caso ocurre cuando la cantidad de cloruro en el sistema es muy deficiente y da lugar a que exista una cantidad determinada del sólido $\text{CuCl}_{(s)}$ y el segundo en el cual hay una suficiente cantidad de cloruro en el sistema que hace que todo el cobre cuproso permanezca en solución formando cloro-complejos cuprosos.

A continuación se explicará la metodología para determinar gráficas que muestran la distribución de especies en función de $[\text{Cl}]_T$

3.3.1 Caso 1: Existe precipitado de $\text{CuCl}_{(s)}$ - Si no existe una cantidad suficiente de cloruro en el sistema se tendrá una cantidad determinada de un precipitado de cloruro cuproso de acuerdo a la reacción (3.14) y se cumplirá el equilibrio dado por la ecuación (3.15).

En los cálculos se usará la siguiente nomenclatura:

$[\text{Cu(I)}]_T$	cantidad total de cobre cuproso en el sistema (mol/lit)
$[\text{CuCl}_{(s)}]$	cantidad de cloruro cuproso como precipitado (mol/lit)
$[\text{Cu(I)}]_{sb}$	cantidad total de cobre cuproso en solución (mol/lit)
$[\text{Cu(II)}]_T$	cantidad de cobre cúprico en el sistema (mol/lit)
$[\text{Cl}]_T$	cantidad de cloruro total en el sistema (mol/lit)

Además, inicialmente se deben fijar las cantidades de $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$ y $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}$ las cuales permanecerán constantes a través de todo el desarrollo matemático.

Si fijamos un valor inicial para $[\text{Cl}^-]$, se tiene que el valor de $[\text{Cu}^+]$ estará dado por la ecuación (3.15), luego las concentraciones de los cloro-complejos cuprosos $[\text{CuCl}_{(\text{aq})}]$, $[\text{CuCl}_2^-]$ y $[\text{CuCl}_3^{2-}]$ estarán dadas por las ecuaciones (3.16), (3.17) y (3.18).

Ahora haciendo un balance de masa para los iones cúpricos se tiene:

$$[\text{Cu(II)}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuCl}^+] + [\text{CuCl}_{2(\text{aq})}] + [\text{CuCl}_3^-] + [\text{CuCl}_4^{2-}] \quad (3.23)$$

$$[\text{Cu(II)}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^{2+}] + \beta_1^{\text{II}} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^{\text{II}} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^3 + \beta_4^{\text{II}} [\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4 \quad (3.24)$$

luego simplificando la ecuación (3.24), el valor de $[\text{Cu}^{2+}]$ sería:

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu(II)}]_{\text{T}} / (1 + \beta_1^{\text{II}} [\text{Cl}^-] + \beta_2^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4^{\text{II}} [\text{Cl}^-]^4) \quad (3.25)$$

como hemos fijado un valor para $[\text{Cl}^-]$ el valor de $[\text{Cu}^{2+}]$ estará dado por la ecuación (3.25), y los valores de las concentraciones de los cloro-complejos cúpricos $[\text{CuCl}^+]$, $[\text{CuCl}_{2(\text{aq})}]$, $[\text{CuCl}_3^-]$ y $[\text{CuCl}_4^{2-}]$ estarían dados por las ecuaciones (3.19), (3.20), (3.21) y (3.22) respectivamente.

Además por definición la cantidad de cobre cuproso en solución, sería:

$$[\text{Cu(I)}]_{\text{sb}} = [\text{Cu}^+] + [\text{CuCl}_{(\text{aq})}] + [\text{CuCl}_2^-] + [\text{CuCl}_3^{2-}] \quad (3.26)$$

por balance de masa del cobre cuproso, la cantidad de sólido $\text{CuCl}_{(s)}$ será:

$$[\text{CuCl}_{(s)}] = [\text{Cu(I)}]_{\text{T}} - [\text{Cu}^+] - [\text{CuCl}_{(aq)}] - [\text{CuCl}_2^-] - [\text{CuCl}_3^{2-}] \quad (3.27)$$

Finalmente, la cantidad total de cloruro en el sistema estará dada por:

$$[\text{Cl}]_{\text{T}} = [\text{Cl}^-] + [\text{CuCl}_{(s)}] + [\text{CuCl}_{(aq)}] + 2[\text{CuCl}_2^-] + 3[\text{CuCl}_3^{2-}] + [\text{CuCl}^+] + 2[\text{CuCl}_2^{(aq)}] + 3[\text{CuCl}_3^-] + 4[\text{CuCl}_4^{2-}] \quad (3.28)$$

Como se dijo, para realizar éste cálculo se fijó un valor para $[\text{Cl}^-]$ el cual puede ser por ejemplo 0.1M y se calcularon las concentraciones del resto de especies y el valor de $[\text{Cl}^-]_{\text{T}}$. Fijando otros valores para $[\text{Cl}^-]$ se repite el proceso, hasta completar la zona de concentraciones de $[\text{Cl}^-]_{\text{T}}$ en que existe precipitado de $\text{CuCl}_{(s)}$. Es decir cuando se cumpla que $\text{Cu(I)}_{\text{sb}} < \text{Cu(I)}_{\text{T}}$, donde Cu(I)_{sb} es hallado según la ecuación (3.26) y Cu(I)_{T} es un valor que se conoce.

3.3.2 Caso 2: No existe precipitado de $\text{CuCl}_{(s)}$.- En este caso se tendrá que la ecuación (3.15) no es satisfecha al no existir precipitado, luego se tendrá el siguiente balance de masa para el cobre cuproso:

$$[\text{Cu(I)}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^+] + [\text{CuCl}_{(aq)}] + [\text{CuCl}_2^-] + [\text{CuCl}_3^{2-}] \quad (3.29)$$

luego reemplazando por sus respectivas constantes de formación, se tiene:

$$[\text{Cu(I)}]_{\text{T}} = [\text{Cu}^+] + \beta_1 [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^3 \quad (3.30)$$

luego el valor de $[Cu^+]$ sería:

$$[Cu^+] = [Cu(D)]_T / (1 + \beta_1 [Cl^-] + \beta_2 [Cl^-]^2 + \beta_3 [Cl^-]^3) \quad (3.31)$$

el valor de $[Cu^{2+}]$ es el mismo dado por la ecuación (3.25).

análogamente al caso anterior si suponemos un valor para $[Cl^-]$, hallamos los valores de $[Cu^+]$ y $[Cu^{2+}]$ según las ecuaciones (3.31) y (3.25) respectivamente.

Ahora que se conocen los valores de $[Cl^-]$, $[Cu^+]$ y $[Cu^{2+}]$ se calculan las concentraciones de los cloro-complejos de cobre según las ecuaciones (3.16)(3.22), luego el valor del cloruro total en el sistema estaría dado por la ecuación (3.28)

Como ya se dijo, para realizar los cálculos se fijaron valores para $[Cl^-]$ que deben ser mayores a los del caso 1 y se procedió a calcular las concentraciones del resto de especies. Los valores calculados son válidos mientras no exista precipitado de $CuCl_{(s)}$ en el sistema, lo cual se cumple mientras se satisfaga la siguiente relación $[Cu^+][Cl^-] < K_{so}$, donde $[Cl^-]$ es el valor asumido y el de $[Cu^+]$ es el valor correspondiente a la ecuación (3.31).

3.3.3 Distribución de especies para sistemas que contienen sólo Cu(I)

Si en el sistema sólo tenemos cobre cuproso $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$, se considera $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}=0$ y las concentraciones de todas las especies de Cu(II) son también cero.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran la distribución de especies cuprosas para 0.01 y 0.1M de $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$ a 25°C. En ellas se puede apreciar claramente que las concentraciones de las especies Cu^+ y $\text{CuCl}_{(\text{aq})}$ son despreciables tanto así que sus gráficas se confunden con el eje de las abscisas. Además, se observa que a mayor cantidad de Cu(I) en el sistema se necesita mayor cantidad de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ para evitar que tengamos un precipitado de $\text{CuCl}_{(\text{s})}$. Las únicas especies cuprosas estables son CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} , y a cantidades bajas de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ (aproximadamente $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ menor a 2M) el CuCl_2^- es un poco más estable que el complejo CuCl_3^{2-} mientras que a cantidades altas de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ este último complejo es un poco más estable. Esto está de acuerdo con Wilson¹⁷ quien estableció que a altas cantidades de NaCl el complejo CuCl_3^{2-} es el más estable. En la figura 3.3 se muestra la distribución de especies cuprosas a 0.1M de $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$ y 100°C. En esta gráfica se puede observar que las especies predominantes son las mismas que a 25°C es decir CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} , pero el sólido $\text{CuCl}_{(\text{s})}$ se disuelve totalmente a concentraciones de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ más bajas en comparación a 25°C a la misma concentración de $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$.

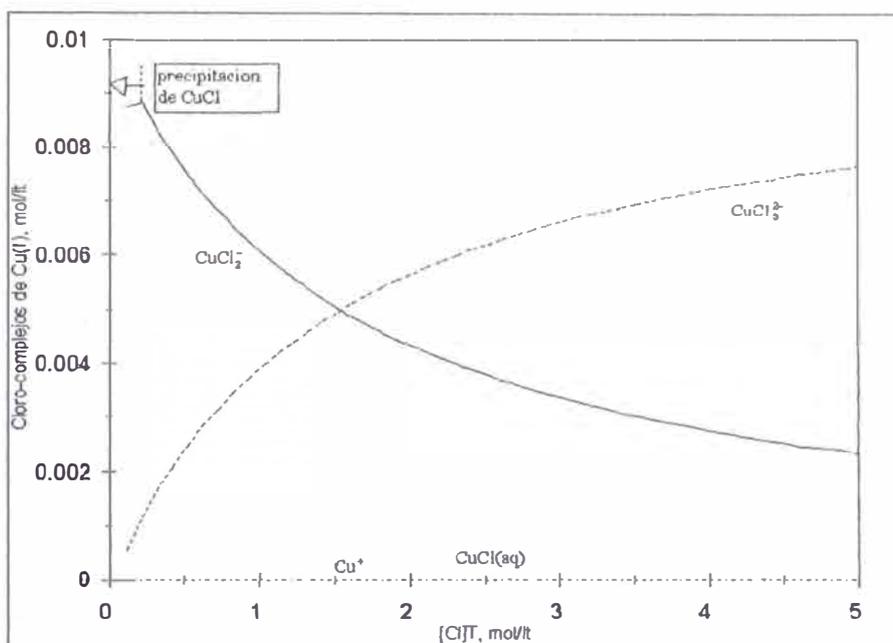


Fig. 3.1. Diagrama de especies del sistema Cu(I)-Cl-H₂O a 25°C en función de $[Cl]_T$.
Concentración de $[Cu(I)]_T = 0.01M$ (Tabla de construcción en anexo 2).

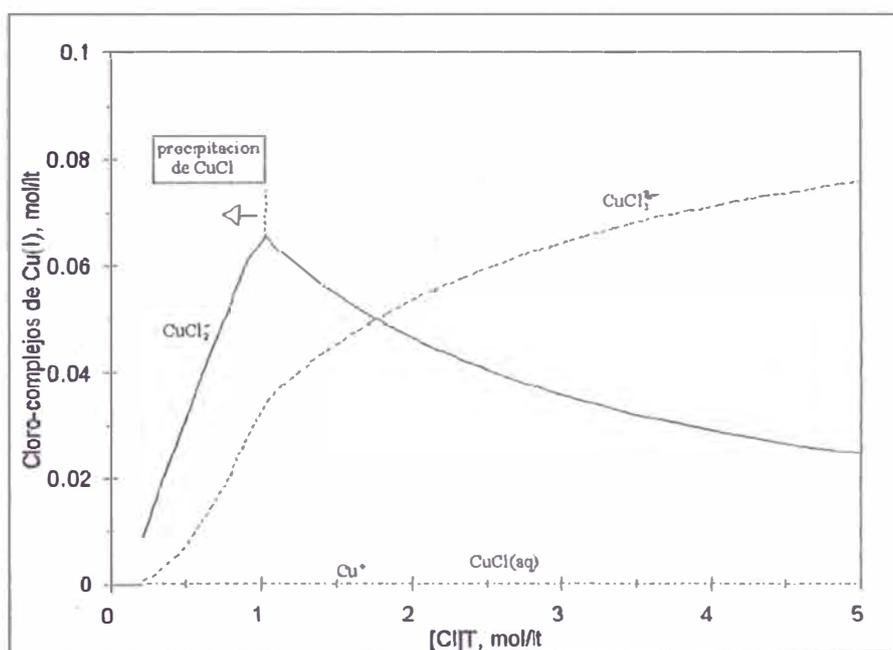


Fig. 3.2. Diagrama de especies del sistema Cu(I)-Cl-H₂O a 25°C en función de $[Cl]_T$.
Concentración de $[Cu(I)]_T = 0.1M$ (Tabla de construcción en anexo 2).

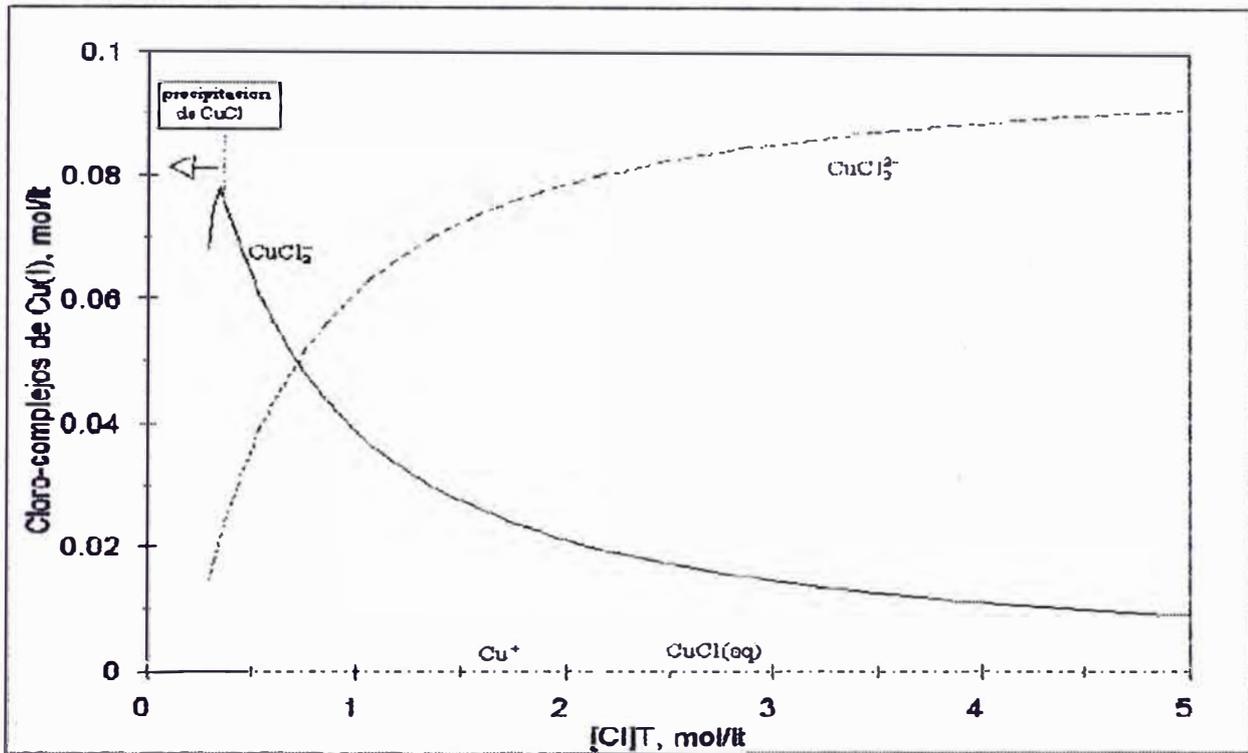


Fig. 3.3. Diagrama de especies del sistema Cu(I)-Cl-H₂O a 100°C en función de $[Cl]_T$.
Concentración de $[Cu(I)]_T=0.1M$ (Tabla de construcción en anexo 2).

3.3.4 Distribución de especies para sistemas que contienen sólo Cu(II)

Si en nuestro sistema sólo tenemos una cantidad determinada de cobre cúprico $[Cu(II)]_T$ y queremos hallar la distribución de las especies cúpricas en función de la concentración total de cloruro $[Cl]_T$, se usan las ecuaciones de la sección 3.3.2 haciendo $[Cu(I)]_T=0$.

En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran las gráficas para 0.1 y 0.5M de $[Cu(II)]_T$ a 25°C, en ellas se puede apreciar claramente que ninguna de las concentraciones de las especies consideradas es despreciable. A valores bajos de $[Cl]_T$ la especie más

estable es el ión Cu^{2+} , pero su concentración disminuye bruscamente a medida que aumenta la concentración total de cloruro. A valores intermedios de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ la especie CuCl^+ es relativamente la más estable, y a concentraciones altas de cloruro total la especie predominante es CuCl_3^- . En la figura 3.6 se muestra la distribución de especies cúpricas a 0.1M de $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}$ y 100°C . En esta gráfica se puede observar que la concentración del ión Cu^{2+} es despreciable a concentraciones altas de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ y la especie CuCl_4^{2-} es despreciable en todo el rango de concentración de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ considerado. Además, a bajas concentraciones de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ la especie predominante es el CuCl^+ y la especie $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ es la predominante a altas concentraciones de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$ en contraposición a 25°C donde la especie mayoritaria es el CuCl_3^- .

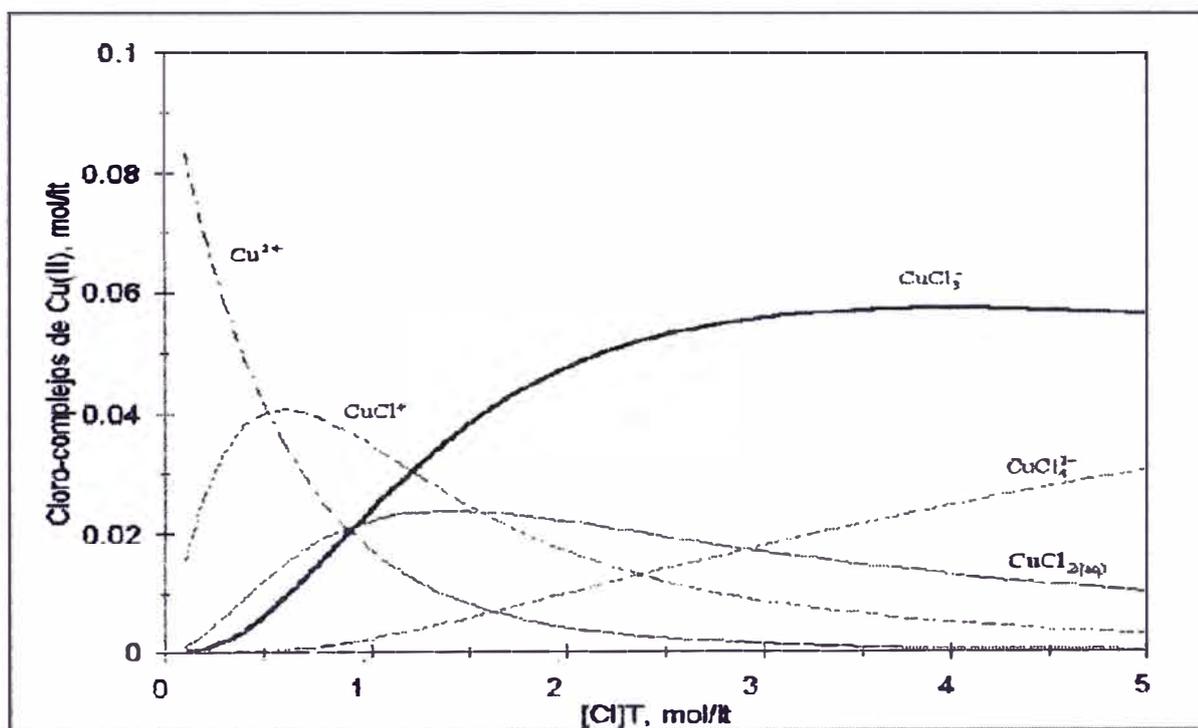


Fig. 3.4. Diagrama de especies del sistema $\text{Cu(II)-Cl-H}_2\text{O}$ a 25°C en función de $[\text{Cl}]_{\text{T}}$.

Concentración de $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}=0.1\text{M}$ (Tabla de construcción en anexo 2).

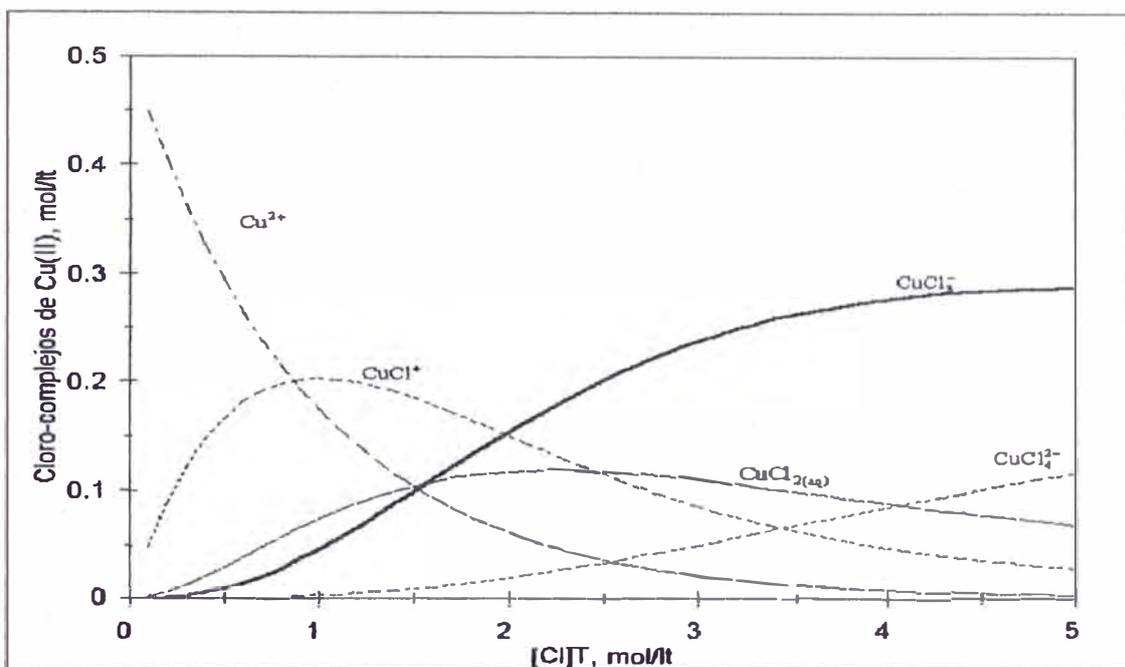


Fig. 3.5. Diagrama de especies del sistema Cu(II)-Cl-H₂O a 25°C en función de $[Cl]_T$.
Concentración de $[Cu(II)]_T = 0.5M$ (Tabla de construcción en anexo 2).

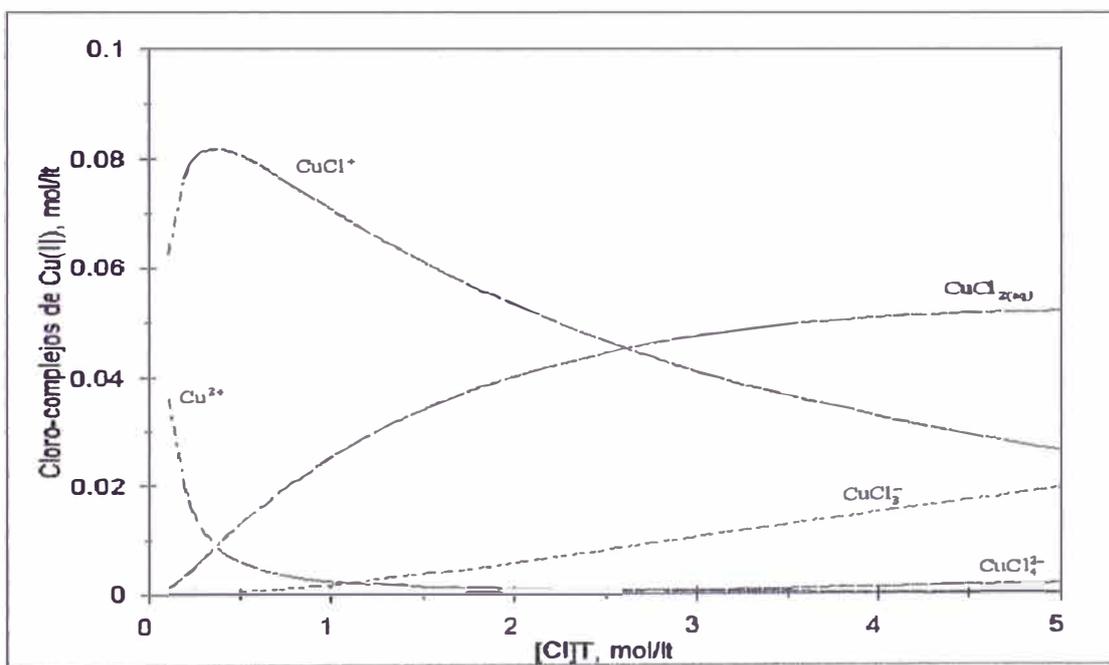


Fig. 3.6. Diagrama de especies del sistema Cu(II)-Cl-H₂O a 100°C en función de $[Cl]_T$.
Concentración de $[Cu(II)]_T = 0.1M$ (Tabla de construcción en anexo 2).

3.3.5 Distribución de especies para sistemas que contienen Cu(I) y Cu(II)

Si en el sistema tenemos cobre cuproso $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$ y cobre cúprico $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}$ la distribución de las especies cuprosas y cúpricas en función de la concentración total de cloruro $[\text{Cl}]_{\text{T}}$, se calculan usando las ecuaciones descritas en las secciones 3.3.1 y 3.3.2 según exista o no $\text{CuCl}_{(\text{s})}$. En la figura 3.7 se muestra el sistema conjunto para 0.1M de $[\text{Cu(I)}]_{\text{T}}$ y 0.1M de $[\text{Cu(II)}]_{\text{T}}$ a 25°C.

Si comparamos esta gráfica con los sistemas por separado de las figuras 3.2 y 3.4 donde las concentraciones también son 0.1M respectivamente, se observa claramente que, al menos para estas condiciones los valores de las concentraciones de las especies cloro-complejas de cobre (I) y (II) para soluciones que contienen cobre en los dos estados de oxidación son similares a las concentraciones de especies obtenidas para soluciones que contienen cobre en un sólo estado de oxidación.

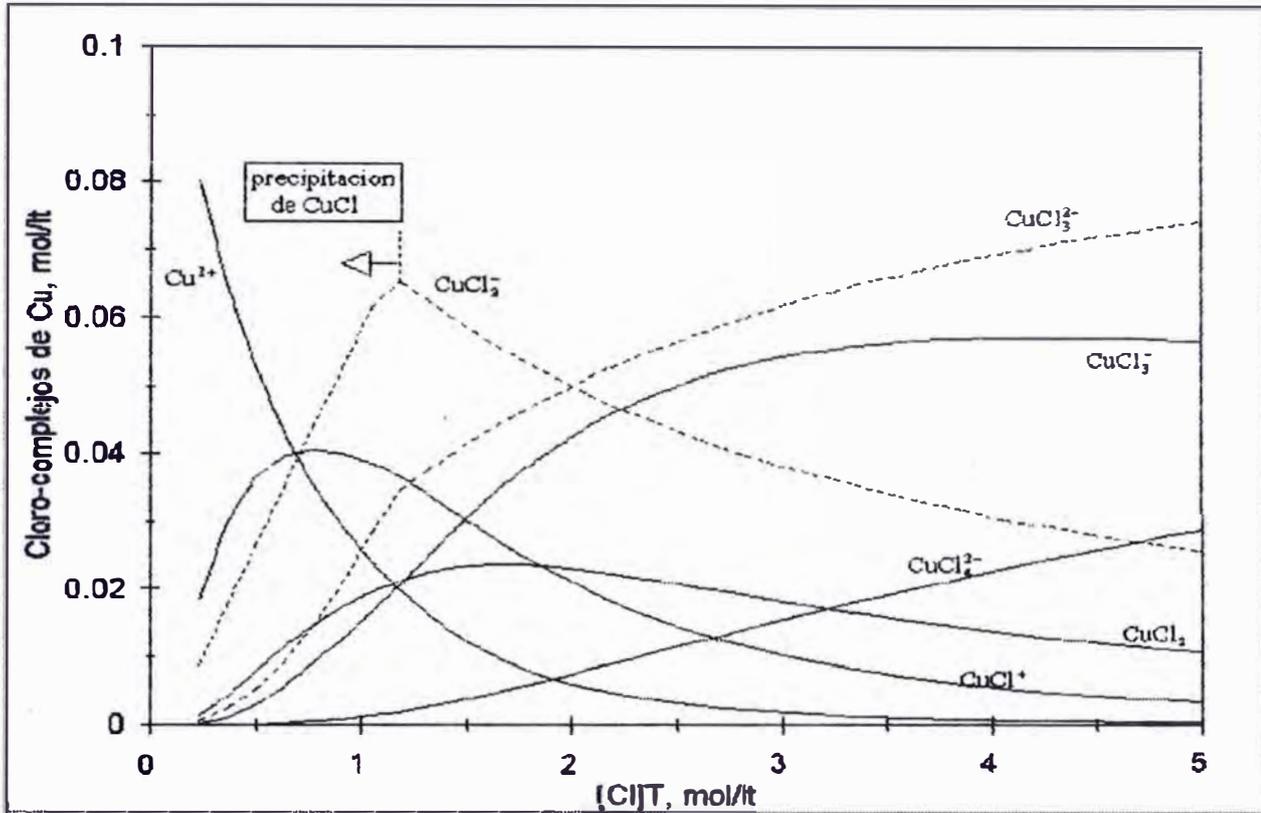


Fig. 3.7. Diagrama de especies del sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C en función de [Cl]_T.
 [Cu(I)]_T=0.1M y [Cu(II)]=0.1M (Tabla de construcción en anexo 2).

3.4 Diagrama de Eh-log[Cl⁻]

Los diagramas de Eh-pH tienen gran utilidad en hidrometalurgia, ya que a través de ellos es posible predecir si una reacción química es o no factible de producirse o también hallar zonas de estabilidad de las especies consideradas, aunque debe indicarse que este análisis es puramente termodinámico. Además, este tipo de diagramas es útil cuando existen reacciones en las cuales el ión H⁺ está presente como reactante o producto. Sin embargo, en un sistema de Cu-Cl-H₂O en el cual sólo tenemos en juego cloro-complejos de cobre a valores de pH ácidos en las cuales no se forman productos hidrolizados es más apropiado construir diagramas de Eh-log[Cl⁻].

Los diagramas de Eh-log[Cl⁻] que se muestran más adelante se calcularon para la temperatura de 25°C, debido a que sólo se tiene datos de ΔG°_f para todos los cloro-complejos de cobre a esta temperatura, aunque debe indicarse que sería mucho más apropiado considerar diagramas a 100°C debido a que las pruebas de lixiviación fueron realizadas mayormente a unos 90°C. Se debe indicar además que los coeficientes de actividad de las diferentes especies se consideraron igual a la unidad, y que estos diagramas al igual que los diagramas de especies sólo sirven a pH ácido donde no existen precipitados ni complejos debido a hidrólisis.

La expresión matemática para calcular el potencial electroquímico de una semi-reacción de reducción es la siguiente:



está dado por:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[P]} \quad (3.33)$$

además:

$$E^\circ = -\Delta G^\circ_R / nF \quad (3.34)$$

Cuando la reacción no es de tipo electroquímico la siguiente ecuación es usada en el equilibrio:

$$\log K = -\Delta G^\circ_R / 2.3RT \quad (3.35)$$

donde:

- E potencial electroquímico de la semireacción (V)
- E° potencial electroquímico standard de la semireacción (V)
- R constante de los gases ideales (1.98 cal/°K mol)
- T temperatura absoluta (298°K)
- F constante de Faraday (23060 cal/volt)
- ΔG°_R energía libre de la reacción o semireacción
- K constante de equilibrio de la reacción o semireacción

3.4.1 Diagrama de Eh-log[Cl⁻] para el sistema Cu-Cl-H₂O

El diagrama de Eh-log[Cl⁻] para el sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C, y actividades de especies de 0.1M es mostrado en la figura 3.8. Se observa que el ión Cu⁺ no es estable y para concentraciones bajas de Cl⁻ tampoco son estables las especies cloro-complejas cuprosas, lo cual era de esperarse. Además, para concentraciones bajas de Cl⁻ se tendrá un precipitado de CuCl_(s), por lo tanto, si se quiere tener al cobre cuproso en solución se debe tener concentraciones de Cl⁻ relativamente altas. También se observa que a concentraciones bajas de Cl⁻ el Cu²⁺ es estable y los cloro-complejos cúpricos son estables a concentraciones altas de Cl⁻. Por lo tanto a concentraciones altas de Cl⁻ las reacciones entre Cu(I) y Cu(II) se realizan por medio de cloro-complejos de cobre. Además se observa que a 25°C y a concentraciones altas de Cl⁻ (aproximadamente 5M) las especies más estables de Cu(I) y Cu(II) son los complejos CuCl₃²⁻ y CuCl₃⁻ respectivamente, lo cual esta de acuerdo con las figuras 3.2 y 3.4.

A continuación se muestran las reacciones consideradas para la construcción del diagrama de Eh-log[Cl⁻] del sistema Cu-Cl-H₂O de la figura 3.8 y también se muestran las ecuaciones de Nerst de dichas reacciones.

	Reacciones de reducción	Ecuación de Nerst
1	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	$E = 0.307$
2	$\text{CuCl}_{(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Cl}^-$	$E = 0.137 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$
3	$\text{CuCl}_2^- + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{Cl}^-$	$E = 0.088 - 0.188 \log[\text{Cl}^-]$

- 4 $\text{CuCl}_3^{2-} + e \rightarrow \text{Cu}^0 + 3\text{Cl}^-$ $E = 0.101 - 0.177 \log[\text{Cl}^-]$
- 5 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightarrow \text{CuCl}_{(s)}$ $E = 0.476 + 0.059 \log[\text{Cl}^-]$
- 6 $\text{CuCl}_{(s)} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ $\log[\text{Cl}^-] = -0.822$
- 7 $\text{CuCl}_2^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$ $\log[\text{Cl}^-] = 0.222$
- 8 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + e \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ $E = 0.525 + 0.118 \log[\text{Cl}^-]$
- 9 $\text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- + e \rightarrow \text{CuCl}_2^-$ $E = 0.519 + 0.059 \log[\text{Cl}^-]$
- 10 $\text{CuCl}_3^- + e \rightarrow \text{CuCl}_2^- + \text{Cl}^-$ $E = 0.507 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$
- 11 $\text{CuCl}_3^- + e \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$ $E = 0.494$
- 12 $\text{CuCl}_4^{2-} + e \rightarrow \text{CuCl}_3^{2-} + \text{Cl}^-$ $E = 0.55 - 0.059 \log[\text{Cl}^-]$
- 13 $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}^+$ $\log[\text{Cl}^-] = -0.11$
- 14 $\text{CuCl}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$ $\log[\text{Cl}^-] = -0.094$
- 15 $\text{CuCl}_3^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_4^{2-}$ $\log[\text{Cl}^-] = 0.937$

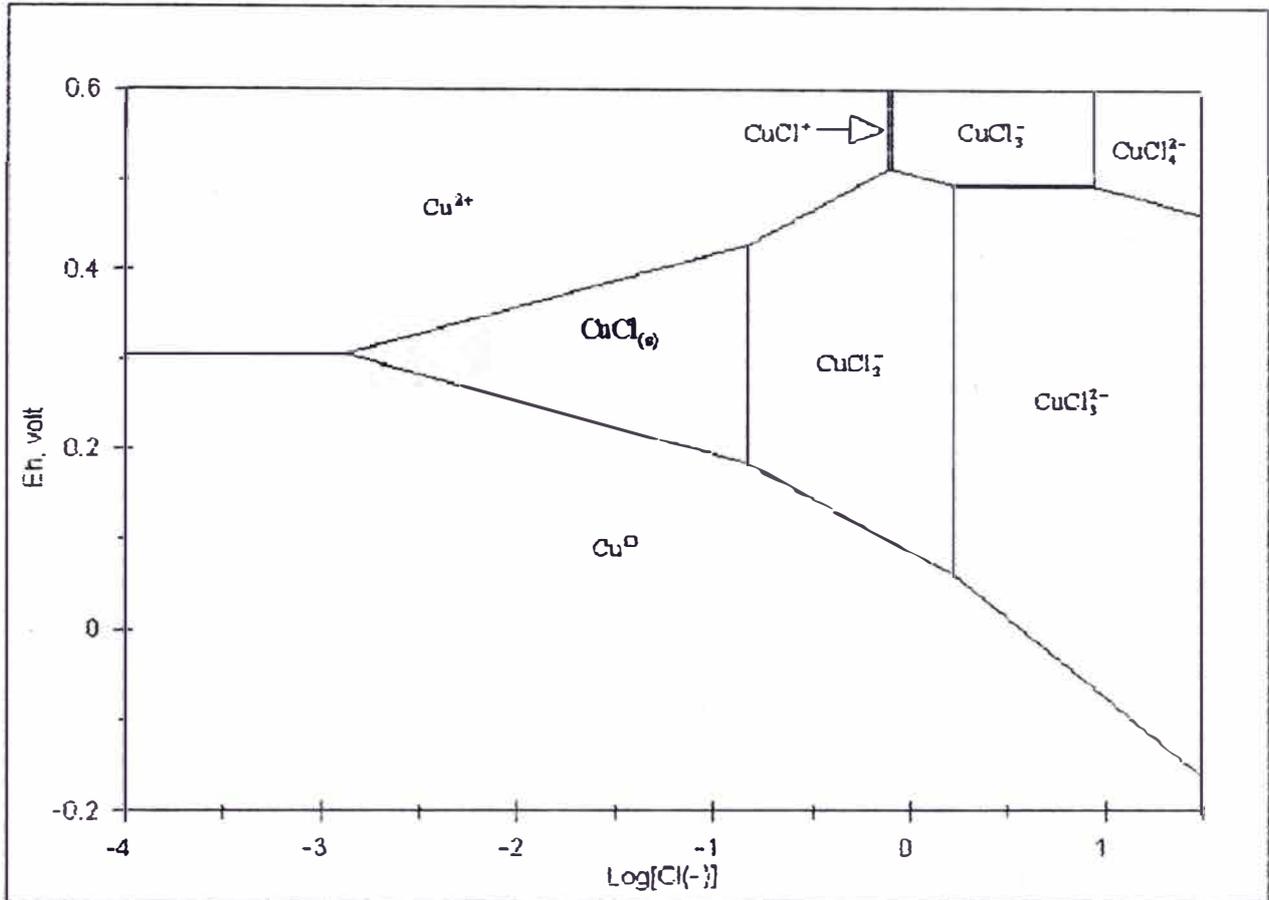


Fig. 3.8. Diagrama de Eh-log[Cl⁻], para cloro-complejos de cobre a T=25°C. Actividades de las especies disueltas de 0.1M.

3.4.2 Diagrama de Eh-log[Cl⁻] para el sistema Cu-Cl-S-H₂O

Dado que en esta investigación se estudia la lixiviación de la digenita (calcosina), es interesante construir un diagrama de Eh-log[Cl⁻] que incluya especies mineralógicas como la calcosina (Cu₂S) y covelina (CuS). En este sistema tenemos que usar balances con especies de azufre las cuales dependen del pH, por lo tanto para independizarnos de esta variable se construyó el diagrama a un pH constante. Un pH=1 se eligió en este caso, ya que como se dijo anteriormente a este pH no existen precipitados de cobre y son despreciables las reacciones de hidrólisis.

Para un pH=1 las especies más estables de azufre son HSO₄⁻ y H₂S. Para actividades de 0.01M estas especies están en equilibrio a un valor de E=0.219 volt al pH indicado. Por lo tanto, las reacciones de reducción que tienen un potencial mayor a 0.219v se balancearon con HSO₄⁻ y las reacciones que tienen un potencial de reducción menor se balancearon con H₂S.

A continuación se muestran las reacciones para este sistema con sus respectivas ecuaciones de equilibrio las cuales fueron calculadas para una concentración de especies de azufre de 0.01M y una concentración de especies cobre de 0.1M. Las ecuaciones 1 a 11 son las mismas que para el sistema Cu-Cl-H₂O, por lo tanto, a continuación se detallan las ecuaciones restantes, las cuales son:

	Reacciones de reducción	Ecuación de Nerst
12	$2\text{Cu}^{2+} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.358$
13	$2\text{CuCl}_{(s)} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.329 - 0.014 \log[\text{Cl}^-]$
14	$2\text{CuCl}_2^- + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 4\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.317 - 0.029 \log[\text{Cl}^-]$
15	$2\text{CuCl}_3^{2-} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + 6\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.32 - 0.044 \log[\text{Cl}^-]$
16	$\text{CuCl}_3^{2-} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{CuS} + 3\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.303 - 0.025 \log[\text{Cl}^-]$
17	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HSO}_4^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 0.28$
18	$2\text{CuS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$	$E = 0.035$
19	$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{S}$	$E = -0.302$

La figura 3.9 muestra el diagrama resultante. Aquí se puede observar que la disolución de la calcosina produce varios cloro-complejos cuprosos en solución los cuales dependen de la concentración del ión Cl^- . Se debe recordar además que estos cálculos son puramente termodinámicos, y puede ser que en la práctica no ocurran.

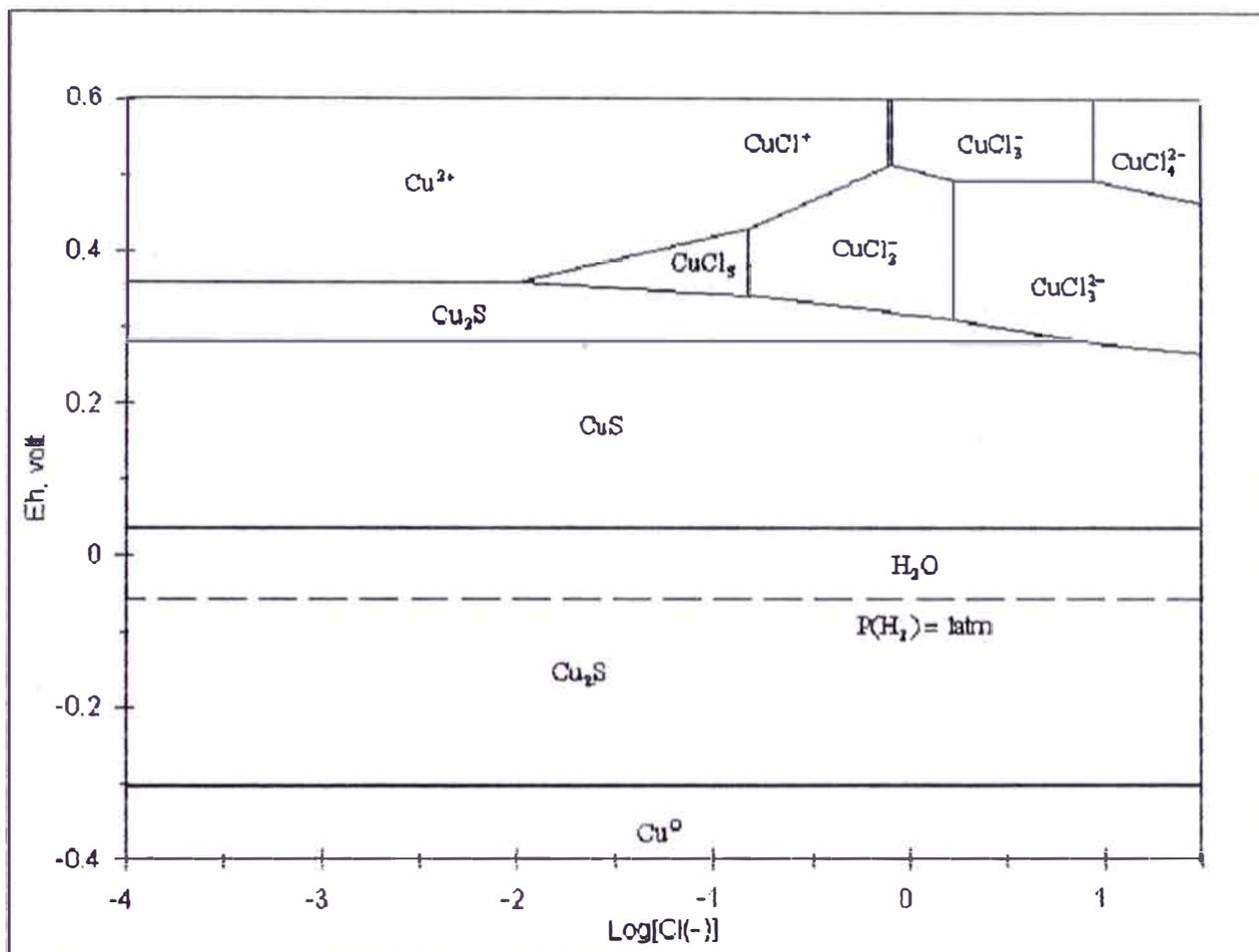


Fig. 3.9. Diagrama de Eh-log[Cl⁻], para el sistema Cu-S-Cl-H₂O a pH=1, T=25°C.

Actividades de las especies de Cu=0.1M, S=0.01M.

IV TRABAJO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales y Reactivos

El estudio experimental fue realizado con un concentrado de digenita de Minera Escondida. La muestra de concentrado fue primeramente deslamada en húmedo, y luego de un cuidadoso secado se procedió a tamizarla para obtener fracciones granulométricas. La mayor parte de los experimentos se efectuó con la fracción -200# +270#, es decir partículas en el rango de 53 a 75 μm .

El análisis químico de dicha fracción granulométrica se muestra en la tabla 4.1. La tabla indica solamente los tres principales constituyentes del concentrado. Este contiene además ganga y pequeñas cantidades de sulfuros de Zn, As, Mo y Sb.

TABLA 4.1 Análisis químico del concentrado (fracción -200# a +270#)

Composición	Análisis (%)
Cu	38.25
S	20.69
Fe	30.38

Además al mineral se le hizo una caracterización mineralógica y conteo modal, el cual fue realizado por el Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA). Dicho estudio contempló el reconocimiento de las especies liberadas así como también las fases mixtas, la cuantificación se realizó sobre 1500 puntos de granos de minerales de las fracciones briqueteadas.

En la tabla 4.2 se muestra la distribución de especies del concentrado con sus respectivos porcentajes en peso y la distribución de los elementos en cada una de las especies. En la tabla 4.3 se muestra los porcentajes de libres y mixtos de las especies mineralógicas.

TABLA 4.2 Composición modal cuantitativa de las especies y composición de dichas 4.2 especies

Especie	peso (%)	%S	%Cu	%Fe	%As	%Zn	%Sb	%Mo
ganga	2.673	----	----	----	----	----	----	----
calcopirita	6.745	2.36	2.33	2.05	----	----	----	----
calcosina	0.057	0.01	0.05	----	----	----	----	----
digenita	40.667	8.9	31.76	----	----	----	----	----
covelina	12.142	4.08	8.06	----	----	----	----	----
tetraedrita	0.125	0.03	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	----
bornita	0.088	0.02	0.06	0.01	----	----	----	----
pirita	37.182	19.85	----	17.33	----	----	----	----
esfalerita	0.041	0.01	----	----	----	0.03	----	----
molibdenita	0.281	0.11	----	----	----	----	----	0.17
total	100	35.39	42.30	19.39	0.01	0.03	0.02	0.17

TABLA 4.3 Grado de liberación de las especies minerales del concentrado

Especie	Libres % peso	Mixtos % peso
ganga	2.649	0.024
calcopirita	4.707	2.039
calcosina	0.057	0.000
digenita	27.212	13.455
covelina	3.280	8.862
tetraedrita	0.052	0.073
bornita	0.000	0.088
pirita	23.631	13.551
esfalerita	0.041	0.000
molibdenita	0.238	0.043
total	61.867	38.133

Se observa que existen discrepancias entre los valores de los porcentajes del Cu, Fe y S del análisis químico y análisis mineralógico especialmente en el Fe, no obstante, consideraremos los valores dados por el análisis químico como los más confiables.

Se debe indicar que la digenita que se encuentra en forma mixta (27.21%) está asociada a la pirita y en menor grado a la covelina, con la pirita se asocia en contacto rodeando a esta última en forma parcial o total, en tanto que con covelina la asociación es del tipo reemplazo. Esto se muestra en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

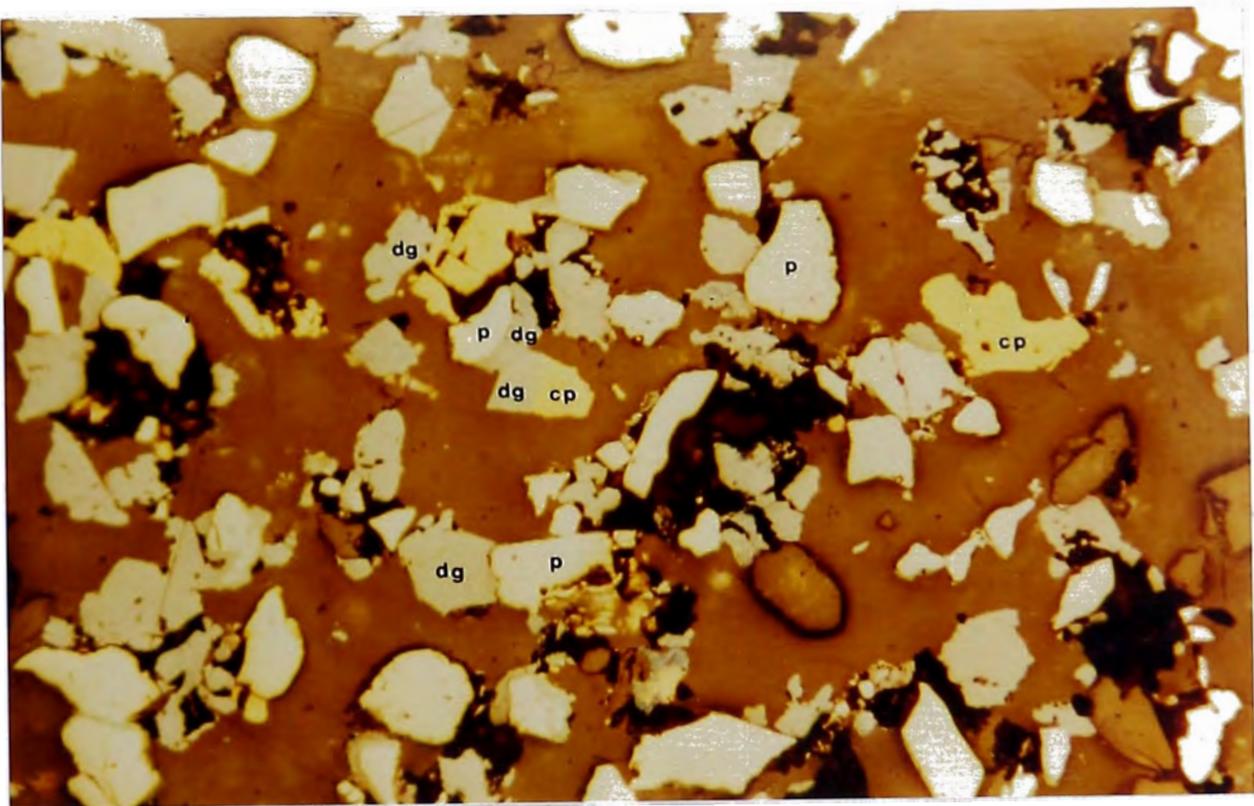


Fig. 4.1. Aspecto general de la briqueta. Se aprecian mixtos del tipo digenita (dg) - calcopirita (cp) y piritita (p) - digenita (dg). Aumento 125X.

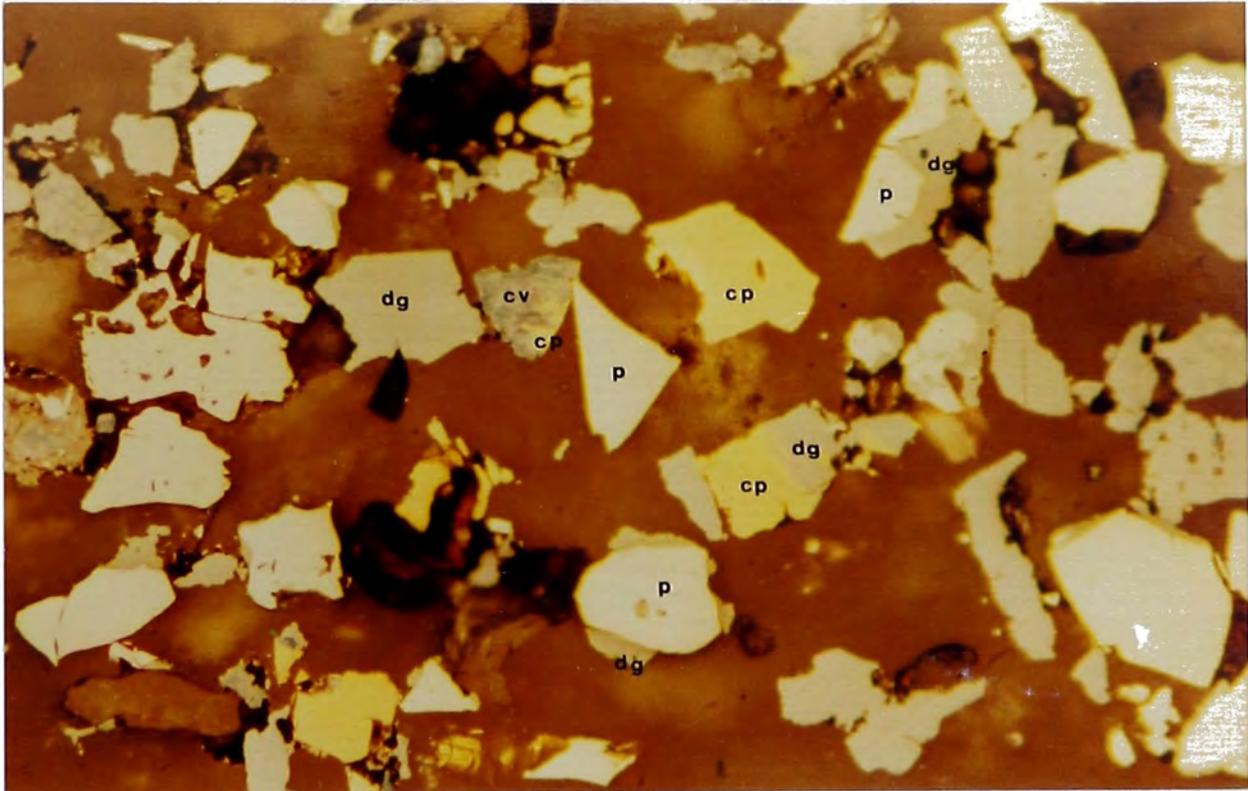


Fig 4.2. Se observan los mixtos principales en la muestra: pirita (p) - digenita (dg) - calcopirita (cp) - covelina (cv). Además se distinguen granos mayoritariamente de digenita (dg) y en forma subordinada pirita (p). Aumento 250X.

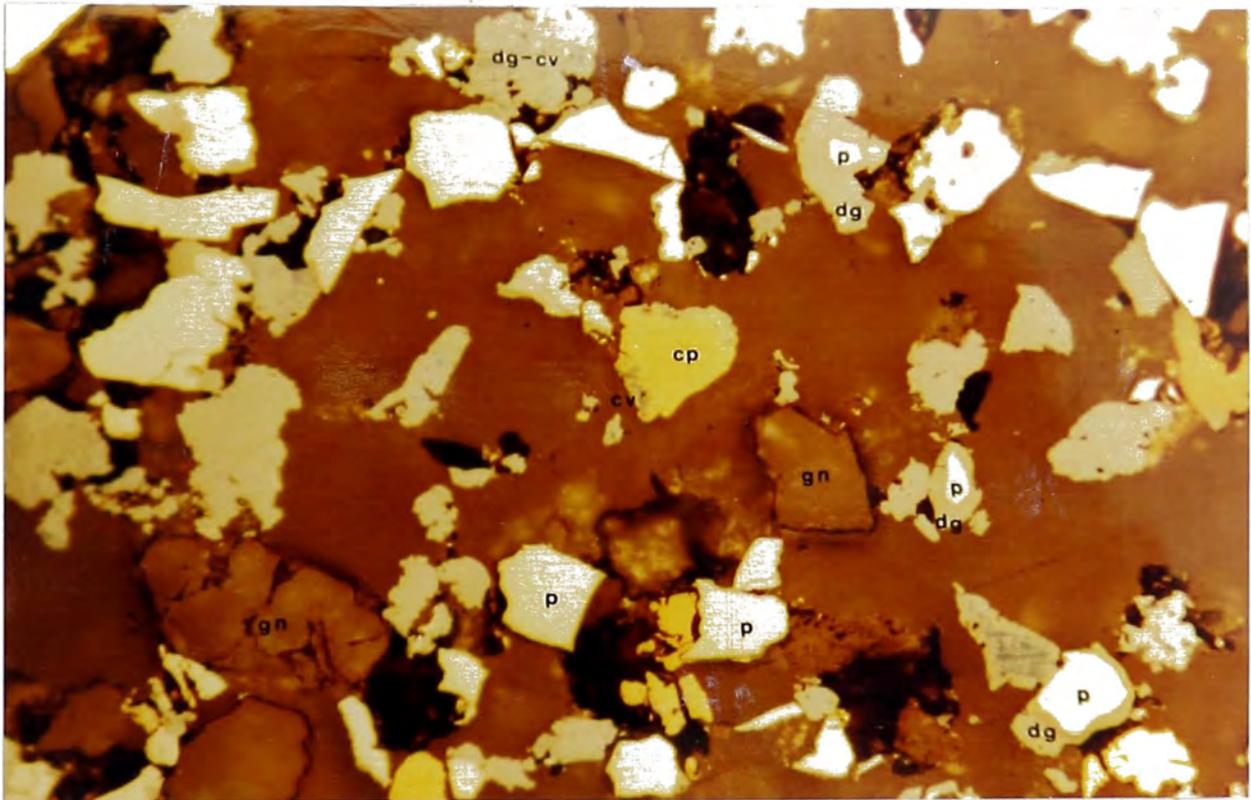
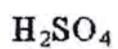


Fig. 4.3. Se aprecian mixtos calcopirita (cp) - covelina (cv); pirita (p) - digenita (dg) y digenita (dg) - covelina (cv). Como granos liberados se distinguen digenita (dg), pirita (p), calcopirita (cp) y ganga (gn). Aumento 250X.

Para realizar las experiencias se utilizó agua destilada para preparar las soluciones y se utilizaron los siguientes reactivos químicos pro-análisis (Merck), además de gases:



4.2 Equipo Experimental

En el presente trabajo se utilizaron 2 tipos de equipos, uno para la lixiviación del concentrado y el otro para determinar el Cu(II) presente en las soluciones de lixiviación por reducción con cobre metálico.

4.2.1 Equipo de lixiviación

Los materiales utilizados en estas pruebas fueron las siguientes:

Reactor de vidrio de 2 lt. de capacidad total.

Manto calefactor

Agitador

Eje agitador

Hélice de teflón

Condensador

Frita de vidrio

Pipeta para muestrear de 10cc (figura 4.5a)

Termómetro

Tanque de O₂ y N₂

Bomba de vacío

Embudo para filtrar

Papel de filtro

En la figura 4.4 se esquematiza el equipo usado en esta etapa de lixiviación y el equipo usado para el filtrado del residuo sólido

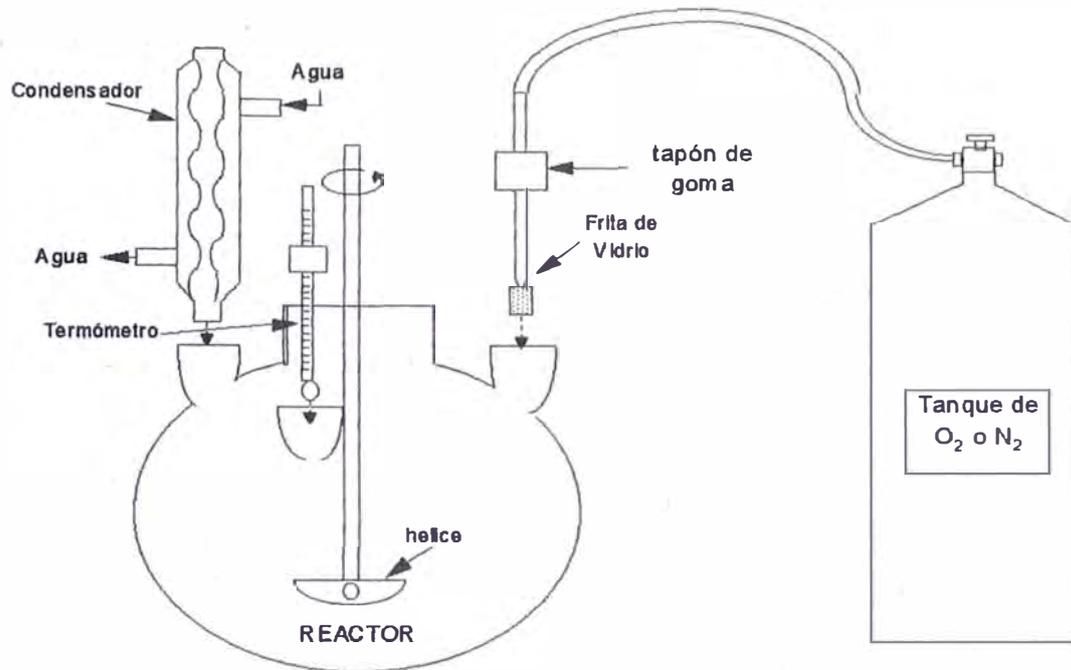
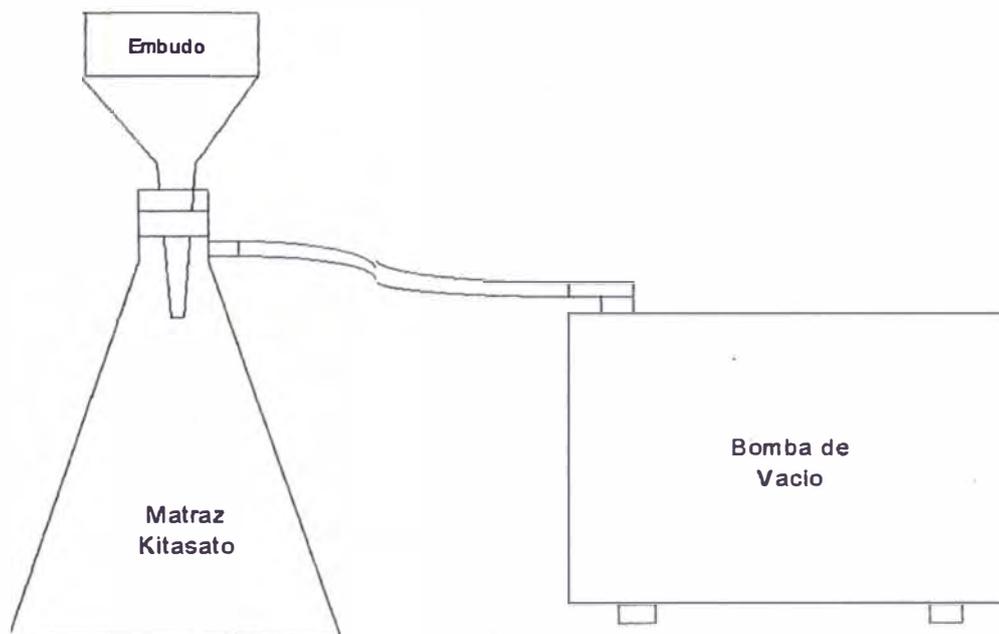
EQUIPO DE LIXIVIACIONEQUIPO DE FILTRADO

Fig. 4.4. Equipo de lixiviación y filtrado

4.2.2 Equipo para la reducción Cu(II) con cobre metálico

Los materiales utilizados en estas pruebas fueron los siguientes:

Reactor de vidrio de 250 cc

Pipeta para muestrear 100 cc

Plancha agitadora

Imán agitador

Condensador

Termómetro

Varilla sujetadora de lámina de Cu metálico

Tanque de N₂

En la figura 4.5a se muestra la pipeta de 10cc la cual sirve para muestrear en el reactor de lixiviación cuando se trabaja en forma continua en el estudio cinético. Se observa que en la boca de la pipeta va unida una frita de vidrio para evitar el arrastre de partículas sólidas en la muestra, la figura 4.5b muestra la pipeta de 100cc la cual sirve para muestrear para el análisis de reducción de Cu(II), esta pipeta también tiene una frita de vidrio. En la figura 4.6 se muestra el equipo para realizar la reducción del Cu(II) con cobre metálico.

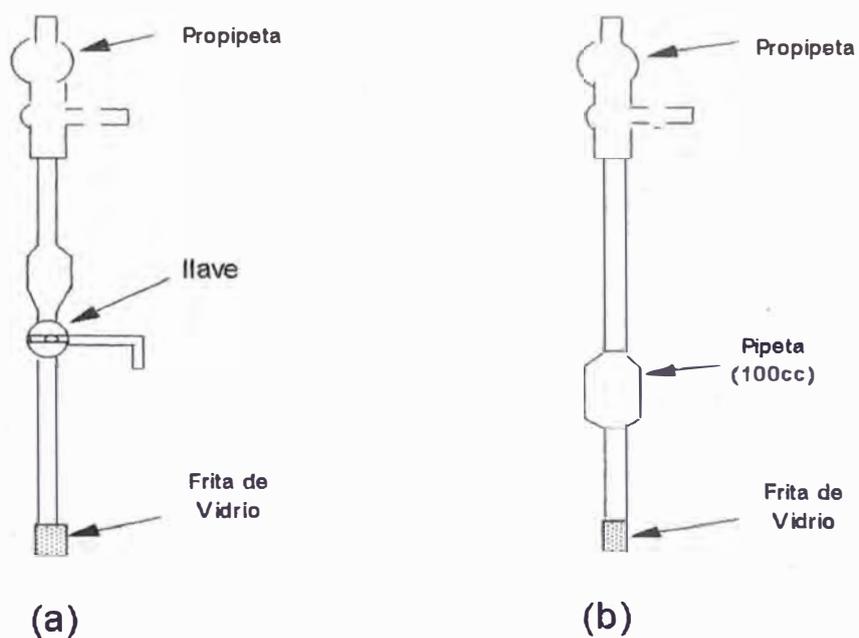


Fig. 4.5. a) Pipeta para muestrear de 10cc b) Pipeta acondicionada para muestrear de 100cc

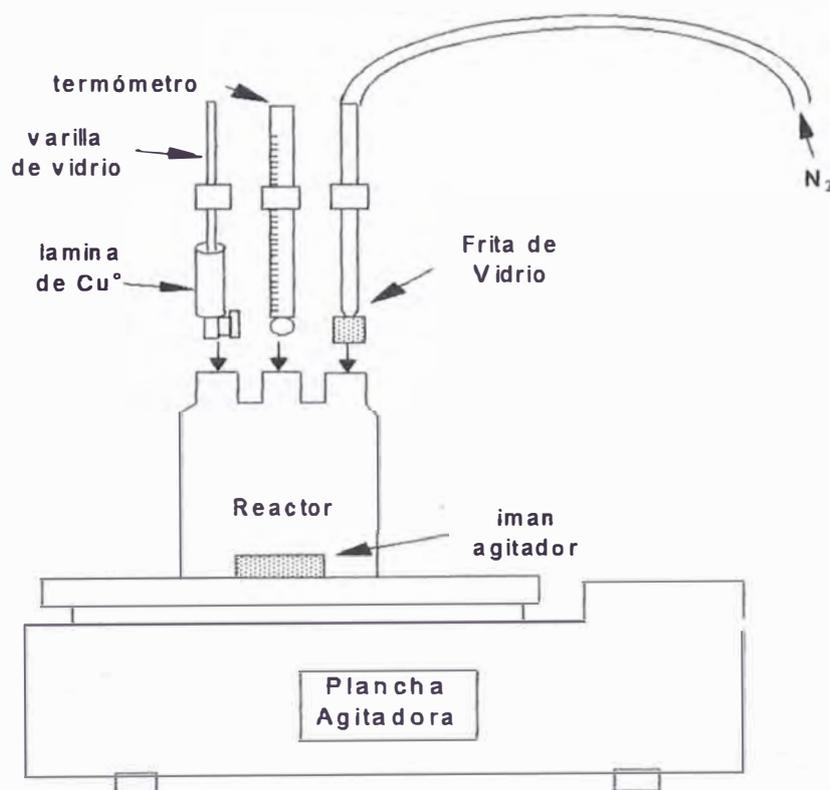


Fig. 4.6. Equipo para realizar la reducción de Cu(II).

4.3 Procedimiento

En el presente trabajo se realizaron cuatro tipos de experiencias. Las primeras fueron pruebas de lixiviación del concentrado para observar el efecto de variables (velocidad de agitación, flujo de O_2 , tiempo de lixiviación, concentración de HCl, etc.). Las segundas fueron pruebas para estudiar la cinética de la lixiviación. El tercer tipo de pruebas tuvieron como objetivo determinar las cantidades de Cu(I) y Cu(II) en solución en función del tiempo y las cuartas determinar la cinética de oxidación del Cu(I) desde soluciones sintéticas.

4.3.1 Pruebas para determinar el efecto de variables

Estas pruebas de lixiviación se realizaron en forma batch con un volumen de solución de 1 lt y 20gr de concentrado. La solución de lixiviación se agregaba al reactor y se procedía a pasar un determinado flujo de gas, ya sea de O_2 ó N_2 según el tipo de experiencia, y a elevar la temperatura hasta el valor deseado. Una vez que se había alcanzado la temperatura requerida se procedía a agregar el concentrado y a controlar el tiempo que duraba la prueba.

Una vez transcurrido el tiempo de lixiviación prefijado para la prueba se procedía a filtrar la pulpa en caliente y a lavar el residuo sólido repetidas veces con agua destilada. El residuo sólido lavado era secado en un horno a $80^{\circ}C$ durante un día y una vez seco se pesaba. Posteriormente este residuo sólido era enviado análisis químico, por cobre mediante voltametría redox.

4.3.2 Pruebas para determinar la cinética de lixiviación

Estas pruebas de lixiviación se realizaron en forma continua y en el mismo equipo utilizado para determinar el efecto de variables, usando 1.5 litros de solución y 2 gramos de concentrado. La forma de operar era igual al estudio de determinación del efecto variables, con la diferencia que a determinados tiempos se muestreaban 10cc de solución con la pipeta de muestreo que se muestra en la figura 4.5a. Estas muestras de solución eran recibidas en frascos herméticos y eran enviadas a análisis químico por cobre mediante espectroscopía de absorción atómica.

Debe indicarse además que la frita de vidrio de la llave de paso del muestreador debía ser lo más fina posible, esto para evitar que algo de sólido pasara a través de sus poros.

4.3.3 Determinación de las cantidades de Cu(I) y Cu(II) en la solución de lixiviación

En estas pruebas se determinaron las cantidades de Cu(I) y Cu(II) en la solución en función del tiempo de lixiviación. El análisis era necesario realizarlo in-situ para evitar la oxidación del Cu(I) a Cu(II) por el oxígeno ambiental.

Para encontrar la cantidad de Cu(II) en la solución de lixiviación se utilizó el método anteriormente usado por McDonald y Langer²¹. El método se basa en la siguiente reacción:



la que a altas concentraciones de cloruro procede completamente hacia la derecha. Esto también se puede observar en el diagrama de Eh-log[Cl⁻] de la figura 3.8.

El procedimiento de estas pruebas era igual a las pruebas de determinación del efecto de variables, pero una vez que se alcanzaba el tiempo de lixiviación prefijado se apagaba el equipo de lixiviación y se procedía a muestrear 100cc de solución con la pipeta de muestreo (figura 4.5b). Este volumen de solución se agregaba a un reactor de reducción de Cu(II) de 250cc, y el residuo sólido del reactor de lixiviación era filtrado, lavado y secado para análisis de cobre total. Se debe indicar que antes de agregar los 100cc de solución de lixiviación al reactor de reducción de Cu(II), éste tenía una solución de agua destilada (≈70cc) con algo de NaCl disuelto (aproximadamente 10gr de NaCl), además esta solución se encontraba hirviendo y con un flujo de N₂.

Una vez que se agregaban los 100cc de solución al equipo de reducción de Cu(II) se procedía a elevar la temperatura a ≈ 100°C. Una vez que se alcanzaba esta temperatura se introducía una varilla de vidrio con una lámina de cobre metálico previamente pesada para determinar la reducción del Cu(II) mediante la reacción (4.1). Durante todo el proceso se mantenía el flujo de N₂ en el reactor para impedir la reoxidación del Cu(I). La reducción del Cu(II) finalizaba cuando la solución se tornaba incolora y cristalina lo cual indicaba que todo el cobre en solución se encontraba al estado cuproso. El tiempo necesario para que ocurriera la reducción total de Cu(II), dependía de la cantidad de Cu(II) en solución y éste a su vez dependía del tiempo de lixiviación del concentrado. Para las condiciones usadas en

la presente investigación 2 horas eran suficientes para completar el proceso, pero para asegurar la reducción total del Cu(II) se le daba $\frac{1}{2}$ hora más de tiempo. Una vez terminada la reducción se retiraba y pesaba la lámina de Cu metálico. La diferencia entre el peso inicial y final de la lámina de Cu metálico correspondía a la cantidad de Cu(II) en los 100cc muestreados en la solución de lixiviación luego para hallar la cantidad total de Cu(II) en la solución inicial de lixiviación se le multiplicaba por 10. La cantidad de Cu(I) se hallaba por diferencia entre la cantidad cobre total y Cu(II) en la solución de lixiviación.

Este tipo de prueba no sirve cuando se va a reducir cantidades pequeñas de Cu(II), ya que el error sería demasiado grande. Sin embargo, para las cantidades de Cu(II) que se tienen en la solución de lixiviación del presente trabajo este método dio buenos resultados tal como se verá en el capítulo V.

4.3.4 Cinética de oxidación del Cu(I) desde soluciones sintéticas

Este tipo de pruebas sirve para compararlos con la oxidación del Cu(I) desde las pruebas de lixiviación. La solución sintética usada aquí fue de 2.4M de NaCl, 0.6M de HCl, el modo de operar era igual que el realizado en la lixiviación pero con la diferencia que al llegar a la temperatura deseada se agregaba 0.1M CuCl (y no mineral). Luego de alcanzar el tiempo deseado de muestreaba 100 cc de solución y se procedía a determinar las cantidades de Cu(I) y Cu(II) presentes por el mismo método descrito en el punto anterior. Debe tenerse en cuenta que en este caso la cantidad de cobre total en solución permanecía constante en todo momento.

Debe indicarse que se realizó además una prueba para determinar si el reactivo de CuCl contenía algo de cobre al estado cúprico. Con este objetivo se pesaron 0.02 moles de CuCl y se agregaron al equipo de reducción de Cu(II), el cual contenía 200cc de solución con una concentración de 2.4M de NaCl y 0.6M de HCl y estaba a 100°C con un flujo de N₂. Una vez que se agregó el CuCl al reactor la solución se puso de color verde pálido lo cual indicaba presencia de Cu(II). La cantidad de Cu(II) presente se determinó de nuevo por reducción con Cu metálico. El resultado mostró que existían 0.1078 gramos de cobre cúprico, es decir, si consideramos que en 0.02 moles existen 1.27 gr cobre ($0.02 \times 63.5 = 1.27$) tendremos un 8.48% ($0.1078 \times 100 / 1.27$) del cobre total al estado cúprico en el reactivo CuCl.

4.3.5 Análisis adicionales

En la presente investigación se realizaron dos tipos de análisis adicionales, las cuales fueron:

Análisis de la cantidad de azufre elemental, en las partículas de mineral lixiviadas. Para esto se utilizó un equipo Soxhlet en el cual se utilizó CS₂ como diluyente de S°. Este tipo de pruebas duraron aproximadamente 2 horas y fueron realizadas a $\approx 80^\circ\text{C}$.

Análisis de la cantidad de azufre total en muestras sólidas mediante un equipo Leco.

V RESULTADOS

Para los efectos de realizar un análisis de los resultados, se presentan y se discuten las experiencias realizadas en el presente trabajo. Posteriormente se analizan los mecanismos de reacción involucrados, y se determinan las energías de activación de las dos etapas que rigen la lixiviación de la digenita.

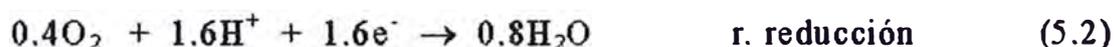
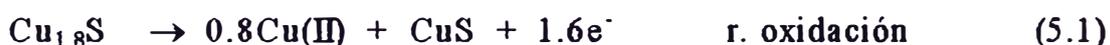
Los resultados se muestran en forma gráfica y las correspondientes tablas se muestran en el anexo 3.

5.1 Química de la lixiviación de la $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ en el medio $\text{CuCl}_2\text{-HCl-NaCl-O}_2$

Como se sabe los agentes oxidantes de la digenita son el Cu(II) y/o O_2 . Enseguida se plantearán las reacciones que ocurrirían en el sistema cuando estos oxidantes actúan sobre la partícula, más adelante en la sección 5.6, se analizará cual de ellos interactúa directamente sobre la partícula en ambas etapas.

5.1.1 El O₂ es el agente oxidante de la digenita.- En este caso las siguientes son las reacciones que se producirían en ambas etapas:

Primera etapa.- Aquí se debe indicar que el O₂ tiene un potencial suficiente como para oxidar directamente al cobre de la digenita al estado cúprico, luego las semireacciones de oxidación y reducción son las siguientes:



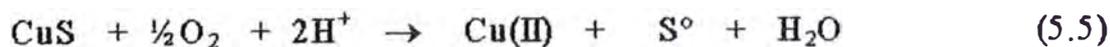
luego la reacción completa sería:



Segunda etapa.- En esta etapa el O₂ oxidaría a la CuS según las siguientes semireacciones de oxidación y reducción:

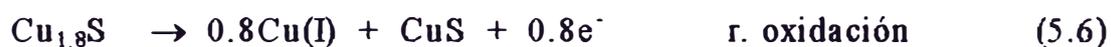


luego la reacción completa sería.



5.1.2 El Cu(II) es el agente oxidante de la digenita. - En este caso las siguientes son las reacciones que se producirían en ambas etapas:

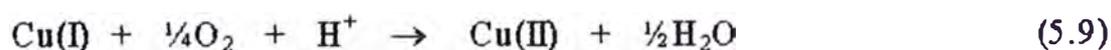
Primera etapa. - En este caso el Cu(II) oxidaría a la $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ según las siguientes semireacciones de oxidación y reducción:



luego la reacción completa sería:



El Cu(I) producido es posteriormente oxidado por el O_2 según la siguiente reacción:

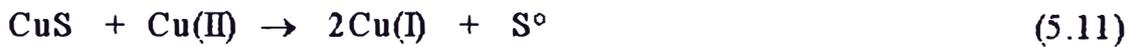


Notemos que sumando las reacciones (5.8) y (5.9) se obtiene la reacción (5.3).

Segunda etapa.- En esta etapa el Cu(II) oxidaría a la CuS según las siguientes reacciones de oxidación y reducción:



luego la reacción completa sería.



luego este Cu(I) producido es oxidado por el O₂ según la reacción (5.9), dando la ecuación (5.5) como reacción global.

5.2 Efecto de Variables

Los efectos que se estudiaron fueron la velocidad de agitación, tiempo de lixiviación, velocidad de flujo de O₂, y concentraciones de CuCl₂, H₂SO₄, HCl y NaCl. En las pruebas de lixiviación del concentrado de digenita se usó un tamaño de partícula comprendida entre las mallas -200 +270, lo cual da un tamaño promedio de partícula de 63 μm.

5.2.1 Efecto de la velocidad de agitación

Se realizaron varias experiencias para determinar el efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución del concentrado. Como se observa de la figura 5.1 sobre 400 RPM la velocidad de agitación no tenía influencia sobre la cantidad de cobre disuelto. Esto no implica que sobre este valor la velocidad de la reacción no pueda estar gobernada por difusión del agente oxidante a través de un film que rodea la partícula debido a que esta variable únicamente disminuye a un mínimo el espesor del film del fluido adyacente a la partícula. Consecuentemente, una velocidad de agitación de 465 RPM fue usada en los experimentos posteriores para asegurar una independencia de esta variable.

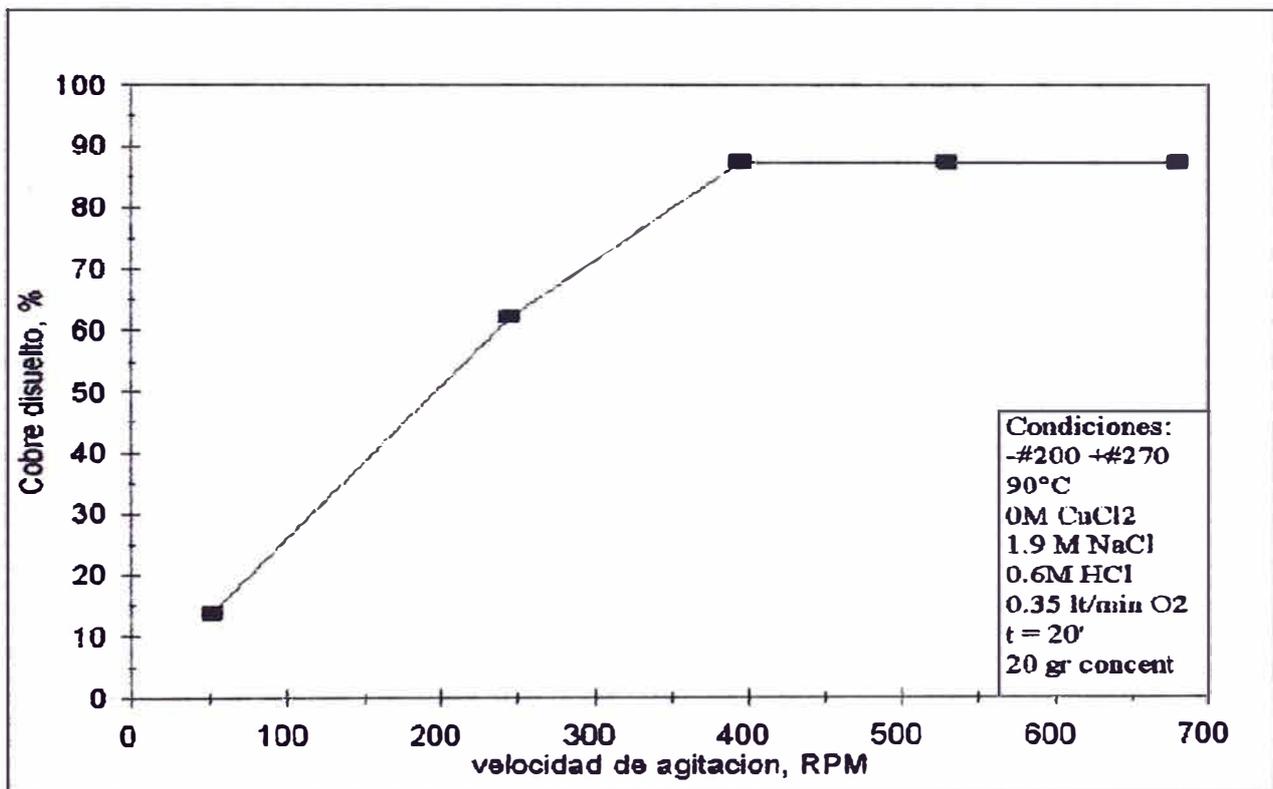


Fig. 5.1. Efecto de la velocidad de agitación sobre la disolución de cobre.

5.2.2 Efecto del flujo de O₂

Como se ve de la figura 5.2 el efecto del flujo de O₂ esparcido en la solución, tenía una influencia significativa a flujos menores de 0.25 lt/min. A flujos de O₂ mayores de 0.25 lt/min el O₂ no tenía influencia sobre la cantidad de cobre disuelto, indicando que la transferencia de O₂ desde la fase gaseosa a la fase líquida no es el limitante de la velocidad de disolución de cobre para flujos mayores al indicado. Por lo tanto, para independizarnos de esta variable se trabajó en las experiencias con un flujo de O₂ de 0.35 lt/min.

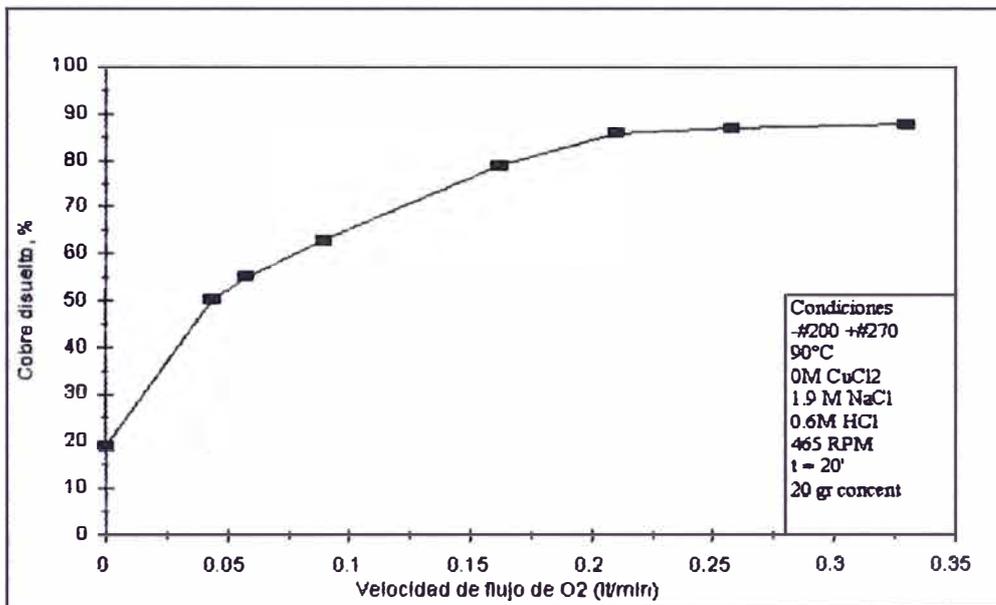


Fig. 5.2. Efecto del flujo de O₂ sobre la disolución del cobre.

5.2.3 Efecto del tiempo de lixiviación

El efecto del tiempo sobre la disolución del cobre es ilustrado en la figura 5.3. En ella se puede observar que la lixiviación es muy rápida y que se alcanzan disoluciones de cobre superiores al 95% en unos 30 minutos de reacción a 90°C. El análisis químico de las soluciones de lixiviación mostró sólo trazas de Fe, esto indica que ni la pirita ni la calcopirita se disuelven en las condiciones experimentales en que se trabajó. Debe indicarse que de acuerdo con la literatura la pirita permanece esencialmente inatacada inclusive en condiciones oxidantes mucho más fuertes²³. Debido a la inatacabilidad de la calcopirita no se alcanzaron recuperaciones cercanas al 100%. Con respecto al ión sulfato éste también fue detectado sólo en trazas, lo cual indica una conversión casi completa del azufre del sulfuro al estado elemental tal como se verá en la sección 5.3.

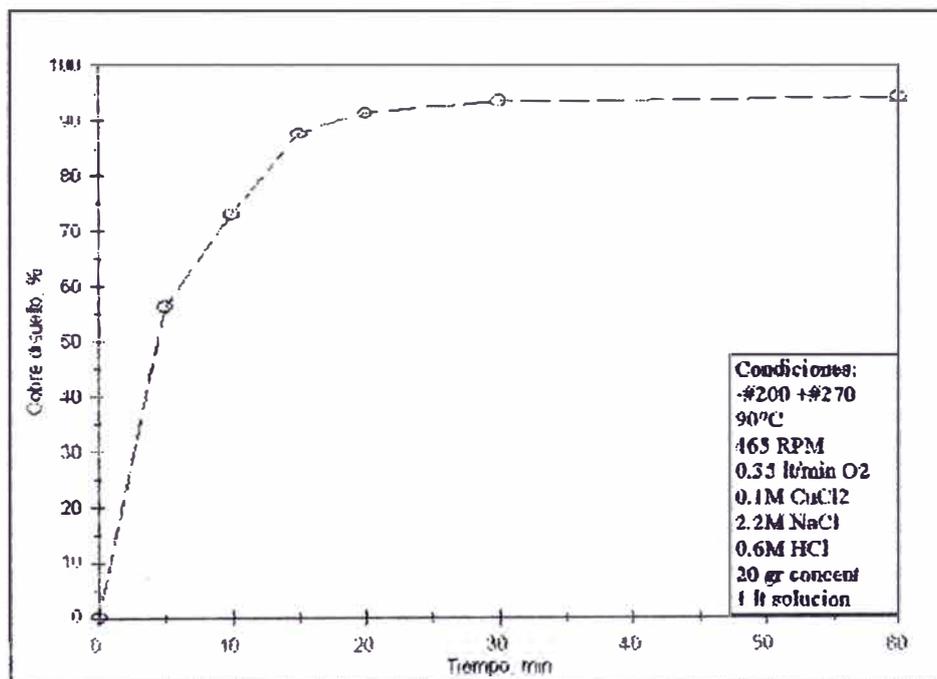


Fig. 5.3. Efecto del tiempo sobre la disolución del cobre.

5.2.4 Efecto de la concentración de HCl

En la figura 5.4 se muestran los resultados de pruebas de lixiviación realizadas a concentraciones de HCl de 0.6 y 1.2M pero a una concentración total de Cl⁻ fija de 1.5M. Como se observa, no existe una diferencia significativa entre ambas curvas. En la figura 5.5 se muestran los resultados de pruebas adicionales realizadas a concentraciones totales de Cl⁻ a 1.5, 2.5 y 3.4M y a diferentes concentraciones de HCl, aquí se puede observar de nuevo que la concentración de HCl no tiene mayor efecto en la lixiviación. La única condición que debe cumplir el HCl es que se encuentre en una cantidad suficiente, para evitar que el pH se incremente conforme transcurre la reacción y precipite oxiclورو de cobre según la siguiente reacción:



lo cual ocurre aproximadamente a un pH=3.4. Para alcanzar dicho valor de pH, el O₂ en el sistema puede estar actuando como oxidante en cualquiera de las reacciones (5.3), (5.5) y (5.9).

En la presente investigación la precipitación de oxiclورو de cobre se observó cuando se lixivió con una solución de 4M NaCl, 0.1M CuCl₂ y 0.2M de HCl. Se puede afirmar que el único aporte del HCl es aumentar la concentración de Cl⁻ en la solución lo cual acelera la reacción, pero su aporte como H⁺ no tiene mayor trascendencia.

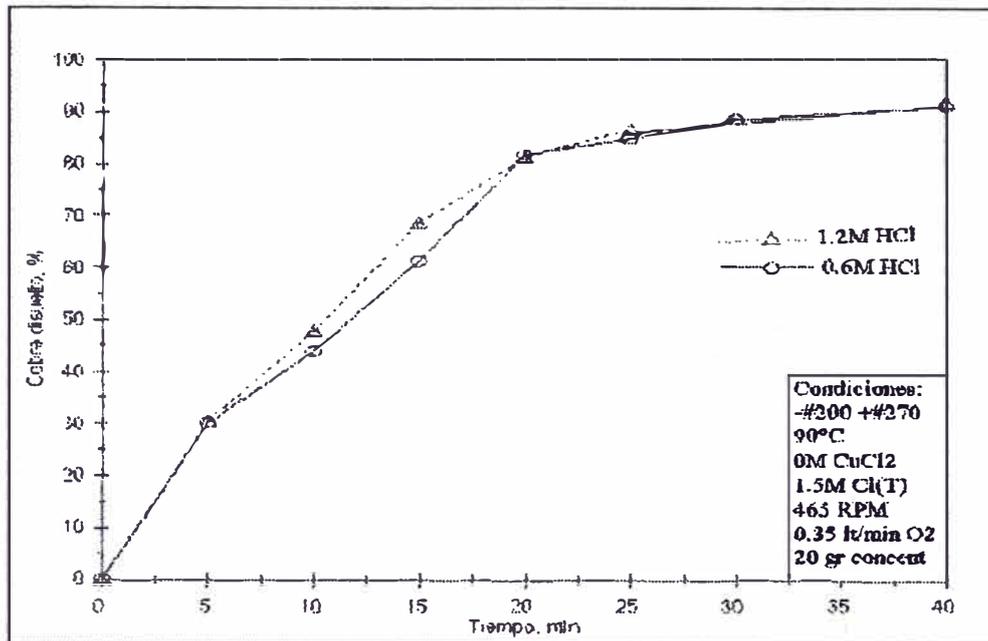


Fig. 5.4. Efecto de la concentración de HCl, concentración total de 1.5M Cl⁻.

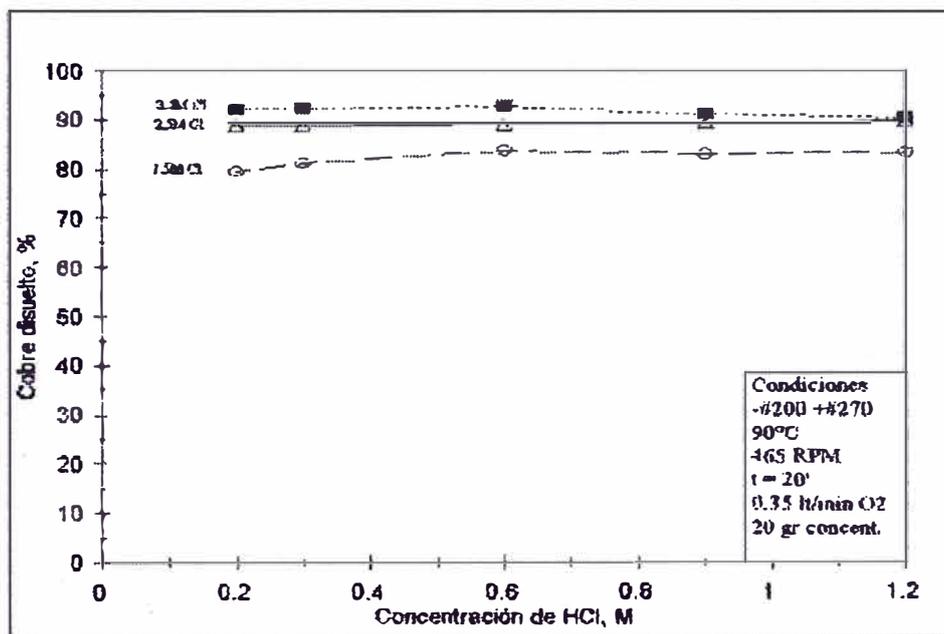
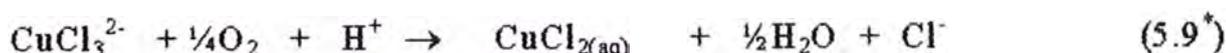
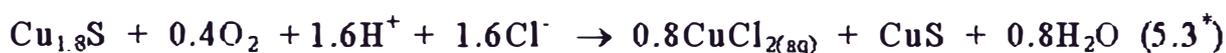


Fig. 5.5. Efecto de la concentración de HCl, a 20 min y diferentes concentraciones de Cl⁻.

5.2.5 Efecto de la concentración de Cl^-

El efecto de la variación de la concentración de iones Cl^- sobre la velocidad de lixiviación también fue investigada. Debe indicarse que la cantidad de Cl^- en la solución proviene del HCl , NaCl y CuCl_2 agregados a la solución. En la figura 5.6 se ve claramente que un aumento en la concentración de iones cloruro produce un incremento en cinética de la disolución de cobre. Este aumento se debe a que los iones Cl^- forman complejos cuprosos y cúpricos estables, los cuales pueden actuar según las reacciones (5.3), (5.5), (5.8), (5.9) y (5.11).

Si tomamos en cuenta las figuras 3.3 y 3.6 vemos que a 100°C y altas concentraciones de Cl^- , las especies cuprosa y cúprica más estables son CuCl_3^{2-} y $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$ respectivamente, luego las reacciones (5.3), (5.5), (5.8), (5.9) y (5.11), se escribirían del siguiente modo:



Como se ve de estas últimas cinco ecuaciones, cuatro tienen al ión Cl^- a la izquierda de la reacción (la excepción es la reacción (5.9^{*})), lo que explicaría en parte que un aumento en la concentración de Cl^- haga proceder a las reacciones con mayor facilidad, aunque debe indicarse que esta explicación viene de un análisis termodinámico ya que las especies estables fueron obtenidas del desarrollo de las secciones 3.3.3 y 3.3.4. En la figura 5.7 se muestran los resultados de pruebas adicionales realizadas a diferentes concentraciones totales de Cl^- , se observa que a concentraciones mayores de 4.5M de Cl^- éste no tiene mayor influencia en la lixiviación. Además, se debe indicar que la solubilidad del O_2 disminuye en la solución conforme aumentan las concentraciones de las sales²⁴ y tal vez esta disminución esté ocurriendo en nuestro sistema.

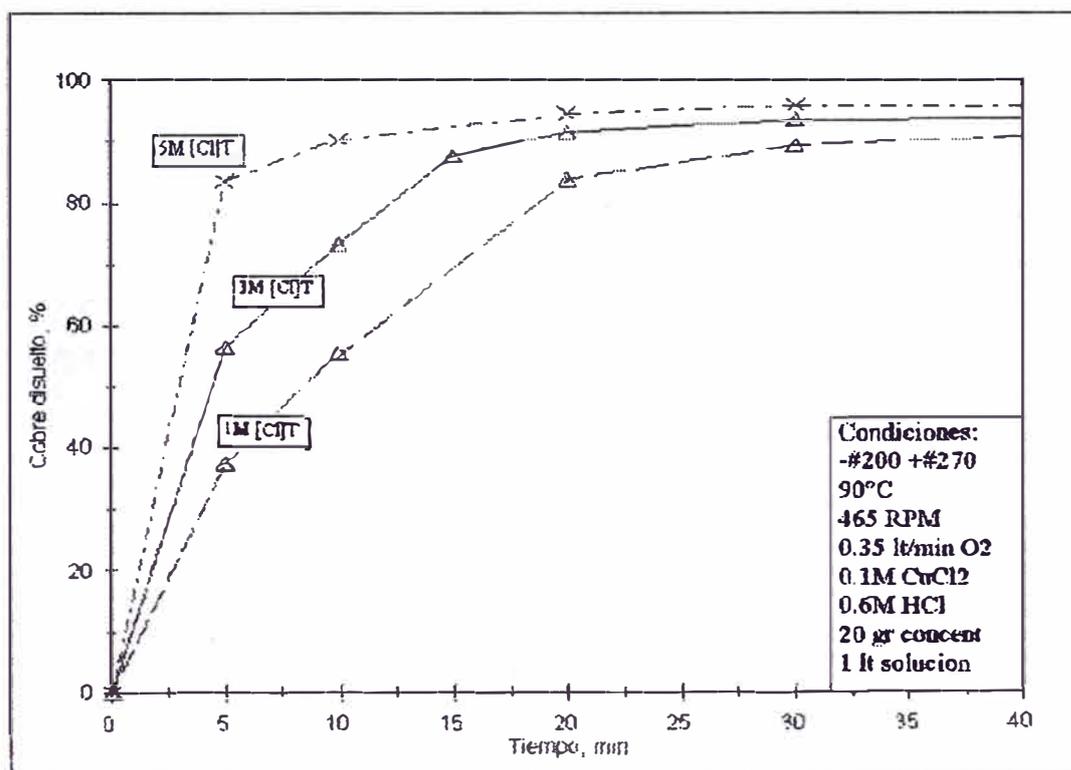


Fig. 5.6. Efecto del tiempo sobre la disolución del cobre a diferentes concentraciones totales de cloruro.

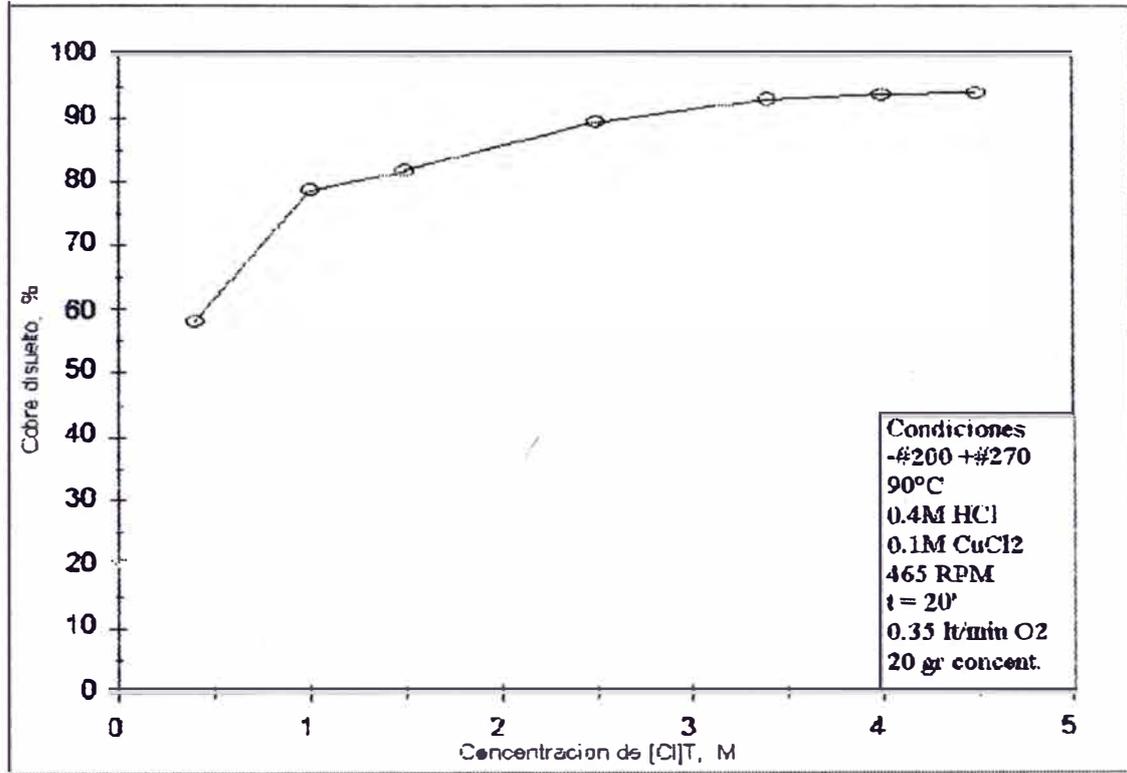


Fig. 5.7. Efecto de la concentración total de cloruro en la lixiviación a un tiempo constante de 20min.

5.2.6 Efecto de la concentración del ácido sulfúrico

La figura 5.8 muestra el efecto del H_2SO_4 sobre la lixiviación. En las dos curvas mostradas se mantienen las mismas cantidades totales de Cl^- (1.5M) y de ácido (0.6M H^+). Se observa claramente que la lixiviación con H_2SO_4 es igual que con HCl hasta aproximadamente un 32% de la disolución de cobre, valor que corresponde a la primera etapa de la lixiviación (sección 5.4), lo cual indicaría que en esta etapa el H_2SO_4 no tiene influencia en la velocidad de la reacción. Luego de esta primera etapa la recuperación de cobre con H_2SO_4 disminuye ligeramente en comparación con HCl , esto podría explicarse admitiendo que con H_2SO_4 se aumenta la fuerza iónica de la solución con respecto al HCl y esto ocasionaría una disminución en la solubilidad de saturación del O_2^{24} . Aquí también se observa que es la cantidad total del Cl^- en la solución y no la cantidad de ácido (H^+) la que influye en la lixiviación.

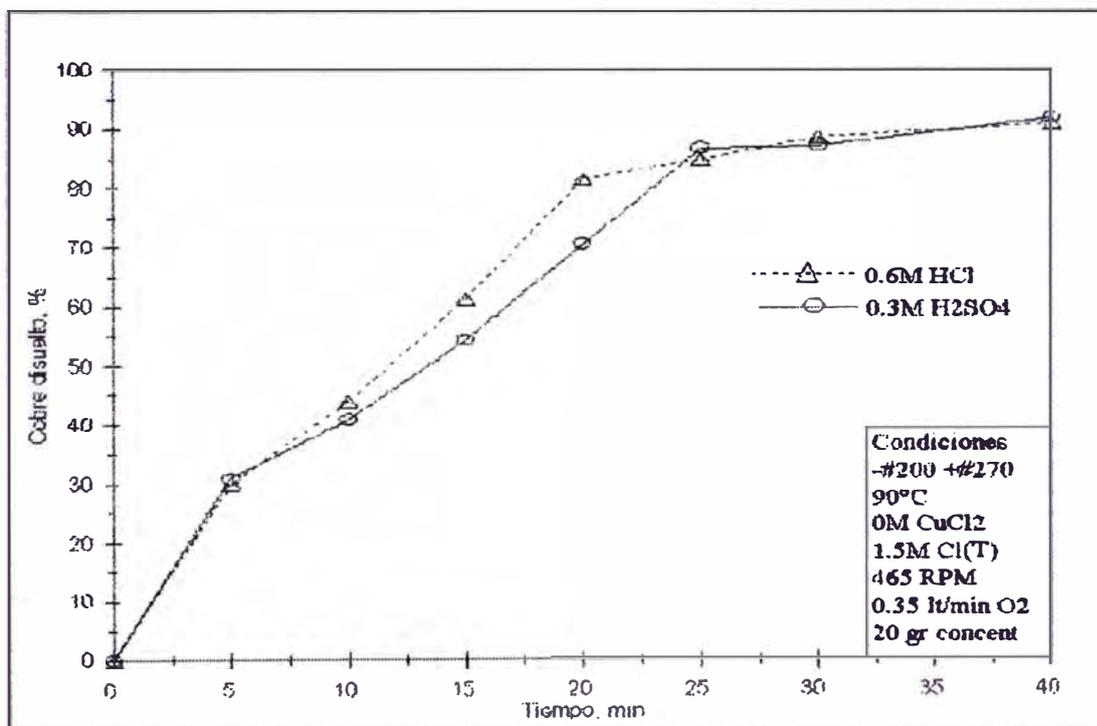


Fig. 5.8. El efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la lixiviación

5.2.7 Efecto de la temperatura

Un incremento de la temperatura favorece la lixiviación del concentrado hasta alrededor 93°C cuando se trabaja en medio O_2 . Sin embargo un posterior incremento de la temperatura, resulta en una disminución de la disolución de cobre como se puede ver en la figura 5.9. Esto es debido a la disminución de la solubilidad del O_2 en la solución conforme aumenta la temperatura²⁴. Además se puede observar que cuando se usa únicamente al CuCl_2 como agente oxidante (en ambiente de N_2), el incremento de la temperatura aumenta la disolución de cobre (las dos curvas fueron hechas a una concentración total de iones Cl^- de 3M).

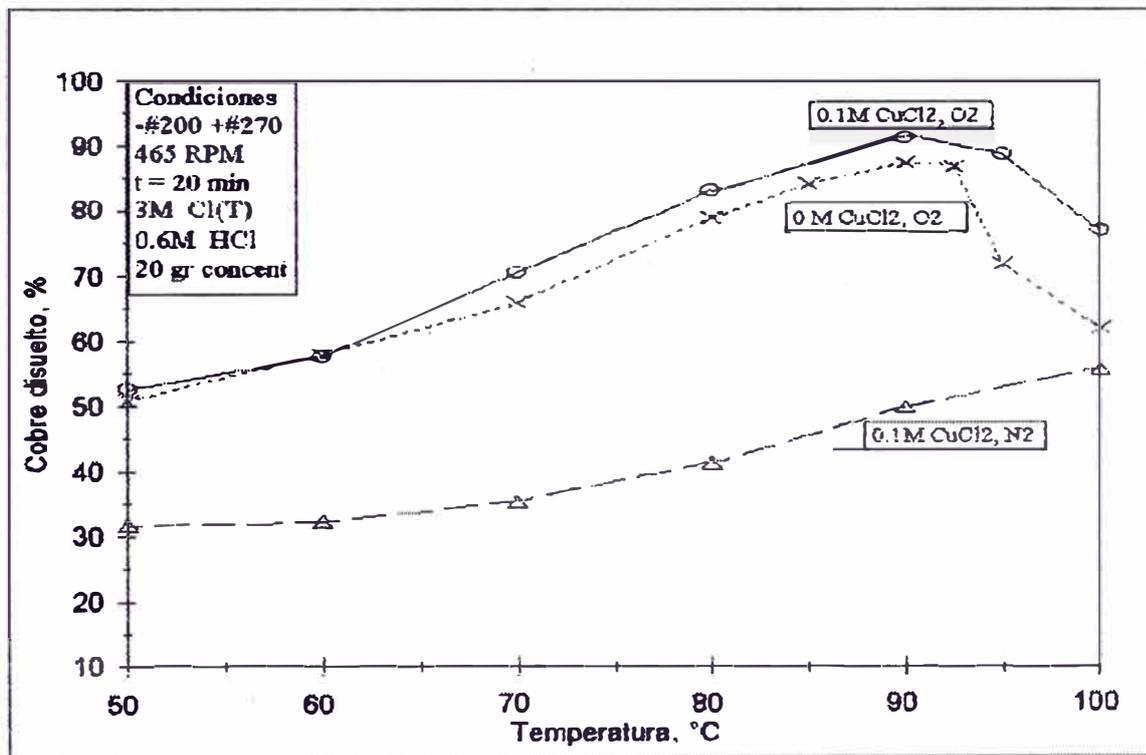


Fig. 5.9. Efecto de la temperatura sobre la disolución de cobre, en la presencia de O_2 y N_2 .

5.2.8 Efecto de la concentración de iones cúpricos

Para observar el comportamiento del CuCl_2 se realizaron pruebas con y sin presencia de O_2 (en medio N_2). Estos resultados se muestran en la figura 5.10. Cuando se utilizó únicamente al CuCl_2 como agente oxidante (en medio N_2), se vio claramente que la cantidad de cobre disuelto del concentrado llega a un límite y este límite aumentó conforme aumentaba la cantidad inicial de Cu(II) en el sistema. Esto debido a que cuando se utilizó CuCl_2 como agente oxidante la reacción de disolución del concentrado estaba gobernada por el equilibrio Cu(II)/Cu(I) , a su vez este equilibrio puede ser debido por las reacciones (5.8) o (5.11).

En la figura 5.10 también se puede observar claramente que la presencia de O_2 es importante en la lixiviación para obtener altas recuperaciones de cobre en solución y éste puede actuar por cualquiera de las reacciones (5.3), (5.5) y (5.9):

De la figura 5.10 se observa también que en presencia de O_2 conforme va aumentando la cantidad inicial de CuCl_2 (0.1M) en solución la disolución de cobre aumenta ligeramente y a concentraciones más altas (0.5M) la disolución aumenta con mayor claridad hasta unos 15 minutos de reacción.

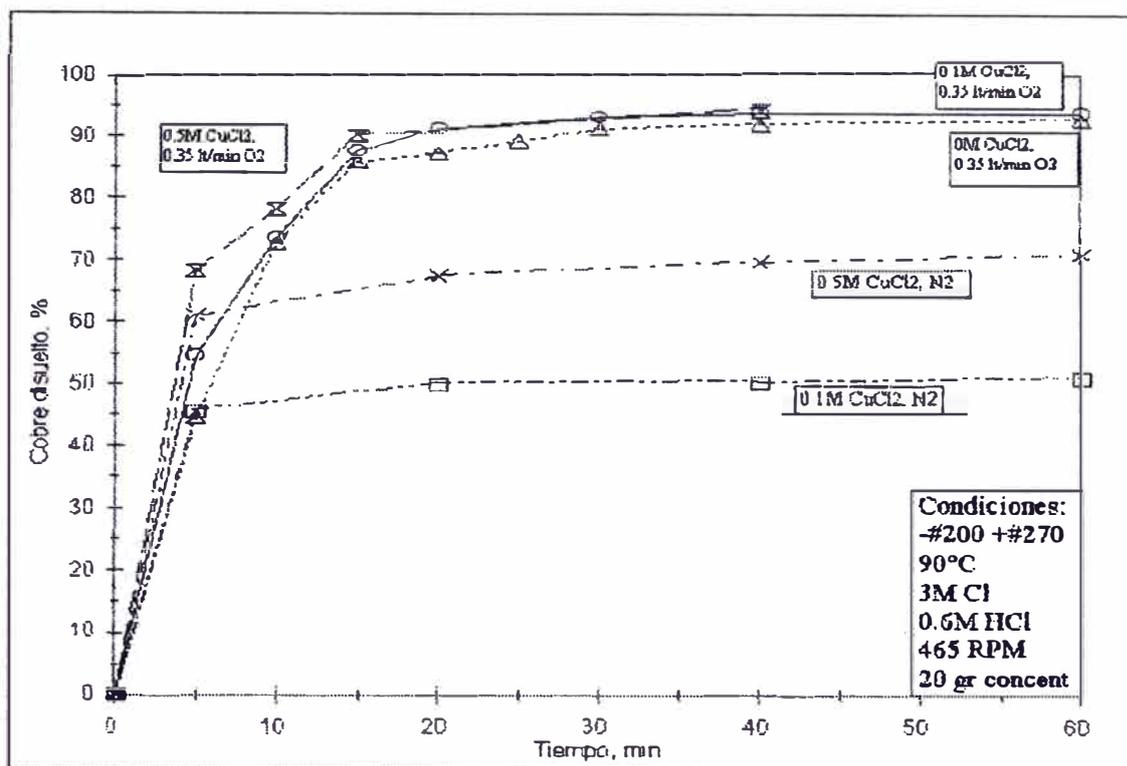


Fig. 5.10. Efecto de la concentración de iones cúpricos.

5.3 Comportamiento del Azufre

Los resultados de análisis de sulfato en solución después de la lixiviación dio como resultado que la cantidad de sulfato presente en solución era sólo de trazas, por lo tanto el azufre proveniente de la segunda etapa de lixiviación permanecía al estado elemental y su oxidación era despreciable. En la figura 5.11 se puede observar claramente que el azufre total de los residuos se mantiene constante, distribuyéndose en azufre elemental y como azufre en los minerales sulfurados. Se debe indicar además que la diferencia entre el azufre total y el azufre elemental en los residuos es debido al azufre en la pirita y al de la calcopirita las cuales como se mencionó anteriormente permanecen prácticamente inatacadas. Además, se puede observar una pequeña disminución en peso del

azufre total del residuo sólido conforme transcurre el tiempo, esto se puede deber a la evaporación o al arrastre que sufre el azufre elemental con los vapores de la solución, ya que en el transcurso de los experimentos siempre aparecía azufre elemental en el refrigerante. Además, en esta figura también se puede verificar que sólo se forman cantidades apreciables de azufre elemental aproximadamente a partir de los cuatro minutos de reacción, este tiempo correspondería al inicio de la 2da etapa de lixiviación (sección 5.4) el cual está dado por las reacciones (5.5) y (5.11) y por lo tanto confirmaría las dos etapas propuestas. La presencia de una pequeña cantidad de azufre elemental en el minuto cuatro indicaría que para las condiciones dadas durante la primera etapa también ocurre la segunda pero en mucho menor grado.

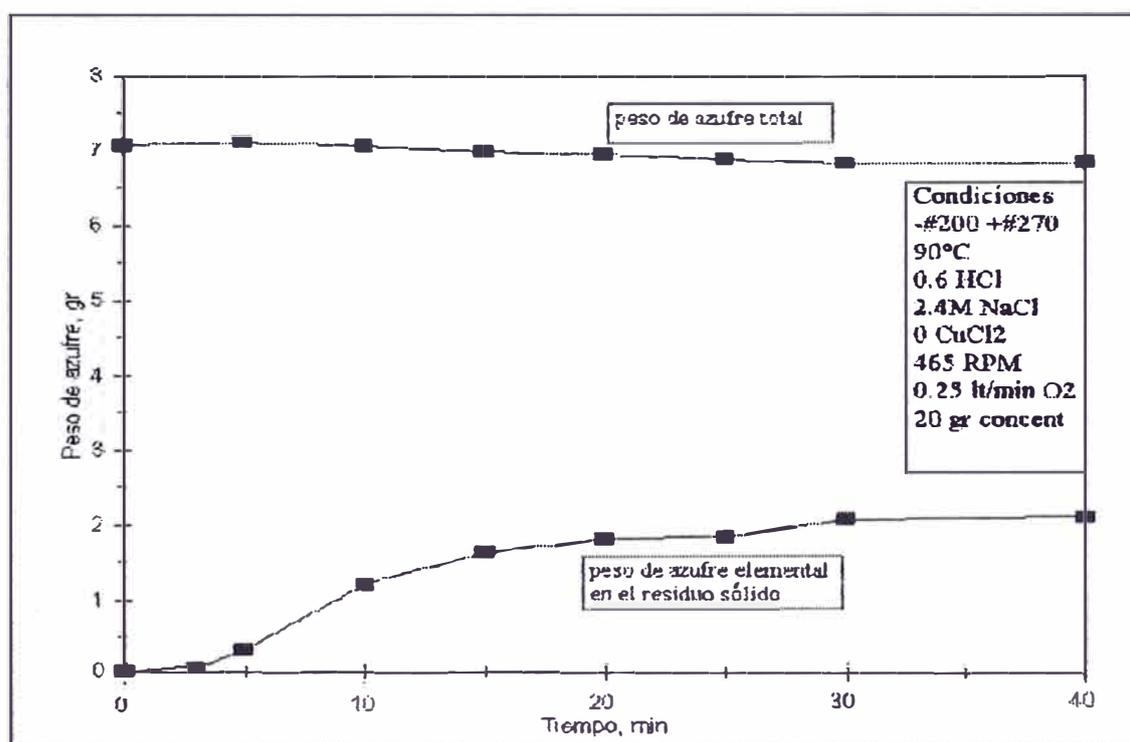


Fig. 5.11. Comportamiento del azufre durante la lixiviación

5.4 Cinética de la Lixiviación

En base a la tabla 4.2 (pag. 48) se construye la tabla 5.1 donde se indica la distribución de las especies mineralógicas de cobre.

Tabla 5.1 Distribución del cobre en las especies mineralógicas del concentrado inicial.

% Cu	especie
75.0	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$
19.0	CuS
5.5	CuFeS_2
0.02	Cu_2S
100.0	

En la tabla 5.1 se observa un 5.5% de cobre como calcopirita (la que prácticamente no es atacada) y una mínima cantidad de calcosina en un 0.02%, por lo tanto despreciando estas dos especies mineralógicas se construye la tabla 5.2 donde se muestra la distribución del cobre entre las especies a disolver.

Tabla 5.2 Distribución del cobre (corregida) en las especies mineralógicas del concentrado inicial sin considerar la calcopirita(inatacable) y calcosina (despreciable).

%Cu	especie
20.24	CuS
79.75	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$

La figura 5.12 muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución del cobre atacable (sin considerar CuFeS_2 y CuS_2) en una solución de 0.6M HCl, 2.4M NaCl, 2gr de concentrado y 1.5 lt de solución en medio oxígeno. Como se observa de esta figura, existe claramente un cambio en las velocidades

de lixiviación a alrededor del 30-40% de disolución de cobre, esto sugiere que el proceso ocurre mediante dos etapas.

Además se observa que a temperaturas menores a 50°C prácticamente la primera etapa es la única que ocurre siendo la segunda etapa extremadamente lenta. Sin embargo para temperaturas mayores ocurren ambas etapas, siendo aún la segunda etapa más lenta que la primera, tal como fue sugerido por otros investigadores^{8,15} quienes observaron que la transición entre dichas etapas ocurría aproximadamente entre 45-50% del cobre disuelto. La diferencia de porcentajes de transición entre ambas etapas es debido a que estos investigadores trabajaron con Cu_2S puro, a diferencia del presente trabajo donde el concentrado contenía inicialmente covelina.

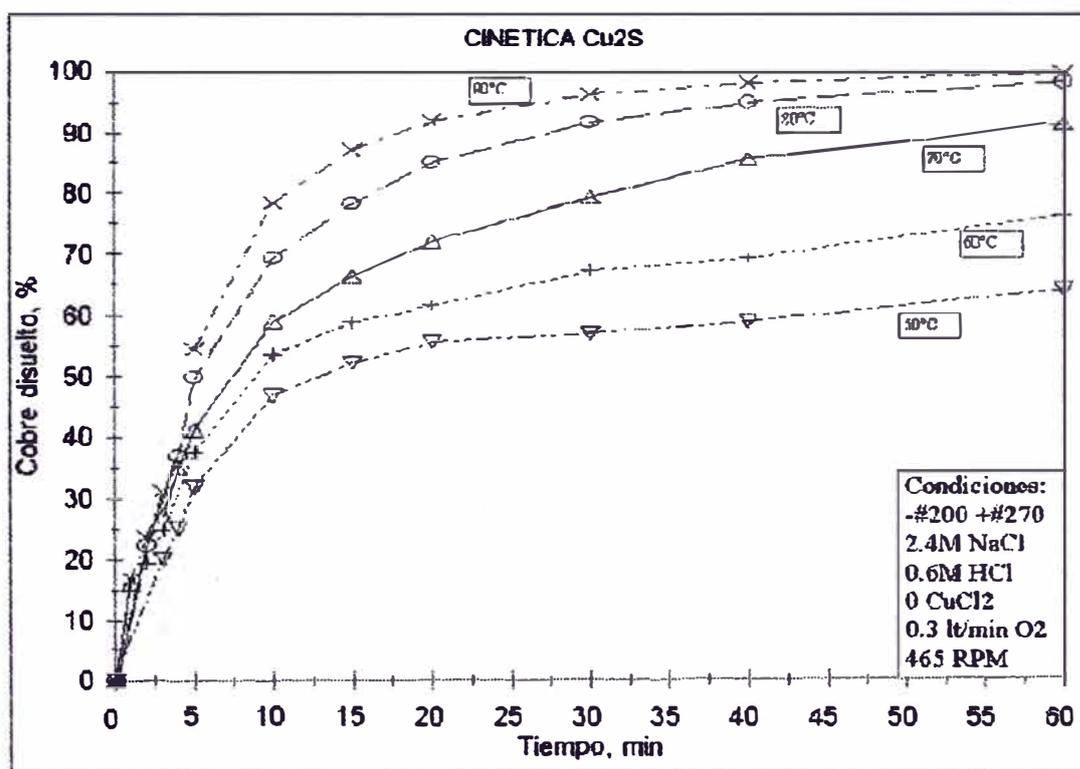


Fig. 5.12. Dependencia de la temperatura sobre el cobre disuelto durante la lixiviación.

En el presente estudio se supone que la covelina presente en el concentrado inicial, permanece inerte mientras ocurre la transformación de la digenita a covelina. Luego de la desaparición de la digenita se tendrá en el residuo sólido sólo covelina, una parte proveniente del concentrado inicial y otra de la transformación de la digenita.

Según la reacción (5.3) al final de la transformación de la digenita se tiene que el porcentaje de cobre disuelto es de 33.33% ($0.8 \times 75 / 1.8$, tabla 5.1) con respecto al cobre total del concentrado inicial y si consideramos sólo las especies de covelina y calcosina como las especies de cobre, la desaparición de la digenita ocurre cuando el porcentaje de cobre disuelto es de 35.44% ($0.8 \times 79.75 / 1.8$, tabla 5.2) con respecto a las especies de cobre que se disuelven. **Para el análisis de la cinética que se realizará a continuación sólo se consideran las especies de digenita y covelina.**

La figura 5.13, muestra con más detalle el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de la calcosina durante la primera etapa es decir la transformación de la digenita a covelina según la reacción (5.3). Durante este periodo la digenita se convierte gradualmente a covelina a través de una serie de compuestos de calcosina deficientes en cobre^{8,13,15}.



Se observa claramente que la extracción es una función lineal del tiempo para las temperaturas de trabajo, (este mismo comportamiento fue observado por Cheng y Lawson¹⁵ para la calcosina), esto sugiere una velocidad de reacción que es constante, y está dado por:

$$\alpha = k_1 t \quad (5.13)$$

donde: α es la fracción de cobre disuelto (sin considerar la calcopirita)
 k_1 constante de velocidad aparente para la primera etapa (min^{-1})
 t tiempo (min)

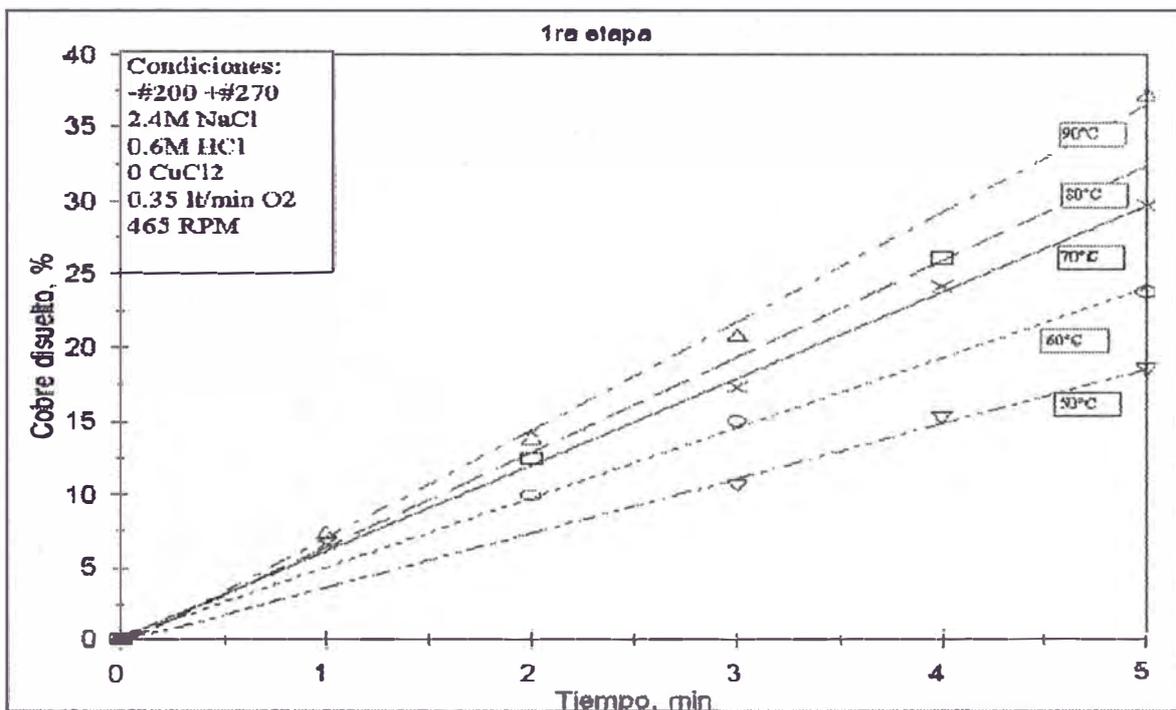


Fig. 5.13. Extracción de cobre versus tiempo en la 1ra etapa de la lixiviación.

Para la segunda etapa, es decir, la disolución de la covelina, se tiene que para calcular la fracción de cobre disuelto (β) debemos de tener en cuenta que esta etapa ocurre después de la transformación de la digenita es decir después que tenemos 35.44% de cobre disuelto, luego:

$$\beta = \frac{\alpha - 0.3544}{1 - 0.3544} \quad (5.14)$$

operando se tiene:

$$\beta = \frac{\alpha - 0.3544}{0.6456} \quad (5.15)$$

En esta etapa se probaron varios modelos cinéticos y el que mejor se ajustó a los datos fue el modelo del núcleo recesivo para el caso de control por difusión a través de un producto o residuo sólido (azufre). Según este modelo la fracción reaccionada β se relaciona con el tiempo por la siguiente ecuación:

$$1 - \frac{2}{3}\beta - (1 - \beta)^{2/3} = k_2 t^* \quad (5.16)$$

donde t^* , está dado por la siguiente relación:

$$t^* = t - t_c \quad (5.17)$$

donde:

- t^* tiempo de lixiviación después de la transformación de la digenita a una determinada temperatura (min)
- t tiempo de lixiviación total (min)
- t_c tiempo para la conversión total de digenita a covelina (min)
- k_2 constante de velocidad aparente para la segunda etapa (min^{-1})

La figura 5.14 muestra que la correlación entre $1-2/3\beta-(1-\beta)^{1/3}$ vs t^* es buena en el rango de temperaturas consideradas.

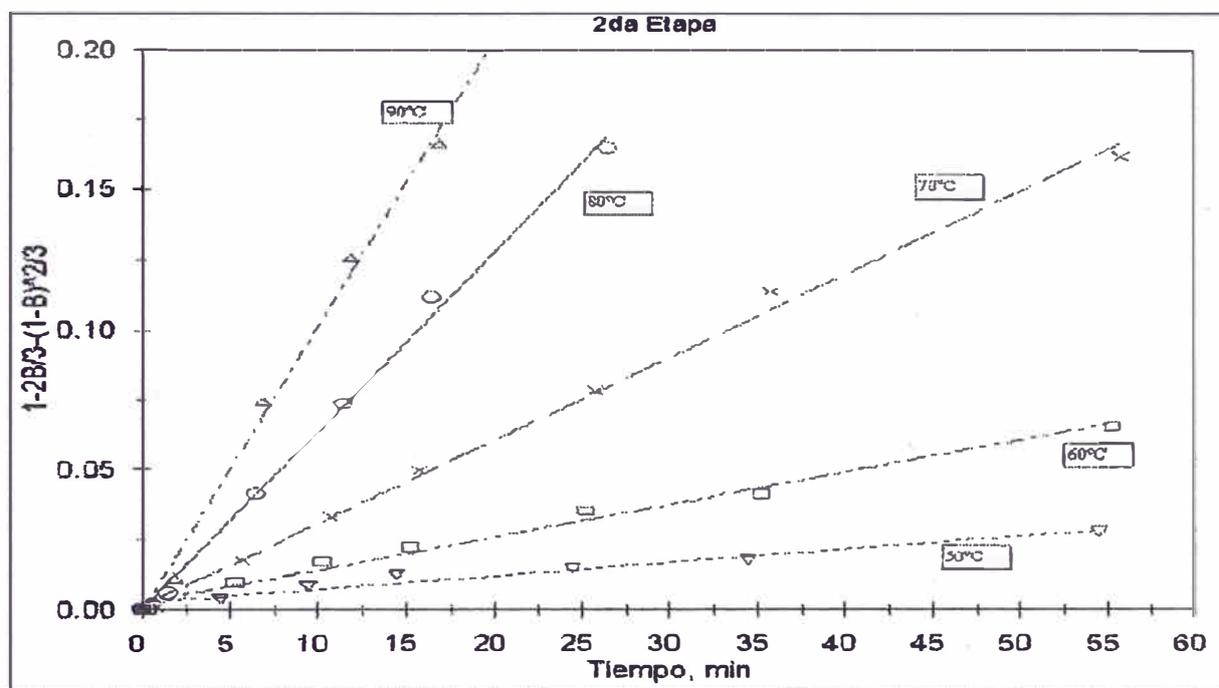


Fig. 5.14. Gráfica de $1-2/3\beta-(1-\beta)^{2/3}$ vs t^* a temperaturas en la 2^{da} etapa de lixiviación.

Las figuras 5.15 y 5.16 muestran los gráficos de Arrhenius para la primera y segunda etapa respectivamente de lixiviación. La energía de activación para la primera etapa es de 3.93 Kcal/mol este valor indica que esta etapa tiene un control por difusión en un film de fluido que rodea a la partícula. Para la segunda etapa el valor de la energía de activación fue de 18.28 Kcal/mol, este valor de energía de activación es muy alto para una reacción que esta controlada por difusión a través de un residuo sólido, sin embargo, varios investigadores han reportado energías de activación en el rango de 8 kcal/mol a 21.5 Kcal/mol^{25,26,27,28,29,30}, para sistemas controlados por difusión, rango de valores que incluyen el valor de 18.28 Kcal/mol hallado en la segunda etapa del presente estudio.

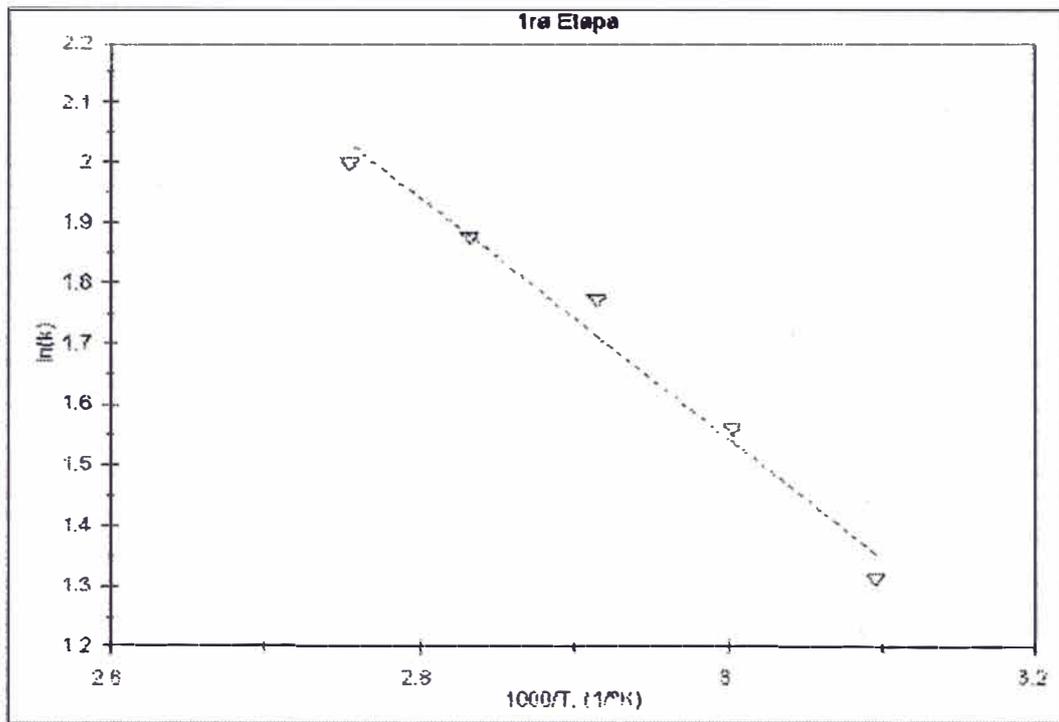


Fig. 5.15. Gráfico de Arrhenius para la 1ra etapa de lixiviación

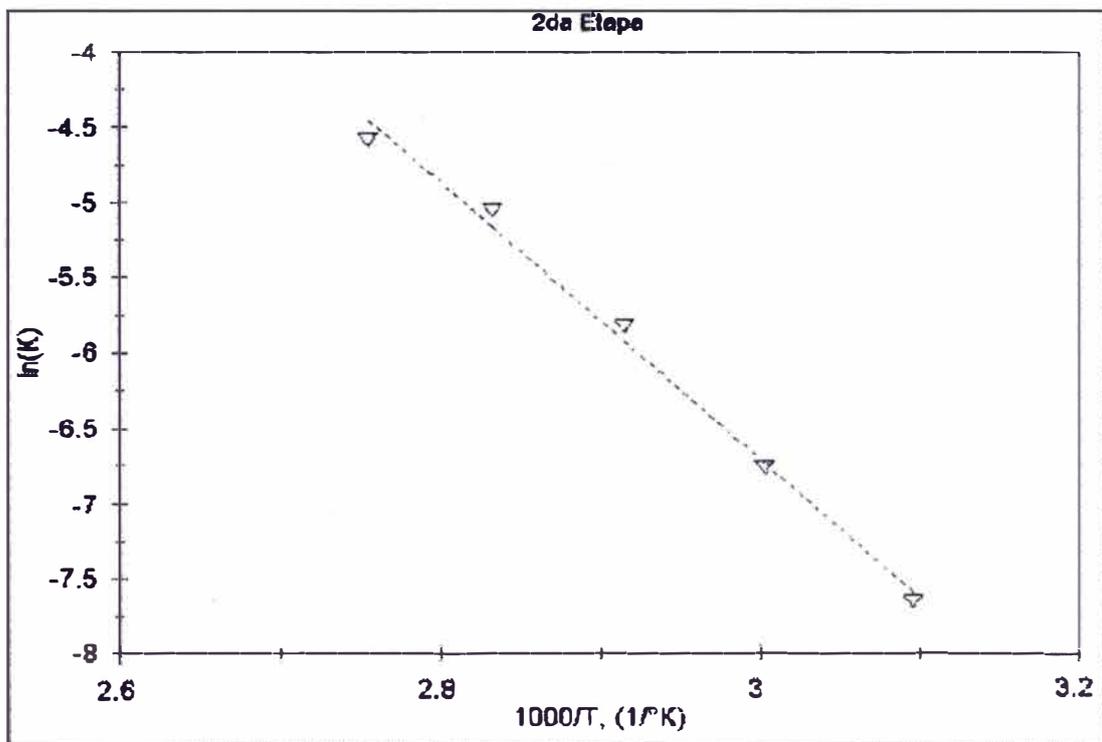


Fig. 5.16. Gráfico de Arrhenius para la 2da etapa de lixiviación.

5.5 Oxidación de Cu(I) a Cu(II) mediante O₂ en soluciones sintéticas

En la figura 5.17 se muestra el comportamiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo durante la oxidación de una solución 0.1M de CuCl_(s) (9.9 gr/lt) a varias temperaturas. En la gráfica se puede apreciar claramente que a medida que disminuye la temperatura la oxidación es mucho más rápida, esto debido a que aumenta la solubilidad del O₂ en solución²⁵, siendo este fenómeno muy notorio a 100°C. Debe indicarse que esto no concuerda con los resultados de Tran y Swinkels³¹ quienes hallaron que la velocidad de oxidación de Cu(I) por O₂ se incrementaba con el aumento de la temperatura en el rango de 25°C a 75°C. Esto puede ser debido a que ellos usaron aire como agente oxidante y sus soluciones estaban previamente desoxigenadas antes de agregar el CuCl_(s) al reactor. Debe indicarse que la oxidación casi total de Cu(I) ocurre en unos 10, 20 y 40 minutos para 50, 90 y 100°C respectivamente. La oxidación del Cu(I) ocurre según la reacción (5.9).

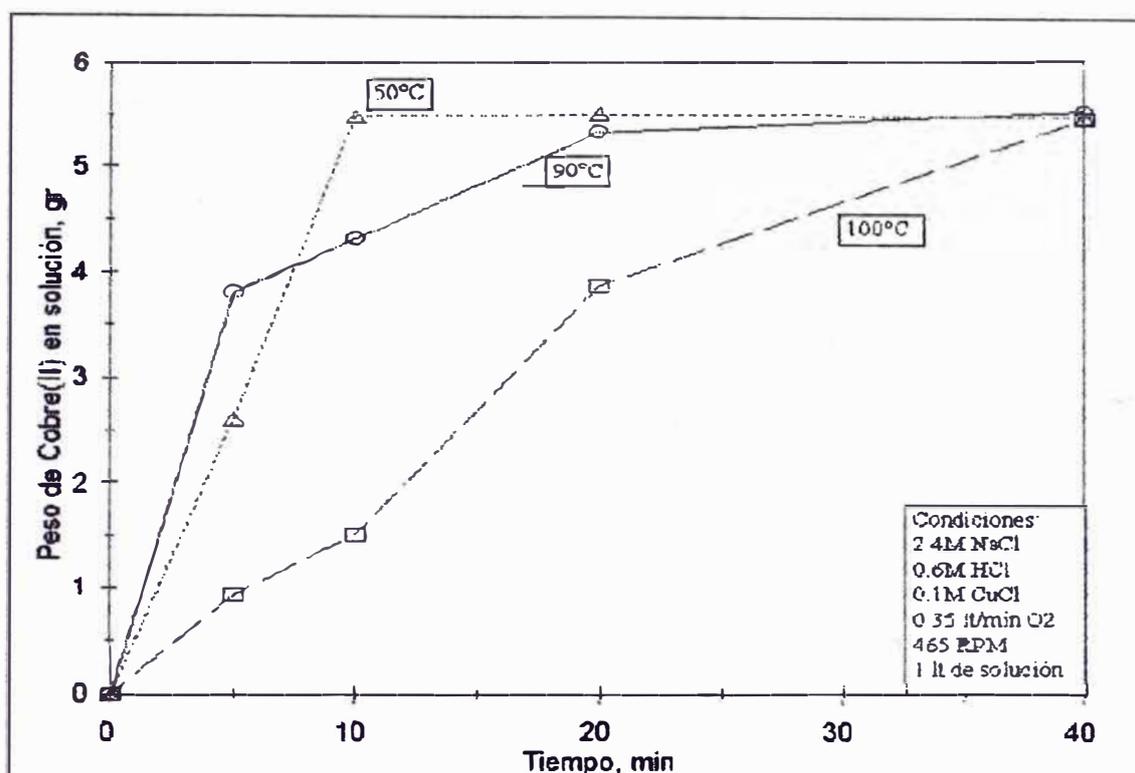


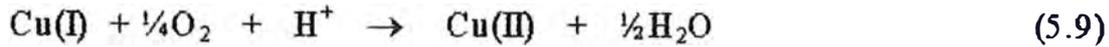
Fig. 5.17. Cinética de generación de Cu(II) desde 9.9gr de CuCl₂, donde se ha descontado los 0.539gr de Cu(II) inicialmente presente en el reactivo.

5.6 Comportamiento de los complejos Cu(I)-Cu(II) durante la lixiviación

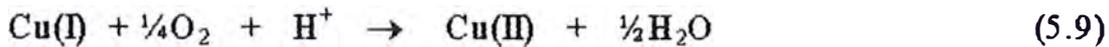
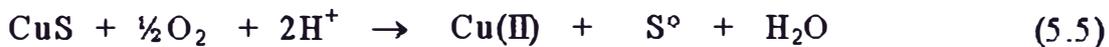
En las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se observan los comportamientos de Cu(I), Cu(II) y Cu total en función del tiempo a las temperaturas de 50°C, 90°C y 100°C respectivamente, dichas curvas fueron realizadas en presencia de O₂ y sin presencia inicial de CuCl₂.

A continuación se muestran las posibles reacciones que ocurren en el sistema en las dos etapas de lixiviación:

1ra etapa:



2da etapa



Para el análisis que se sigue se tendrá en cuenta que el cálculo del término de la primera etapa de lixiviación ocurre a 35.44% de disolución de cobre desde el concentrado inicial (cálculo efectuado en la pag. 82).

De las figuras 5.19 y 5.20 se observa que el porcentaje de Cu total en solución en el minuto 5 es aproximadamente 35%, valor que corresponde al fin de la primera etapa de lixiviación (el cual es de 35.4%). Como se observa en esta primera etapa casi todo el cobre en solución está al estado cuproso, lo cual nos hace inducir a afirmar que en esta etapa la oxidación de la digenita conduce a la generación de Cu(I). Se sabe que si el O₂ es el oxidante de la digenita según la reacción (5.3) este produciría Cu(II), por lo tanto se descarta que el O₂ sea el

principal oxidante de la partícula en esta etapa. De la reacción (5.8) se observa que el Cu(II) produce Cu(I) cuando oxida a la digenita y esto estaría de acuerdo con la producción de Cu(I), por lo tanto, se puede afirmar que en esta etapa el agente oxidante directo de la digenita es el Cu(II). A 50°C (fig. 5.18) la acumulación de Cu(I) en el sistema es de mucho menor magnitud que a 90°C y 100°C, sin embargo, la curva en el minuto 5 también presenta un peak como sucedía a 90°C (fig. 5.19), lo cual nos induce a afirmar por analogía con lo que sucedía a 90°C que en la primera etapa existe generación de Cu(I) pero este es oxidado a Cu(II) por el O₂ mucho más rápido, esto es fácil de explicar ya que a 50°C la solubilidad del O₂ es mayor que a 90°C y 100°C, por lo tanto en esta etapa el principal agente oxidante de la digenita sería el Cu(II).

En las figuras 5.18 y 5.19 se observa que en la segunda etapa (lo cual ocurre aproximadamente después del 35% de disolución de Cu) la curva de Cu(I) disminuye, lo cual nos indicaría el inicio de la segunda etapa. En las gráficas se observa que siempre existe una cantidad de Cu(I) inclusive hasta los minutos 60 y 40 a 50°C y 90°C respectivamente, lo cual nos indicaría que en esta etapa existe generación de Cu(I) lo cual demuestra que el Cu(II) es el principal agente oxidante directo de la partícula según la reacción (5.11) y no el O₂ ya que este último produciría Cu(II) según la reacción (5.5). Además, esta etapa es mucho más lenta que la primera lo cual hace que la curva de Cu(I) disminuya aproximadamente después del minuto 5. Para el caso de 100°C, se observa que el peak de la curva de Cu(I) (aproximadamente a 45%) es mayor al correspondiente al término de la primera etapa (aproximadamente 35%), lo cual se explica debido a que en esta segunda etapa el Cu(II) oxida a la partícula produciendo Cu(I) y la oxidación de Cu(I) a Cu(II) por el O₂ es mucho más lenta en comparación de 50°C y 90°C,

debido a que la solubilidad del O_2 disminuye mucho a esta temperatura, lo cual se observa en las figuras 5.9 y 5.17.

Los análisis para ambas etapas no descarta que el O_2 también oxide a las partículas del mineral, pero si estas reacciones ocurrieran deben ser en menor grado y disminuye conforme aumenta la temperatura.

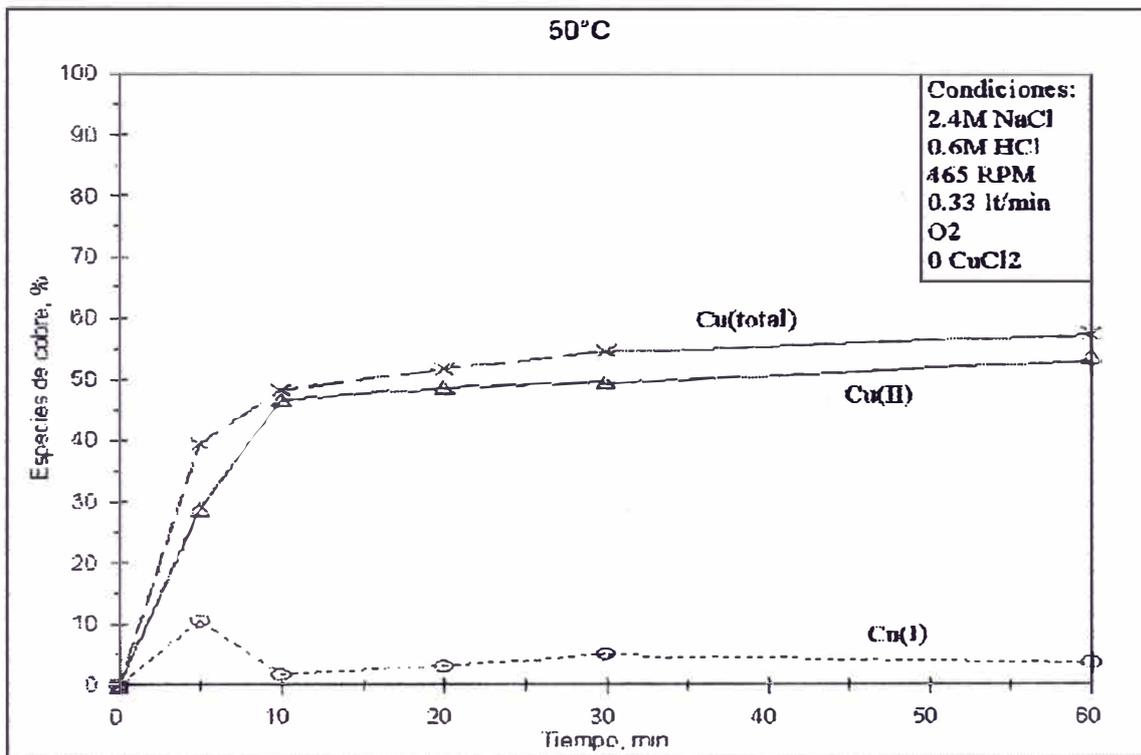


Fig 5.18. Distribución de las especies de cobre en solución a 50°C.

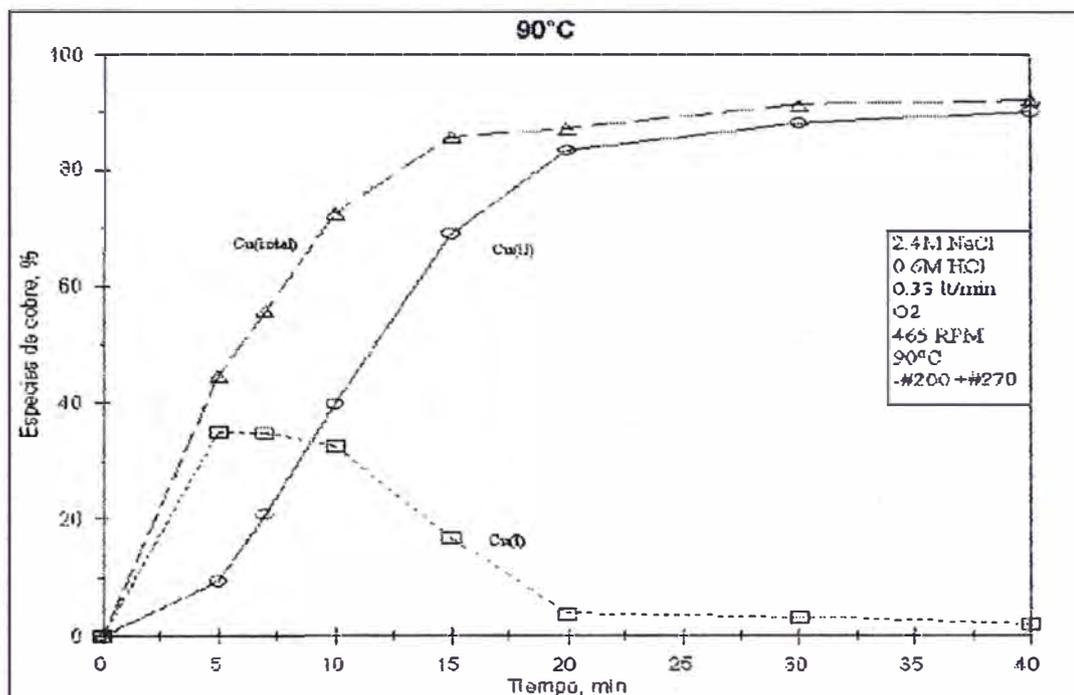


Fig 5.19. Distribución de especies de cobre en solución a 90°C.

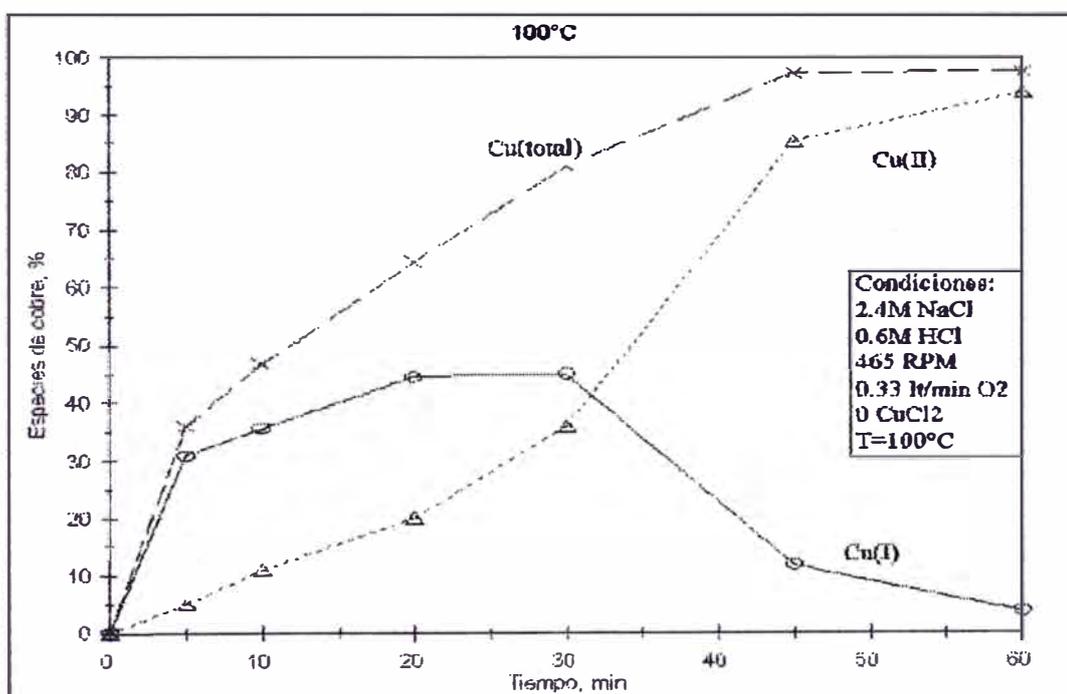


Fig 5.20. Distribución de especies de cobre en solución a 100°C.

De las figuras 5.18, 5.19 y 5.20 se puede observar que los tiempos para una oxidación total del Cu(I) a Cu(II) desde soluciones de lixiviación son aproximadamente 10, 20 y 40 minutos para 50, 90 y 100°C respectivamente, estos tiempos corresponde bastante bien a los tiempos de oxidación total del Cu(I) a Cu(II) para las respectivas temperaturas desde soluciones sintéticas como se puede observar de la figura 5.17.

5.7 Los Mecanismos de Lixiviación de la Digenita (Calcosina)

Según la bibliografía el mecanismo de la lixiviación de la primera etapa de lixiviación de la calcosina es complicado¹⁵. Conforme los iones cuprosos difunden del interior a la superficie de la partícula, una serie de productos intermedios deficientes en cobre son formados antes de que la covelina sea un compuesto estable.

De la sección 5.6 se sabe que el principal agente oxidante de la digenita en ambas etapas es el Cu(II) el cual genera Cu(I), este último es posteriormente oxidado a Cu(II) debido al O₂. A continuación se explicaría los pasos del mecanismo de la lixiviación en ambas etapas:

1ra etapa

Los siguientes serían los pasos que ocurrirían en esta etapa de la lixiviación de la digenita (calcosina):

- 1) Difusión del Cu(II) a través del film de fluido que rodea a la superficie de la partícula.
- 2) Adsorción del Cu(II) sobre la superficie de la partícula.
- 3) Transformación de la digenita a covelina.

En esta primera etapa la disolución ocurrirá según un “par galvánico”, esto quiere decir que las reacciones de oxidación y reducción ocurrirán sobre superficies diferentes que deben estar en contacto eléctrico por medio de un electrolito o por un conductor sólido, que para nuestro caso sería la covelina formada.

Las semireacciones de oxidación y reducción son las semireacciones (5.6) y (5.7) respectivamente, las cuales producen la reacción completa (5.8), tal como se indicó en la sección 5.1.1.

En esta etapa la semireacción de oxidación ocurre en la interface $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ -CuS y los electrones producto de la oxidación viajan a la interface de reducción que para nuestro caso es la interface CuS-solución, tal como se muestra en la figura 5.21.

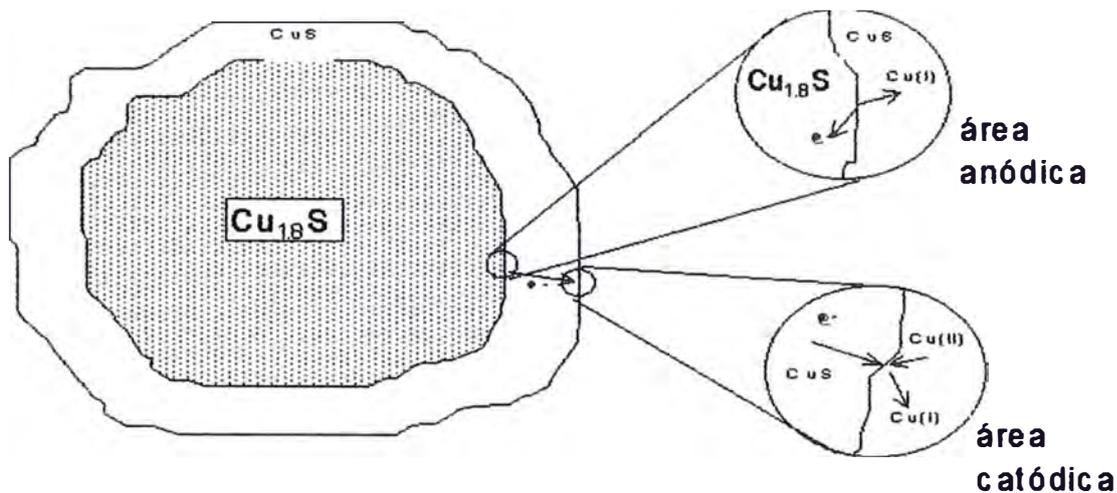


Fig. 5.21. Transformación de la digenita en covelina.

Cuando se cumple que la pirita está asociada a la digenita (calcosina), y debido a que el potencial de reposo de la digenita (calcosina) es menor al de la pirita; según Peters³² también debería ocurriría la lixiviación galvánica de la digenita, pero los electrones producto de la reacción (5.6) viajarán a través desde la interface digenita-solución hacia la interface pirita-solución donde ocurre la reducción del Cu(II) según la reacción (5.7), esto se esquematiza en la figura 5.22, este fenómeno también puede estar ocurriendo sin que necesariamente las partículas de digenita y pirita estén unidas, debido a que también podría ocurrir en partículas libres ya que al haber agitación hay determinados momentos en que dichas partículas chocan y se produce este fenómeno. En ambos casos estas reacciones de oxidación y reducción se encuentran en cortocircuito. Se debe recordar además que el transporte de los electrones se debe a que los sulfuros son semiconductores y tienen resistividades eléctricas bajas.

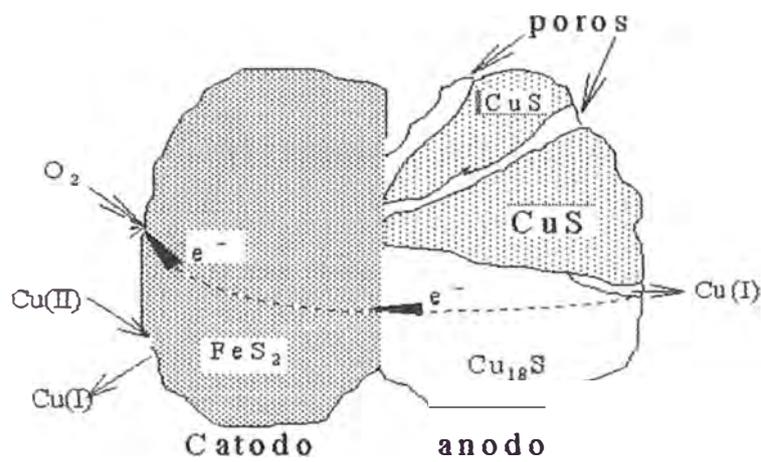


Fig. 5.22. Transformación de la digenita a covelina, la digenita está asociada con la pirita.

- 4) Difusión de los cloro-complejos cuprosos desde de la interface $Cu_{1,8}S-CuS$ hacia la superficie de la partícula.
- 5) Oxidación de los cloro-complejos cuprosos en la solución según la reacción (5.9).

Luego, la regeneración de estos iones $Cu(II)$ posibilita que vuelvan a actuar como oxidantes, de la partícula

2da etapa

Los siguientes son los pasos que ocurren en esta etapa:

- 1) Difusión del Cu(II) a través del film de fluido que rodea a la superficie de la partícula.
- 2) Difusión del Cu(II) a través del azufre elemental que rodea a la superficie a la covelina.
- 3) Disolución de la covelina

En esta etapa la disolución ocurrirá según un “par de corrosión”, esto quiere decir que las reacciones de oxidación y reducción ocurrirán sobre una misma superficie (que para nuestro caso sería la interface CuS-S° , esto debido a que el azufre elemental es mal conductor eléctrico). La disolución de la covelina formada en la primera etapa deja una capa de azufre elemental sobre la covelina sin reaccionar. En esta etapa el Cu(II) oxida a la covelina de acuerdo a las semireacciones de oxidación y reducción (5.10) y (5.7), las cuales producen la reacción completa (5.11), tal como se indicó en la sección 5.1.2, tal como se muestra en la figura 5.23.

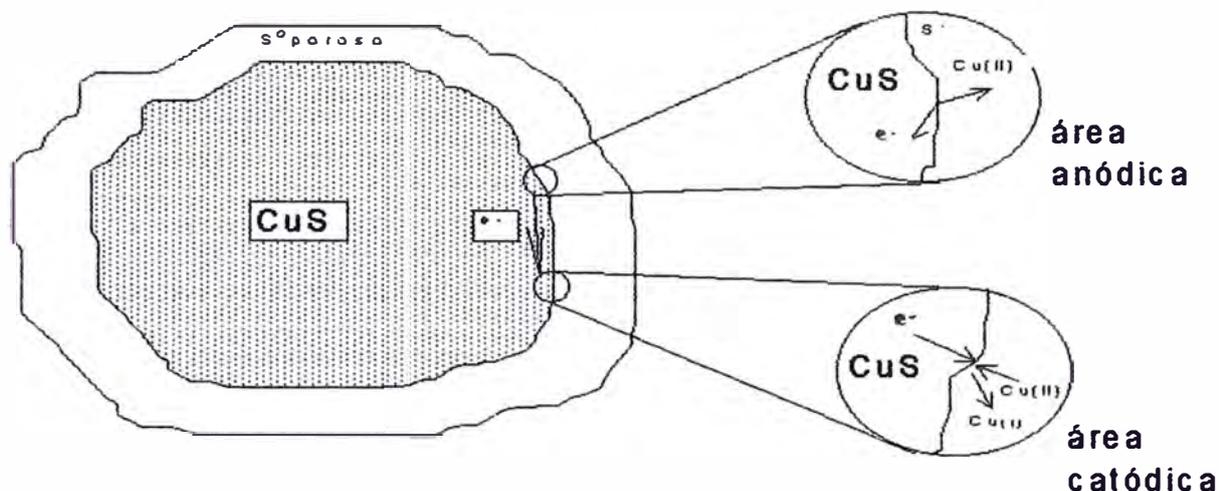
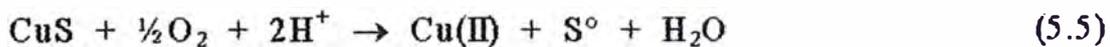


Fig. 5.23. Disolución de la covelina en azufre elemental y Cu(II). Cuando el Cu(II) es el oxidante

- 4) Difusión de los cloro-complejos cuprosos desde de la interface CuS-S° hacia la superficie de la partícula.

la oxidación del Cu(I) por el O₂ puede empezar desde la superficie CuS-S° y continuar hasta que abandona la partícula, según la reacción (5.9). Combinando las reacciones (5.9) y (5.11) obtendríamos la siguiente reacción completa para esta etapa:



Luego la regeneración de estos iones Cu(II) vuelven a actuar como oxidantes, de la partícula.

- 5) Oxidación de los complejos cuprosos a complejos cúpricos en solución según la reacción (5.9).

Esta oxidación es para los complejos Cu(I) que no han sido oxidados en el interior de la partícula y son oxidados en la solución. Luego de la regeneración estos iones Cu(II) vuelven a actuar como oxidantes, de la partícula.

El mecanismo de lixiviación de la digenita en un ambiente inerte (presencia de N₂) es parecido al observado en presencia de O₂ con la diferencia que no existe la regeneración de Cu(II).

5.8 Resultados de microfotografías

Las siguientes son las microfotografías tomadas a las muestras de los residuos de lixiviación a los cuales se les había extraído todo el azufre elemental que rodeaba a las partículas con el equipo Soxhelt. La microfotografía para un 30.3% de disolución de cobre se muestran en las figuras 5.24, y 5.25, aquí no se detectó la presencia de digenita ni calcosina sino solamente de covelina, pirita y calcopirita; esto se explica debido a que en nuestro caso la transformación de calcosina a covelina ocurre a unos 35% de disolución de cobre.

En la figura 5.26 se muestra a microfotografía para un 75.1% de disolución de cobre donde tampoco se detectó la presencia de digenita, además se puede observar que los tamaños de grano de covelina en estas condiciones son mucho más pequeños que para un 30.3% de disolución de cobre, esto debido a que la covelina se va lixiviando y debe ir disminuyendo de tamaño.

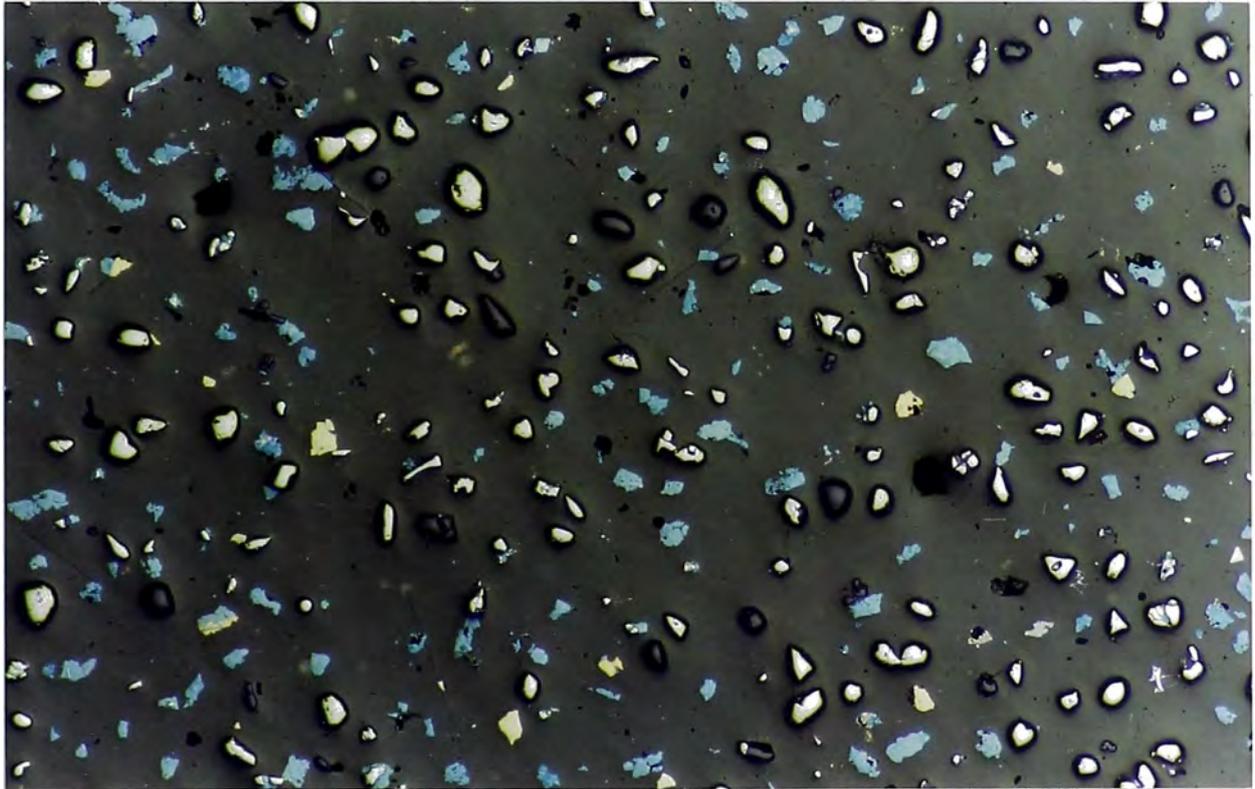


Fig. 5.24. Aspecto general de la briqueta al 30.3% de disolución de cobre, se aprecia abundante pirita (con borde oscuro), covelina (color celeste) y en menor cantidad calcopirita (color amarillo sin borde oscuro) y ganga. Aumento 50X.

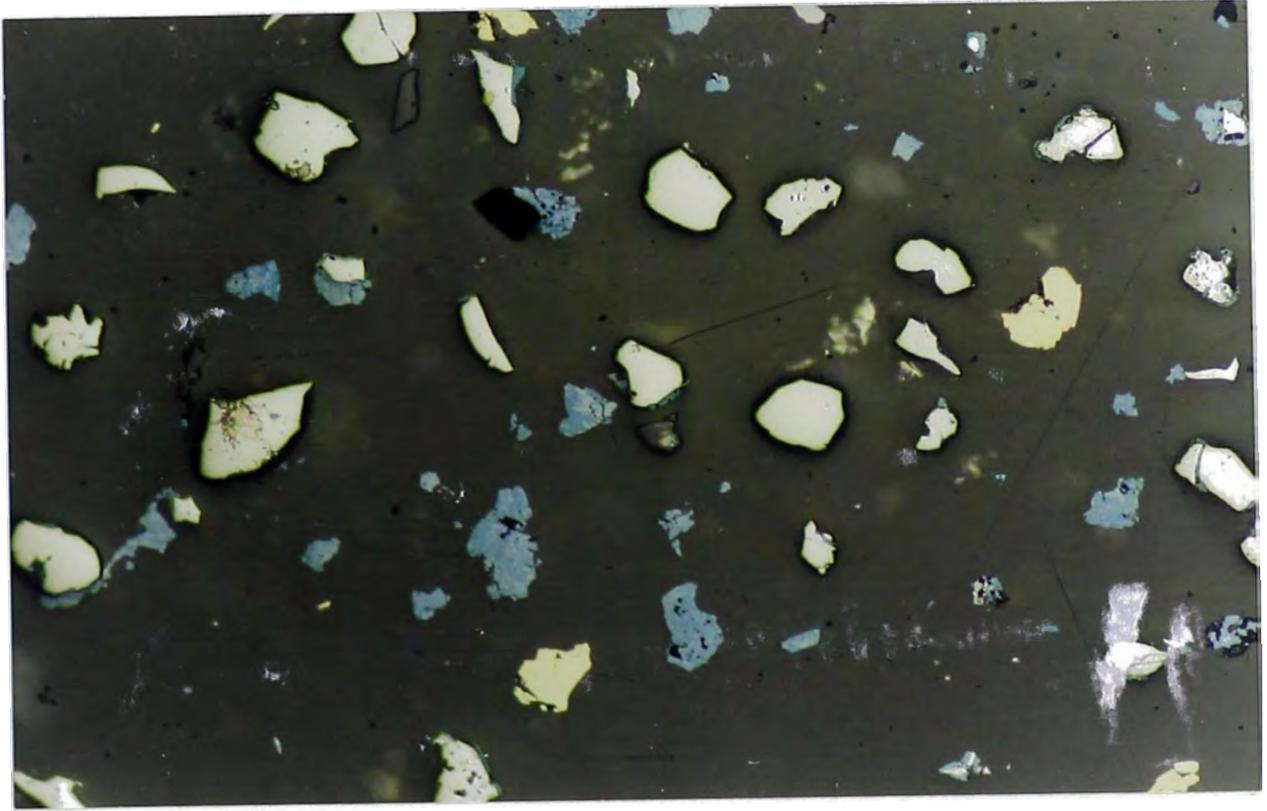


Fig. 5.25. Microfotografía al 30.3% de disolución de cobre, se observa pirita (con borde oscuro), covelina (color celeste) y escasa calcopirita (color amarillo sin borde oscuro). Aumento 100X.

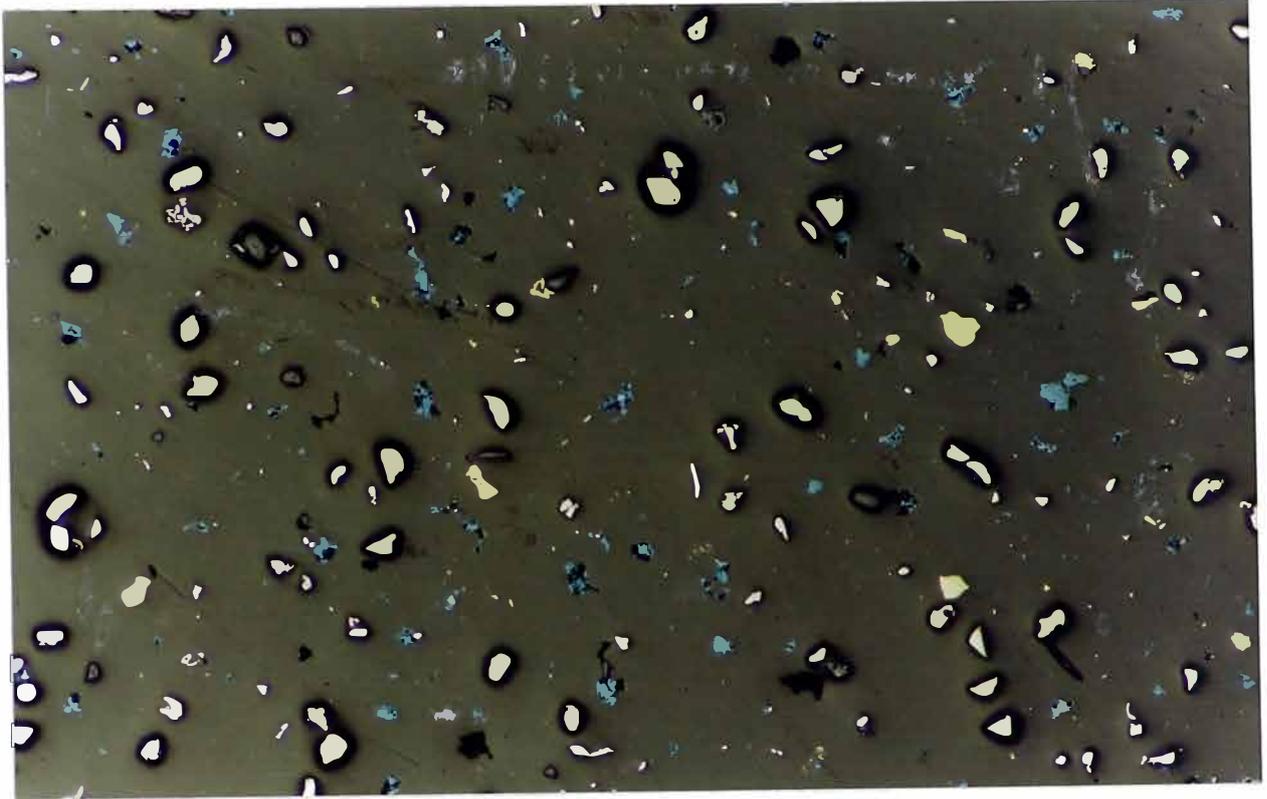
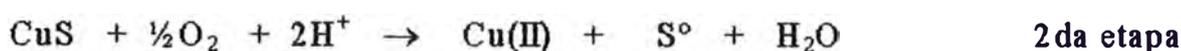
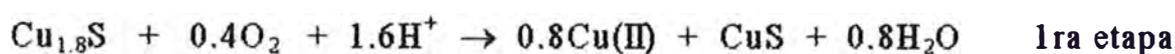


Fig. 5.26. Aspecto general de la briqueta al 75.1% de disolución de cobre, se distingue abundante pirita (con borde oscuro), covelina (color celeste) y calcopirita (color amarillo sin borde oscuro) en forma subordinada. Aumento 50X.

VI CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente trabajo se verificó que la disolución de la digenita (calcosina) ocurre en dos etapas como fue propuesto por anteriores investigadores, en la primera la digenita se transforma a covelina ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) liberando en solución la mitad de su cobre y en la segunda etapa la covelina (CuS) produce azufre elemental y cobre en solución, mediante las siguientes reacciones globales:



Se demostró a través de un análisis termodinámico que la lixiviación de la calcosina (digenita) es factible en medio cloruro, usando Cu(II) como agente oxidante.

La presencia de iones Cl^- en el sistema es muy importante para que la reacción de lixiviación proceda, debido a que como producto de la reacción disolución se obtiene cobre al estado cuproso el cual no es estable o existe en muy poca cantidad en solución, pero en medio cloruro se forman cloro-complejos cuprosos los cuales si tienen gran estabilidad. Debido al acomplejamiento de los iones cobre las reacciones se llevan a cabo a través de estos cloro-complejos y según el análisis termodinámico efectuado a 25°C para las condiciones de lixiviación usadas la especie cuprosa más estable sería CuCl_3^{2-} y la especie cúprica más estable sería CuCl_3^- y a 100°C la especie cuprosa más estable sería CuCl_3^{2-} y la especie cúprica más estable sería $\text{CuCl}_{2(\text{aq})}$.

El principal agente oxidante directo de la partícula en ambas etapas es el Cu(II), producto de estas reacciones se produce Cu(I), este último es oxidado por el O₂ para regenerar Cu(II) el cual vuelve a actuar como oxidante de la partícula.

Conforme se aumenta la temperatura la cinética de la reacción va en aumento esto hasta unos 92°C, a temperaturas mayores la cinética disminuye debido a que la solubilidad del O₂ marcadamente, es decir la oxidación de los iones Cu(I) a Cu(II) debido al O₂ disminuye y por lo tanto la reacción procede en forma más lenta.

En la primera etapa la velocidad de disolución tiene un control por difusión en un film de fluido alrededor de la superficie de la partícula, con una energía de activación de 3.93 Kcal/mol. La disolución para la segunda etapa puede ser descrita en términos de una reacción controlada por difusión a través de un sólido que en este caso es el azufre elemental, la energía de activación aparente para esta segunda etapa fue de 18.28 kcal/mol, este valor no es característico para una reacción controlada por difusión, pero existen en la bibliografía valores de energías de activación en el rango de 8 a 21.5 kcal/mol.

La acidez de la solución no tiene mayor importancia en la lixiviación siempre y cuando no se eleve demasiado debido a la reducción del O₂ y se formen precipitados tal como el oxiclورو de cobre u otros tipos de hidróxidos, un pH <1.5 es adecuado. La reacción de formación del oxiclورو de cobre se forma según la siguiente reacción:



Concentraciones de cloruro total tienen un efecto en la lixiviación hasta un valor 4.5M, concentraciones mayores no influye en la lixiviación.

En las condiciones de oxidación usadas en el presente trabajo, el azufre elemental (formado segunda etapa), la pirita y la calcopirita, permanecen prácticamente inatacados, aunque termodinámicamente deberían disolverse en la solución, pero debido probablemente a los bajos tiempos de lixiviación y bajas condiciones oxidantes estos prácticamente permanecen inalterados.

En presencia de O_2 y considerando que el $Cu(II)$ es el agente oxidante de la partícula, este no es necesario agregarlo como reactivo al inicio de la lixiviación, debido a que basta una pequeña cantidad de $Cu(II)$ en la solución para que el proceso se inicie.

La temperatura máxima (óptima) para lixiviar el concentrado en presencia de O_2 es aproximadamente $90^\circ C$, no obstante, se puede obtener una buena lixiviación hasta temperaturas de $80^\circ C$. A temperaturas inferiores a $80^\circ C$ la lixiviación es muy lenta y técnicamente no es recomendable, aunque desde el punto de vista económico sea adecuado trabajar a temperaturas relativamente bajas.

Desde el punto de vista industrial, para este concentrado, en un posible proceso continuo de lixiviación-extracción por solventes-electroobtención, no es necesario agregar constantemente cloruro al sistema debido a que el mismo es recirculado, aunque es necesario controlar la concentración del cloruro y ajustar sus valores periódicamente debido a las pérdidas que pudieran existir en las distintas etapas.

VI BIBLIOGRAFIA

- 1 S. Djurle, "An X-ray study on the system Cu-S", *Acta Chem. Scand.*, 12, 1958, pp 1415-1426.
- 2 E.H.Jr. Roseboom, "An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25°C and 700°C", *Econ. Geol.*, vol. 61, 1966, pp 641-672.
- 3 N. Morimoto and G. Kullerud, "Polymorphism in digenite", *Am. Miner.*, vol. 48, 1963, pp 110-123.
- 4 G.H. Moh, "Blaubleibler covellite", *Yb. Carnegie Instn.* 1963, 1964, pp 208-209.
- 5 G. Frenzel, "Blaubleibler covellite", *Neues Jb. Miner. Abh.*, 93, 1959, pp 87-132.
- 6 J.D. Sullivan, "Chemistry of leaching chalcocite", *Tech. Pap. U.S.Bur. Mines* 473, 1930, 24 p.
- 7 I.H. Warren, "A study of the acid pressure leaching of chalcopyrite, chalcocite, and covellite", *Aust. J. Appl. Sci.*, 9, 1958, pp 36-51.

- 8 G. Thomas, T.R. Ingraham and R.J.C. MacDonald, "Kinetics of dissolution of synthetic digenite and chalcocite in aqueous acidic ferric sulphate solutions", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 6, No 3, 1967, pp 281-292.
- 9 W. Mulak and J. Niemiec, "Kinetics of Cu_2S dissolution in acidic solutions of ferric sulphate", *Roczniki Chemii*, 43, pp 1387-1394.
- 10 W.W. Fisher and R.J. Roman, "The dissolution of chalcocite in oxygenated sulfuric acid solution", *Circ. New Mex. St. Bur. Mines Miner. Resour.*, 112, 1971, 28p.
- 11 A.G. Loshkarev and A.F. Vozisov, "Anodic solution of copper sulphide", *Zh. Prikl. Khim.*, 26, 1953, pp 55-62.
- 12 P. Brennet, S. Jafferli and J.M. Vanseveren, "Study of the mechanism of anodic dissolution of Cu_2S ", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 5, 1974, pp127-134.
- 13 J.A. King, A.R. Burkin and R.C.H. Ferreira, "Leaching of chalcocite by acidic ferric chloride solutions", In: A.R. Burkin (Editor), *Leaching and Reduction in Hydrometallurgy*, Inst. Minig Metal. London, 1975, pp 36-45.

- 14 M.H. Mao and E.Peters, "Acid pressure leaching of chalcocite", In: K. Osseo-Asare and J.D. Miller (Editors), *Hydrometallurgy: Research, Development and Plant Practice*, Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pa. (1983), pp 243-260.
- 15 C. Yong Cheng and F.Lawson, "The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions", *Hydrometallurgy*, 27, 1991, pp 249-268.
- 16 D.G. Brookins "Eh-pH diagramans for Geochemistry", Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1988.
- 17 P. Wilson and W.W. Fisher, "Cupric chloride leaching of chalcopyrite", *Journal of Metals*, February 1981, pp 52-57.
- 18 *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Butterworths, London, 1971, pp 1-20
- 19 N. Plyasunova, M. Wang, Z. Zhang and M.Muhammed, "Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolisis and hydroxo-complexes of Cu^{2+} at 298.15 K", *Hydrometallurgy*, 45, 1997, pp 37-51.

- 20 B. Seeger, "Constantes de reacciones en solución acuosa", Stud. Ing. Eléctr. ALEJANDRO CONSTELA F. y stud. en Lic. Quí. SANDRA FARIAS N. en computador Dec 1991 de la Universidad de Concepción, Concepción-Chile.
- 21 G. Mc.Donald and S.H. Langer, "Cupric chloride leaching of model sulfur compounds for simple copper ore concentrates", Metallurgical Transactions B, Vol. 14, 1983, pp 559-570.
- 22 H.C. Helgeson, "Thermodynamic of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures", American Journal of Science, Vol. 267, Summer 1969, pp 729-804.
- 23 J.E. Dutrizac, "The leaching of sulphide minerals in chloride media", Hydrometallurgy, 29, 1992, pp 1-45.
- 24 E. Narita, F. Lawson and K.N. Han, "Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions", Hydrometallurgy, 20, 1983, pp 21-37
- 25 M. Bonan, J.M. Demarthe, H. Renon, F. Baratin, "Chalcopyrite leaching by CuCl_2 in strong NaCl solutions", Metallurgical Transactions B, Vol. 12, 1981, pp 269-274.
- 26 P. Neo-Singouna, G. Furlais, "A kinetics study of the ferric chloride leaching of an iron-actived bulk sulfide concentrate", Hydrometallurgy, 23, 1990, pp 203-220.

- 27 J.E. Dutrizac, R.J.C. MacDonald, T.R. Ingraham, "The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acid ferric sulphate", *Trans. Met. Soc. AIME* 249, 1969, pp 955-959.
- 28 M.C. Ruiz, R. Padilla, "Copper removal from molybdenite concentrate by sodium dichromate leaching", *Hydrometallurgy*, 48, 1998, pp 313-325.
- 29 M.C. Fuertenau, C.C. Chen, K.N. Han, B.R. Palmer, "Kinetics of galena dissolution in ferric chloride solutions", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 17, 1986, pp 415-425.
- 30 I.W. Beckstead, P.B. Muñoz, J.L. Sepulveda, J.A. Herbst, J.D. Miller, F.A. Olson, M.E. Wadsworth, "Acid ferric sulfate leaching of attritor-ground chalcopyrite concentrates", in: J.C. Yannopoulos, J.C. Agarwall (Eds), *Extractive Metallurgy of Copper*, Vol. III, AIME, Warrendale, PA, 1976, pp 611-632.
- 31 T. Tran and D.A.J. Swinkels, "The kinetics of oxidation of Cu(I) chloride by oxygen in NaCl-HCl solutions", *Hydrometallurgy*, 15, 1986, pp 281-295.
- 32 E. Peters, I.H. Warren and H. Veltman, "Extractive Hydrometallurgy: Theory and Practice", Tutorial Symposium, M.T. Hepworth, de. Sect V, University of Denver, 1972.
- 33 O. Kubaschewski, C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", 5th Edition, Pergamon Press Inc., Maxwell House, Fairview Park, Elmsford, New York 10523, U.S.A.

Anexo 1

Se sabe de la termodinámica que:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (1)$$

$$\Delta G_T^\circ = \left(\Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT \right) - T \left(\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \right) \quad (2)$$

$$\Delta G_T^\circ = (\Delta H_{298}^\circ - 298 \Delta S_{298}^\circ) - (T - 298) \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - (T - 298) \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT \quad (4)$$

luego si conocemos los valores promedios de las capacidades caloríficas de las especies, las integrales de la ecuación (4) pueden ser expresados de la siguiente manera:

$$\int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = (T - 298) \left(\Delta \bar{C}_p^\circ \right)_{298}^T \quad (5)$$

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{T} dT = \ln \left(\frac{T}{298} \right) \left(\Delta \bar{C}_p^\circ \right)_{298}^T \quad (6)$$

luego reemplazamos estas integrales en la ecuación (4):

$$\Delta G_T^\circ = \Delta G_{298}^\circ - (T - 298) \Delta S_{298}^\circ + (T - 298) \left(\Delta \bar{C}_p^\circ \right)_{298}^T - T \ln \left(\frac{T}{298} \right) \left(\Delta \bar{C}_p^\circ \right)_{298}^T \quad (7)$$

Cuando no se conocen los valores promedios de las capacidades caloríficas, pero C_p° puede expresarse de la siguiente manera:

$$C_p^\circ = a + bT + cT^{-2} \quad (8)$$

se tiene que la primera integral de la ecuación (4), sería:

$$\int_{298}^T C_p^0 dT = \int_{298}^T (a + bT + cT^{-2}) dT \quad (9)$$

$$\int_{298}^T C_p^0 dT = aT + 1/2bT^2 - cT^{-1} \Big]_{298}^T \quad (10)$$

$$\int_{298}^T C_p^0 dT = a(T - 298) + 1/2b(T^2 - 298^2) - c(T^{-1} - 298^{-1}) \quad (11)$$

Para la especie $\text{CuCl}_{(s)}$ sólo se conocen sus valores **a**, **b** y **c**, los cuales son:

$$a = 8.63 \text{ cal/mol}^\circ\text{C (ref. 33)}$$

$$b = 0.01 \text{ cal/mol}^\circ\text{C (ref. 33)}$$

$$c = 0 \text{ cal/mol}^\circ\text{C (ref. 33)}$$

luego reemplazando los valores de **a**, **b** y **c** de $\text{CuCl}_{(s)}$ en la ecuación (11) para una temperatura de 100°C (373°), obtenemos:

$$\int_{298}^{373} C_p^0 dT = 898.87 \text{ cal/mol}$$

reemplazando este valor en la ecuación (5), obtenemos:

$$\bar{C}_p^0 \Big]_{298}^{373} = 11.98 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$$

además se tiene los siguientes datos para estas tres especies:

	ΔG_f° (cal/mol)	ref.	S_f° (cal/mol °K)	ref.	$\bar{C}_p^0 \Big]_{298}^{373}$ (cal/mol °C)	ref.
Cl^-	-31360	16	13.5	22	-58	22
Cu^+	11998	8	9.4	22	44	22
$\text{CuCl}_{(s)}$	-28170	11	20.6	33	11.98	*

* cálculo efectuado anteriormente.

La reacción 3.10 (de la sección 3.3), es la siguiente:



luego con la ayuda de la tabla anterior obtenemos los siguientes valores para la reacción total :

$$\Delta G^\circ = 8833.6 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S^\circ = 2.6 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta \bar{C}_p^\circ \Big|_{298}^{373} = -26.98 \text{ cal/ mol } ^\circ\text{K}$$

haciendo $T=373^\circ\text{K}$ reemplazamos estos valores en la ecuación (7), lo cual nos da:

$$\Delta G^\circ_{373} = 8833.6 - (373 - 298) \times 2.6 + (373 - 298) \times (-26.98) - 373 \times \ln(373/298) \times (-26.98)$$

luego:

$$\Delta G^\circ_{373} = 8874.3 \text{ cal/mol}$$

de la ecuación (3.31) (de la sección 3.4) se tiene que la constante de equilibrio K de la reacción (3.10) está dada por:

$$\log K = - \frac{\Delta G^\circ_{373}}{2.3RT}$$

luego reemplazando datos se tiene:

$$\log K = - \frac{8874.3}{2.3 \times 1.98 \times 373}$$

luego:

$$K = 5.9 \times 10^{-6}$$

Anexo 2

Tabla para construir figura 3.1

[Cl ⁻]	[Cl] _i	[Cl] _s	[Cu(I)] _s	[Cu ⁺]	[CuCl _{aq}]	[CuCl ₂]	[CuCl ₃ ²⁻]
0.1	0.120	0.119	0.0093	3.2x10 ⁻⁶	1.71x10 ⁻⁵	0.0088	0.0006
0.2	0.221	0.221	0.01	8.05x10 ⁻⁷	8.65x10 ⁻⁶	0.0088	0.0012
0.3	0.322	0.322	0.01	3.38x10 ⁻⁷	5.45x10 ⁻⁶	0.0083	0.0016
0.4	0.422	0.422	0.01	1.80x10 ⁻⁷	3.87x10 ⁻⁶	0.0079	0.0021
0.6	0.623	0.623	0.01	7.27x10 ⁻⁸	2.34x10 ⁻⁶	0.0072	0.0028
0.8	0.823	0.823	0.01	3.73x10 ⁻⁸	1.60x10 ⁻⁶	0.0066	0.0034
1	1.024	1.024	0.01	2.20x10 ⁻⁸	1.18x10 ⁻⁶	0.0060	0.0040
1.1	1.124	1.124	0.01	1.75x10 ⁻⁸	1.03x10 ⁻⁶	0.0058	0.0042
1.3	1.325	1.325	0.01	1.16x10 ⁻⁸	8.13x10 ⁻⁷	0.0054	0.0046
1.5	1.525	1.525	0.01	8.16x10 ⁻⁹	6.58x10 ⁻⁷	0.0050	0.0050
1.7	1.725	1.725	0.01	5.96x10 ⁻⁹	5.44x10 ⁻⁷	0.0047	0.0053
1.9	1.926	1.926	0.01	4.49x10 ⁻⁹	4.58x10 ⁻⁷	0.0044	0.0056
2.1	2.126	2.126	0.01	3.47x10 ⁻⁹	3.92x10 ⁻⁷	0.0042	0.0058
2.3	2.326	2.326	0.01	2.74x10 ⁻⁹	3.39x10 ⁻⁷	0.0040	0.0060
2.5	2.526	2.526	0.01	2.21x10 ⁻⁹	2.96x10 ⁻⁷	0.0038	0.0062
2.7	2.726	2.726	0.01	1.80x10 ⁻⁹	2.61x10 ⁻⁷	0.0036	0.0064
2.9	2.927	2.927	0.01	1.49x10 ⁻⁹	2.32x10 ⁻⁷	0.0034	0.0066
3.1	3.127	3.127	0.01	1.25x10 ⁻⁹	2.08x10 ⁻⁷	0.0033	0.0067
3.3	3.327	3.327	0.01	1.05x10 ⁻⁹	1.87x10 ⁻⁷	0.0032	0.0068
3.5	3.527	3.527	0.01	9.03x10 ⁻¹⁰	1.69x10 ⁻⁷	0.0030	0.0070
3.7	3.727	3.727	0.01	7.77x10 ⁻¹⁰	1.54x10 ⁻⁷	0.0029	0.0071
3.9	3.927	3.927	0.01	6.73x10 ⁻¹⁰	1.41x10 ⁻⁷	0.0028	0.0072
4.1	4.127	4.127	0.01	5.87x10 ⁻¹⁰	1.29x10 ⁻⁷	0.0027	0.0073
4.3	4.327	4.327	0.01	5.16x10 ⁻¹⁰	1.19x10 ⁻⁷	0.0026	0.0074
4.5	4.527	4.527	0.01	4.55x10 ⁻¹⁰	1.10x10 ⁻⁷	0.0025	0.0075
4.7	4.728	4.728	0.01	4.04x10 ⁻¹⁰	1.02x10 ⁻⁷	0.0024	0.0076
4.9	4.928	4.928	0.01	3.60x10 ⁻¹⁰	9.48x10 ⁻⁸	0.0024	0.0076
5	5.028	5.028	0.01	3.40x10 ⁻¹⁰	9.14x10 ⁻⁸	0.0023	0.0077

Tabla para construir figura 3.2

[Cl ⁻]	[Cl ₁]	[Cl ₂]	[Cu(D) ₂]	[Cu ⁺]	[CuCl _{aq}]	[CuCl ₂]	[CuCl ₃ ²⁻]
0.1	0.210	0.119	0.009	3.2x10 ⁻⁶	1.71x10 ⁻⁵	0.0088	0.0006
0.2	0.322	0.242	0.020	1.6x10 ⁻⁶	1.71x10 ⁻⁵	0.0175	0.0023
0.3	0.437	0.368	0.032	1.06x10 ⁻⁶	1.71x10 ⁻⁵	0.0263	0.0052
0.4	0.554	0.498	0.044	8x10 ⁻⁷	1.71x10 ⁻⁵	0.0351	0.0092
0.5	0.673	0.631	0.058	6.4x10 ⁻⁷	1.71x10 ⁻⁵	0.0438	0.0144
0.6	0.794	0.767	0.073	5.33x10 ⁻⁷	1.71x10 ⁻⁵	0.0526	0.0207
0.7	0.918	0.907	0.090	4.57x10 ⁻⁷	1.71x10 ⁻⁵	0.0614	0.0282
0.8	1.034	1.034	0.1	3.73x10 ⁻⁷	1.60x10 ⁻⁵	0.0655	0.0344
0.9	1.137	1.137	0.1	2.83x10 ⁻⁷	1.36x10 ⁻⁵	0.0628	0.0372
1	1.240	1.240	0.1	2.20x10 ⁻⁷	1.18x10 ⁻⁵	0.0603	0.0396
1.2	1.444	1.444	0.1	1.41x10 ⁻⁷	9.13x10 ⁻⁶	0.0559	0.0441
1.4	1.648	1.648	0.1	9.69x10 ⁻⁸	7.29x10 ⁻⁶	0.0521	0.0479
1.6	1.851	1.851	0.1	6.95x10 ⁻⁸	5.97x10 ⁻⁶	0.0488	0.0512
1.8	2.054	2.054	0.1	5.16x10 ⁻⁸	4.98x10 ⁻⁶	0.0458	0.0542
2	2.257	2.257	0.1	3.94x10 ⁻⁸	4.23x10 ⁻⁶	0.0432	0.0568
2.2	2.459	2.459	0.1	3.08x10 ⁻⁸	3.64x10 ⁻⁶	0.0409	0.0591
2.4	2.661	2.661	0.1	2.45x10 ⁻⁸	3.16x10 ⁻⁶	0.0388	0.0612
2.6	2.863	2.863	0.1	1.99x10 ⁻⁸	2.78x10 ⁻⁶	0.0369	0.0631
2.8	3.065	3.065	0.1	1.63x10 ⁻⁸	2.46x10 ⁻⁶	0.0352	0.0648
3	3.266	3.266	0.1	1.36x10 ⁻⁸	2.19x10 ⁻⁶	0.0337	0.0663
3.2	3.468	3.468	0.1	1.14x10 ⁻⁸	1.97x10 ⁻⁶	0.0322	0.0678
3.4	3.669	3.669	0.1	9.76x10 ⁻⁹	1.78x10 ⁻⁶	0.0309	0.0691
3.6	3.870	3.870	0.1	8.36x10 ⁻⁹	1.61x10 ⁻⁶	0.0297	0.0703
3.8	4.071	4.071	0.1	7.22x10 ⁻⁹	1.47x10 ⁻⁶	0.0286	0.0714
4	4.272	4.272	0.1	6.28x10 ⁻⁹	1.35x10 ⁻⁶	0.0276	0.0724
4.2	4.473	4.473	0.1	5.50x10 ⁻⁹	1.24x10 ⁻⁶	0.0266	0.0734
4.4	4.674	4.674	0.1	4.84x10 ⁻⁹	1.14x10 ⁻⁶	0.0257	0.0743
4.6	4.875	4.875	0.1	4.28x10 ⁻⁹	1.05x10 ⁻⁶	0.0249	0.0751
4.8	5.076	5.076	0.1	3.81x10 ⁻⁹	9.83x10 ⁻⁷	0.0241	0.0759

Tabla para construir figura 3.3

[Cl ⁻]	[Cl ⁻] _f	[Cu(D)] _s	[Cu ⁺]	[CuCl _{eq}]	[CuCl ₂]	[CuCl ₃ ²⁻]
0.1	0.297	0.083	5.93x10 ⁻⁵	0.00032	0.068	0.015
0.11	0.320	0.093	5.3x10 ⁻⁵	0.00032	0.075	0.018
0.13	0.351	0.1	4.02x10 ⁻⁵	0.00028	0.078	0.022
0.15	0.374	0.1	2.92x10 ⁻⁵	0.00024	0.076	0.024
0.2	0.430	0.1	1.52x10 ⁻⁵	0.00016	0.070	0.030
0.4	0.646	0.1	2.93x10 ⁻⁶	6.29 x10 ⁻⁵	0.054	0.046
0.6	0.856	0.1	1.05x10 ⁻⁶	3.41 x10 ⁻⁵	0.044	0.056
0.8	1.063	0.1	5.02x10 ⁻⁷	2.15 x10 ⁻⁵	0.037	0.063
1	1.268	0.1	2.77x10 ⁻⁷	1.49 x10 ⁻⁵	0.032	0.068
1.2	1.472	0.1	1.69x10 ⁻⁷	1.09 x10 ⁻⁵	0.028	0.072
1.4	1.675	0.1	1.11x10 ⁻⁷	8.36 x10 ⁻⁶	0.025	0.075
1.6	1.877	0.1	7.69x10 ⁻⁸	6.61 x10 ⁻⁶	0.023	0.077
1.8	2.079	0.1	5.54x10 ⁻⁸	5.35 x10 ⁻⁶	0.021	0.079
2	2.281	0.1	4.12x10 ⁻⁸	4.43 x10 ⁻⁶	0.019	0.081
2.2	2.482	0.1	3.15x10 ⁻⁸	3.72 x10 ⁻⁶	0.018	0.082
2.4	2.684	0.1	2.46x10 ⁻⁸	3.17 x10 ⁻⁶	0.016	0.084
2.6	2.885	0.1	1.96x10 ⁻⁸	2.74 x10 ⁻⁶	0.015	0.085
2.8	3.086	0.1	1.5x10 ⁻⁸	2.39 x10 ⁻⁶	0.014	0.086
3	3.287	0.1	1.35x10 ⁻⁸	2.10 x10 ⁻⁶	0.013	0.087
3.2	3.487	0.1	1.05x10 ⁻⁸	1.86 x10 ⁻⁶	0.013	0.087
3.4	3.688	0.1	9.11x10 ⁻⁹	1.66 x10 ⁻⁶	0.012	0.088
3.6	3.888	0.1	7.72x10 ⁻⁹	1.49 x10 ⁻⁶	0.011	0.089
3.8	4.089	0.1	6.61x10 ⁻⁹	1.34 x10 ⁻⁶	0.011	0.089
3.9	4.189	0.1	6.13x10 ⁻⁹	1.28 x10 ⁻⁶	0.011	0.089
4.1	4.390	0.1	5.30x10 ⁻⁹	1.16 x10 ⁻⁶	0.010	0.090
4.3	4.590	0.1	4.62x10 ⁻⁹	1.06 x10 ⁻⁶	0.010	0.090
4.5	4.791	0.1	4.05x10 ⁻⁹	9.78 x10 ⁻⁷	0.009	0.091
4.7	4.991	0.1	3.56x10 ⁻⁹	9.0 x10 ⁻⁷	0.009	0.091
4.9	5.191	0.1	3.16x10 ⁻⁹	8.31 x10 ⁻⁷	0.009	0.091
5	5.291	0.1	2.98x10 ⁻⁹	8.0 x10 ⁻⁷	0.009	0.091

Tabla para construir figura 3.4

[Cl ⁻]	[Cl] _T	[Cu ²⁺]	[CuCl ⁺]	[CuCl _{2(aq)}]	[CuCl ₃]	[CuCl ₄ ²⁻]
0.082	0.100	0.0833	0.0157	0.0009	0.0001	8.2x10 ⁻⁷
0.165	0.200	0.0698	0.0264	0.0031	0.0006	1.2x10 ⁻⁵
0.333	0.400	0.0495	0.0377	0.0090	0.0036	0.0001
0.501	0.600	0.0353	0.0406	0.0147	0.0089	0.0005
0.672	0.800	0.0254	0.0391	0.0189	0.0154	0.0012
0.846	1.000	0.0184	0.0356	0.0217	0.0222	0.0022
1.023	1.200	0.0134	0.0314	0.0231	0.0287	0.0034
1.203	1.400	0.0099	0.0273	0.0236	0.0345	0.0048
1.386	1.600	0.0074	0.0235	0.0234	0.0394	0.0063
1.572	1.800	0.0056	0.0202	0.0228	0.0435	0.0079
1.760	2.000	0.0043	0.0173	0.0220	0.0469	0.0095
1.950	2.200	0.0033	0.0149	0.0210	0.0496	0.0111
2.141	2.400	0.0026	0.0129	0.0199	0.0518	0.0127
2.333	2.600	0.0021	0.0112	0.0189	0.0534	0.0143
2.527	2.8	0.0017	0.0098	0.0179	0.0547	0.0159
2.721	3	0.0014	0.0086	0.0169	0.0557	0.0174
2.916	3.2	0.0011	0.0076	0.0160	0.0564	0.0189
3.111	3.4	0.0009	0.0067	0.0151	0.0569	0.0204
3.307	3.6	0.0008	0.0060	0.0143	0.0572	0.0218
3.503	3.8	0.0007	0.0054	0.0135	0.0574	0.0231
3.700	4	0.0006	0.0048	0.0128	0.0574	0.0244
3.897	4.2	0.0005	0.0043	0.0121	0.0573	0.0257
4.094	4.4	0.0004	0.0039	0.0115	0.0572	0.0269
4.291	4.6	0.0004	0.0035	0.0110	0.0570	0.0281
4.489	4.8	0.0003	0.0032	0.0104	0.0567	0.0293
4.686	5	0.0003	0.0029	0.0099	0.0564	0.0304

Tabla para construir figura 3.5

[Cl ⁻]	[Cl] ₂	[Cu ²⁺]	[CuCl ⁺]	[CuCl _{2(aq)}]	[CuCl ₃]	[CuCl ₄ ²⁻]
0.05	0.1	0.449	0.049	0.002	9.6x10 ⁻⁵	5.2x10 ⁻⁷
0.10	0.2	0.404	0.089	0.006	0.0007	7.9x10 ⁻⁶
0.20	0.4	0.327	0.147	0.021	0.005	0.0001
0.30	0.6	0.266	0.181	0.039	0.014	0.0004
0.40	0.8	0.216	0.198	0.057	0.028	0.001
0.50	1	0.176	0.203	0.074	0.045	0.003
0.61	1.2	0.143	0.200	0.088	0.065	0.005
0.72	1.4	0.116	0.191	0.099	0.087	0.007
0.84	1.6	0.094	0.179	0.108	0.109	0.010
0.96	1.8	0.075	0.165	0.114	0.132	0.014
1.08	2	0.061	0.150	0.117	0.153	0.019
1.21	2.2	0.049	0.135	0.118	0.173	0.024
1.35	2.4	0.039	0.121	0.118	0.192	0.030
1.49	2.6	0.032	0.108	0.116	0.209	0.036
1.64	2.8	0.025	0.096	0.113	0.224	0.042
1.79	3	0.021	0.085	0.109	0.237	0.049
1.95	3.2	0.017	0.075	0.105	0.248	0.056
2.11	3.4	0.014	0.066	0.101	0.257	0.062
2.28	3.6	0.011	0.058	0.096	0.265	0.069
2.45	3.8	0.009	0.052	0.091	0.271	0.076
2.62	4	0.008	0.046	0.087	0.276	0.083
2.79	4.2	0.006	0.041	0.083	0.280	0.090
2.97	4.4	0.005	0.037	0.079	0.283	0.097
3.15	4.6	0.005	0.033	0.075	0.285	0.103
3.33	4.8	0.004	0.030	0.071	0.286	0.110
3.51	5	0.003	0.027	0.067	0.287	0.116

Tabla para construir figura 3.6

$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Cl}]_T$	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{CuCl}^+]$	$[\text{CuCl}_2(\text{aq})]$	$[\text{CuCl}_3^-]$	$[\text{CuCl}_4^{2-}]$
0.05	0.12	0.03611	0.063	0.001	4.9×10^{-6}	5.2×10^{-9}
0.11	0.19	0.02005	0.076	0.003	2.9×10^{-5}	6.8×10^{-8}
0.15	0.24	0.01533	0.080	0.005	5.6×10^{-5}	1.8×10^{-7}
0.3	0.40	0.00787	0.082	0.010	0.0002	1.4×10^{-6}
0.5	0.61	0.00454	0.079	0.016	0.0006	6.6×10^{-6}
0.65	0.77	0.00335	0.076	0.020	0.0010	1.4×10^{-5}
0.8	0.92	0.00261	0.072	0.024	0.0015	2.5×10^{-5}
1	1.13	0.00196	0.068	0.028	0.0022	4.6×10^{-5}
1.2	1.34	0.00154	0.064	0.031	0.0029	7.4×10^{-5}
1.4	1.54	0.00124	0.060	0.034	0.0037	0.00011
1.6	1.75	0.00103	0.057	0.037	0.0046	0.00016
1.8	1.95	0.00086	0.054	0.040	0.0055	0.00021
2	2.15	0.00074	0.051	0.042	0.0065	0.00028
2.2	2.36	0.00063	0.048	0.043	0.0074	0.00035
2.4	2.56	0.00055	0.046	0.045	0.0084	0.00043
2.6	2.77	0.00048	0.044	0.046	0.0093	0.00052
2.8	2.97	0.00043	0.041	0.047	0.0103	0.00061
3	3.17	0.00038	0.039	0.048	0.0112	0.00072
3.2	3.38	0.00034	0.038	0.049	0.0122	0.00083
3.4	3.58	0.00030	0.036	0.050	0.0131	0.00095
3.6	3.78	0.00027	0.034	0.050	0.0141	0.00108
3.8	3.98	0.00025	0.033	0.051	0.0150	0.00122
4	4.19	0.00023	0.031	0.051	0.0159	0.00136
4.2	4.39	0.00021	0.030	0.051	0.0168	0.00151
4.4	4.59	0.00019	0.029	0.052	0.0176	0.00166
4.6	4.79	0.00017	0.028	0.052	0.0185	0.00182
4.8	5.00	0.00016	0.027	0.052	0.0194	0.00199
5	5.20	0.00015	0.026	0.052	0.0202	0.00216

Tabla para construir figura 3.7

[Cl ⁻]	[Cl] ₁	[Cu ⁺]	[CuCl _{0(a)}]	[CuCl ₁]	[CuCl ₂]	[CuCl ₃ ²⁻]	[Cu ²⁺]	[CuCl ⁺]	[CuCl _{2(a)}]	[CuCl ₃]	[CuCl ₄ ²⁻]
0.1	0.23	3.2x10 ⁻⁶	1.7x10 ⁻⁵	0.009	0.0006	0.0801	0.018	0.001	0.0002	1.8x10 ⁻⁶	
0.2	0.36	1.6x10 ⁻⁶	1.7x10 ⁻⁵	0.018	0.0023	0.0649	0.029	0.004	0.0010	2.3x10 ⁻⁵	
0.4	0.63	8 10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁵	0.035	0.0092	0.04321	0.039	0.011	0.0055	0.0003	
0.6	0.91	5.3x10 ⁻⁷	1.7x10 ⁻⁵	0.053	0.0207	0.0291	0.040	0.017	0.0126	0.0009	
0.8	1.18	3.7x10 ⁻⁷	1.6x10 ⁻⁵	0.066	0.0344	0.0199	0.036	0.021	0.0205	0.0019	
1	1.41	2.2x10 ⁻⁷	1.1x10 ⁻⁵	0.060	0.0396	0.0139	0.031	0.023	0.0279	0.0032	
1.2	1.64	1.4x10 ⁻⁷	9.1x10 ⁻⁶	0.056	0.0441	0.0099	0.027	0.024	0.0344	0.0047	
1.4	1.86	9.6x10 ⁻⁸	7.2x10 ⁻⁶	0.052	0.0479	0.0072	0.023	0.023	0.0397	0.0064	
1.6	2.08	6.9x10 ⁻⁸	5.9x10 ⁻⁶	0.049	0.0512	0.00538	0.019	0.023	0.0441	0.0081	
1.8	2.30	5.1x10 ⁻⁸	4.9x10 ⁻⁶	0.046	0.0542	0.0040	0.016	0.022	0.0475	0.0098	
2	2.51	3.9x10 ⁻⁸	4.2x10 ⁻⁶	0.043	0.0568	0.0031	0.014	0.021	0.0502	0.0116	
2.2	2.72	3.0x10 ⁻⁸	3.6x10 ⁻⁶	0.041	0.0591	0.0024	0.012	0.020	0.0523	0.0132	
2.4	2.93	2.4x10 ⁻⁸	3.1x10 ⁻⁶	0.039	0.0612	0.0019	0.010	0.019	0.0539	0.0149	
2.6	3.14	1.9x10 ⁻⁸	2.7x10 ⁻⁶	0.037	0.0631	0.0015	0.009	0.017	0.0551	0.0165	
2.8	3.35	1.6x10 ⁻⁸	2.4x10 ⁻⁶	0.035	0.0648	0.0012	0.008	0.017	0.0560	0.0180	
3	3.55	1.3x10 ⁻⁸	2.1x10 ⁻⁶	0.034	0.0663	0.0010	0.007	0.016	0.0566	0.0195	
3.2	3.76	1.1x10 ⁻⁸	1.9x10 ⁻⁶	0.032	0.0678	0.0008	0.006	0.015	0.0570	0.0210	
3.4	3.96	9.7x10 ⁻⁹	1.7x10 ⁻⁶	0.031	0.0691	0.0007	0.005	0.014	0.0573	0.0224	
3.6	4.17	8.3x10 ⁻⁹	1.6x10 ⁻⁶	0.030	0.0703	0.0006	0.005	0.013	0.0574	0.0238	
3.8	4.37	7.2x10 ⁻⁹	1.4x10 ⁻⁶	0.029	0.0714	0.0005	0.004	0.012	0.0574	0.0251	
4	4.58	6.2x10 ⁻⁹	1.3x10 ⁻⁶	0.028	0.0724	0.0004	0.004	0.012	0.0573	0.0264	
4.2	4.78	5.5x10 ⁻⁹	1.2x10 ⁻⁶	0.027	0.0734	0.0003	0.003	0.011	0.0571	0.0276	
4.4	4.98	4.8x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻⁶	0.026	0.0743	0.0003	0.003	0.011	0.0569	0.0288	
4.5	5.09	4.5x10 ⁻⁹	1.1x10 ⁻⁶	0.025	0.0747	0.0003	0.003	0.010	0.0567	0.0294	

Tabla para construir figura 5.1

Vel. agitac., RPM	Cu disuelto, %
52	13.81
245	62.22
395	87.41
530	87.55
680	87.41

Tabla para construir figura 5.2

flujo de O ₂ , lt/min	Cu disuelto, %
0.00	18.79
0.04	50.21
0.06	55.15
0.09	63.03
0.16	79.10
0.21	86.12
0.26	87.04
0.33	87.77

Tabla para construir figura 5.3

tiempo, min	Cu disuelto, %
0	0
5	56.40
10	73.19
15	87.74
20	91.47
30	93.65
60	94.34

Tabla para construir figura 5.4

tiempo, min	Cu disuelto, %	
	0.6M HCl	1.2M HCl
0	0	0
5	30.01	30.40
10	43.98	47.72
15	61.26	68.6
20	81.63	81.36
25	85.02	86.85
30	88.64	
40	91.16	91.99

Tabla para construir figura 5.5

[HCl] molar	Cu disuelto, %		
	1.5M Cl ⁻	2.5M Cl ⁻	3.4M Cl ⁻
0.2	79.58	88.99	92.15
0.3	81.27	88.88	92.41
0.6	83.81	89.24	92.77
0.9	83.25	89.61	91.34
1.2	83.69	90.05	90.68

Tabla para construir figura 5.6

tiempo, min	Cu disuelto, %		
	1M [Cl] _i	3M [Cl] _i	5M [Cl] _i
0	0	0	0
5	37.52	56.40	83.58
10	55.61	73.19	90.45
15		87.74	
20	83.82	91.47	94.56
30	89.50	93.65	95.89
60	94.03	94.34	96.03

Tabla para construir figura 5.7

[Cl] _T molar	Cu disuelto, %
0.4	57.59
1.0	78.18
1.5	81.28
2.5	88.88
3.4	92.42
4.0	93.15
4.5	93.53

Tabla para construir figura 5.8

tiempo, (min)	Cu disuelto, %	
	0.6M HCl	0.3M H ₂ SO ₄
0	0	0
5	30.02	30.91
10	43.98	40.95
15	61.26	54.40
20	81.63	70.63
25	85.03	86.85
30	88.64	87.19
40	91.16	91.85

Tabla para construir figura 5.9

Temper. °C	Cu disuelto, %		
	N ₂		O ₂
	0.1M CuCl ₂	0 CuCl ₂	0.1M CuCl ₂
50	31.80	50.88	52.56
60	32.20	57.91	57.66
70	35.39	65.93	70.75
80	41.33	79.14	83.10
85		84.23	
90	49.82	87.40	91.34
92.5		86.92	
95		71.86	88.78
100	55.75	62.01	77.07

Tabla para construir figura 5.10

tiempo, min	Cu disuelto, %				
	N ₂		O ₂		
	0.1M CuCl ₂	0.5M CuCl ₂	0 CuCl ₂	0.1M CuCl ₂	0.5M CuCl ₂
0	0	0	0	0	0
5	45.44	61.03	44.61	54.55	68.34
10			72.67	73.54	78.29
15			85.98	87.65	90.25
20	49.82	67.50	87.40	91.34	
25			89.28		
30			91.37	93.31	
40	50.35	69.88	92.23	93.97	94.47
60	51.19	71.13	93.07	94.02	

Tabla para construir figura 5.11

tiempo, min	peso de azufre, gr	
	elemental en el residuo	total en el residuo
0	0	7.07
3	0.07	
5	0.33	7.12
10	1.21	7.05
15	1.62	6.98
20	1.78	6.95
25	1.81	6.88
30	2.02	6.82
40	2.05	6.83

Tabla para construir figura 5.12

tiempo, min	Cu disuelto, %				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
0	0	0	0	0	0
1			15.87		16.75
2		19.37		22.14	23.66
3	20.07	24.79	27.32		31.18
4	25.05		34.71	36.82	
5	31.78	37.42	41.18	49.58	54.42
10	46.82	53.36	58.88	69.43	78.39
15	52.15	58.70	66.29	78.22	87.22
20	55.38	61.61	72.04	85.15	91.87
30	56.99	67.20	79.25	91.72	96.13
40	58.84	69.33	85.48	94.87	98.11
60	64.09	76.33	91.43	98.21	99.73

Tabla para construir figura 5.13

tiempo, min	Cu disuelto, %				
	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
0	0	0	0	0	0
1			6.57		7.39
2		9.83		12.40	13.81
3	10.48	14.87	17.22		20.81
4	15.11		24.09	26.06	
5	18.43	23.70	29.60		37.17

Tabla para construir figura 5.14

t, min	$1-2\beta/3-(1-\beta)^{2/3}$ 50°C	t, min	$1-2\beta/3-(1-\beta)^{2/3}$ 60°C	t, min	$1-2\beta/3-(1-\beta)^{2/3}$ 70°C	t, min	$1-2\beta/3-(1-\beta)^{2/3}$ 80°C	t, min	$1-2\beta/3-(1-\beta)^{2/3}$ 90°C
0	0.00	0	0	0	0	0	0	0	0
4.5	0.0037	0.3	0.0001	0.8	0.0009	1.5	0.0059	1.9	0.0111
9.5	0.0084	5.3	0.0098	5.8	0.0176	6.5	0.0414	6.9	0.0744
14.5	0.0123	10.3	0.0173	10.8	0.0330	11.5	0.0736	11.9	0.1256
24.5	0.0146	15.3	0.0226	15.8	0.0496	16.5	0.1112	16.9	0.1660
34.5	0.0176	25.3	0.0353	25.8	0.0783	26.5	0.1645		
54.5	0.0278	35.3	0.0412	35.8	0.1134				
		55.3	0.0654	55.8	0.1616				

Tabla para construir figura 5.15

T(°C)	1/T*10 ³	ln(K)
50	3.095	1.655
60	3.003	2.026
70	2.915	2.356
80	2.832	2.569
90	2.754	2.797

Tabla para construir figura 5.16

T(°C)	1/T*10 ³	ln(K)
50	3.095	-7.312
60	3.003	-6.294
70	2.915	-5.235
80	2.832	-4.360
90	2.754	-3.784

Tabla para construir figura 5.22

tiempo, min	Peso de Cu(II) en solución, gr		
	50°C	90°C	100°C
0	0	0	0
5	2.61	3.81	0.93
10	5.48	4.31	1.51
20	5.51	5.34	3.88
40	5.49	5.54	5.48

Tabla para construir figura 5.23

tiempo, min	Especies de cobre, %		
	Cu(II)	Cu(I)	Cu total
0	0	0	0
5	9.42	35.19	44.61
7	20.89	34.94	55.83
10	39.87	32.81	72.68
15	69.04	16.94	85.98
20	83.48	3.92	87.40
30	88.24	3.13	91.37
40	90.32	1.91	92.23

Tabla para construir figura 5.24

tiempo, min	Especies de cobre, %		
	Cu(II)	Cu(I)	Cu total
0	0	0	0
5	39.41	28.86	10.55
10	48.31	46.60	1.71
20	51.78	48.69	3.09
30	54.66	49.63	5.03
60	57.57	53.82	3.75

Tabla para construir figura 5.25

tiempo, min	Especies de cobre, %		
	Cu(II)	Cu(I)	Cu total
0	0	0	0
5	35.91	4.99	30.91
10	46.74	11.10	35.64
20	64.51	20.04	44.46
30	81.09	36.06	45.03
45	97.31	85.52	11.79
60	97.67	94.06	3.61