



**UNIVERSIDAD DE ANTOFAGASTA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE PROCESOS DE  
MINERALES**

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE  
SISTEMAS ACUOSOS DE MINERALES DE COBRE CON  
AGUA DE MAR, APLICADO A PROCESOS DE  
LIXIVIACIÓN**

**Pía Carolina Andrea Hernández Avendaño**

**Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de Minerales**

**Profesora Patrocinante: Dra. María Elisa Taboada Meneses**

**ANTOFAGASTA 2013**

**UNIVERSIDAD DE ANTOFAGASTA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA DE PROCESOS DE  
MINERALES**

**ESTUDIO DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE  
SISTEMAS ACUOSOS DE MINERALES DE COBRE CON  
AGUA DE MAR, APLICADO A PROCESOS DE  
LIXIVIACIÓN**

**Pía Carolina Andrea Hernández Avendaño**  
Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de Minerales

---

Profesor Patrocinante  
Dra. María Elisa Taboada

**Comisión Examinadora**

---

**Profesor 1**

---

**Profesor 2**

---

**Profesor 3**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darme la linda oportunidad de ingresar al mundo de la investigación y darme fuerzas en los momentos más difíciles de la elaboración de esta tesis. A mi esposo y familia, que con su amor infinito me acompañaron durante este largo tiempo, por darme mi espacio y motivarme cuando ya no tenía fuerzas para continuar. A mis queridos profesores y compañeros de doctorado, por siempre darme sus visiones particulares que aportaron en la realización de esta investigación. A la Universidad de Antofagasta, Mecesup, Conicyt y Beca de Tesis en la Industria, por ayudarme con el financiamiento de mis estudios, pruebas experimentales, asistencias a congresos y pasantía. A todos ustedes, muchas gracias. Son parte de mis logros.

## ÍNDICE

<i>Contenido</i>	<i>Página</i>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>III</b>
<b>1. ÍNDICE.....</b>	<b>IV</b>
<b>2. INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>VII</b>
<b>3. INDICE DE TABLAS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>4. NOMENCLATURA .....</b>	<b>XVIII</b>
<b>5. RESUMEN.....</b>	<b>XX</b>
<b>1. CAPÍTULO I ANTECEDENTES GENERALES .....</b>	<b>22</b>
1.1. INTRODUCCIÓN.....	22
1.2. PROBLEMÁTICA Y OBJETIVOS DE LA TESIS .....	26
1.3. LA MINERÍA DE COBRE EN CHILE .....	28
1.3.1 <i>Minerales de cobre en Chile</i> .....	29
1.3.2 <i>Minerales sulfurados</i> .....	30
1.3.2.1 Calcopirita .....	31
1.3.2.2 Proceso para minerales sulfurados de cobre .....	32
1.4. LIXIVIACIÓN .....	33
1.5. HIDROMETALURGIA DEL COBRE EN MEDIO CLORURADO.....	34
1.6. AGUA DE MAR .....	36
1.7. AGUA DE MAR EN LA MINERÍA.....	38
<b>2. CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>44</b>
2.1. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL AGUA DE MAR Y EQUILIBRIOS QUÍMICOS .....	44
2.2. ESTUDIOS CON IONES PRESENTES EN AGUA DE MAR .....	51
2.3. ESTUDIOS CON SULFATO DE COBRE.....	52
2.4. LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE .....	58
2.5. LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA .....	61
2.5.1 <i>Utilizando medio clorurado</i> .....	66
2.5.2 <i>Utilizando medio nitrato: Ácido nítrico, nitrato de sodio</i> .....	76
2.5.3 <i>Activación mecánica</i> .....	78
2.6. ESTUDIOS EN MEDIOS CLORURADOS .....	79
2.7. PROCESOS DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO CLORURADO .....	96
<b>3. CAPÍTULO III MATERIALES Y METODOLOGÍA.....</b>	<b>99</b>
3.1. REACTIVOS.....	99

3.2.	EQUIPOS E INSTRUMENTAL.....	100
3.2.1	<i>Determinación de saturación.....</i>	100
3.2.2	<i>Determinación de propiedades.....</i>	101
3.2.2.1	Densidad .....	101
3.2.2.2	Índice de Refracción .....	101
3.2.2.3	Conductividad Eléctrica.....	102
3.2.2.4	Viscosidad Cinemática.....	103
3.2.2.5	pH y Eh.....	103
3.2.3	<i>Disminución de tamaño de mineral.....</i>	104
3.2.4	<i>Lixiviación por agitación.....</i>	107
3.3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	108
3.3.1	<i>Preparación de soluciones saturadas sistema CuSO<sub>4</sub> + agua de mar a pH = 2.....</i>	108
3.3.2	<i>Preparación de soluciones insaturadas sistema CuSO<sub>4</sub> + agua de mar a pH = 2.....</i>	110
3.3.3	<i>Procedimiento de lixiviación por agitación del mineral de cobre.....</i>	111
3.3.4	<i>Caracterización del mineral.....</i>	111
3.3.4.1	Caracterización granulométrica .....	111
3.3.4.2	Caracterización química.....	114
3.3.4.3	Caracterización por mineralogía óptica.....	115
3.3.4.4	Caracterización mineralógica por difracción de rayos X.....	117
3.3.4.5	Determinación de humedad.....	119
3.3.4.6	Determinación de la densidad aparente del mineral.....	119
<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>120</b>
4.1.	PROPIEDADES AGUA DE MAR.....	120
4.2.	SISTEMA CU <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Y AGUA DE MAR A PH = 2.....	124
4.2.1	<i>Solubilidad y propiedades físicas.....</i>	124
4.2.2	<i>Soluciones insaturadas.....</i>	130
4.2.2.1	Correlación de propiedades en la insaturación.....	136
4.3.	LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE COBRE.....	141
4.3.1	<i>Sistemas con ácido sulfúrico.....</i>	144
4.3.2	<i>Sistemas con ácido clorhídrico.....</i>	147
4.3.3	<i>Sistemas con ácido nítrico.....</i>	160
4.3.4	<i>Comparación entre sistemas.....</i>	163
4.3.4.1	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.....	163
4.3.4.2	Efecto del tipo de ácido.....	164
4.3.4.3	Efecto del tipo de ácido en un sistema con cloruro de sodio.....	165
4.3.4.4	Efecto del tipo de ácido en un sistema con cloruro de sodio y cúprico.....	166
4.3.5	<i>Sistemas con nitrato.....</i>	167
4.3.5.1	Efecto de la temperatura.....	171
4.3.5.2	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.....	175
4.3.5.3	Efecto de la concentración de nitrato de sodio.....	178
4.3.5.4	Efecto de la concentración de ácido y nitrato.....	181
4.3.5.5	Efecto del tipo de nitrato.....	185
4.3.5.6	Efecto de solución salina sintética.....	188
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES.....</b>	<b>192</b>
	AGUA DE MAR Y AGUA PURA.....	192
	SISTEMAS CU <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AGUA DE MAR ÁCIDA Y CU <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AGUA PURA.....	192
	LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA.....	193

6. REFERENCIAS .....195

7. ANEXOS.....209

INDICE DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1.1 Proceso de flotación para la producción de concentrado de cobre <sup>2</sup> .....	23
Figura 1.2 Proceso hidrometalúrgico para la producción de cobre <sup>2</sup> .....	23
Figura 1.3 Consumo de agua fresca en la minería del cobre (%) por regiones en el año 2010 <sup>2</sup> .....	24
Figura 1.4 Distribución del consumo de agua fresca en la minería del cobre (%) por destino en el año 2010 <sup>2</sup> .....	25
Figura 1.5 Calcopirita natural.....	32
Figura 1.6 Diagrama de especies del sistema Cu-Cl-H <sub>2</sub> O a 25 °C en función de [Cl]. Condiciones: Cu(I) = Cu(II) = 0,1M <sup>11</sup> .....	36
Figura 2.1 Diagramas de equilibrio para cobre en agua de mar a 25 °C. Fases sólidas tomadas en consideración: a) Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuCl, CuO, Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl, b) Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuCl, Cu(OH) <sub>2</sub> , Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl, c) Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuCl, CuO, CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> , d) Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuCl, Cu(OH) <sub>2</sub> , CuCO <sub>3</sub> ·Cu(OH) <sub>2</sub> . <sup>31</sup> .....	46
Figura 2.2 Dependencia de la temperatura con la conductividad eléctrica de agua de mar a diferentes salinidades <sup>61</sup> .....	49
Figura 2.3 Bahía San Jorge, Antofagasta, Chile <sup>65</sup> .....	50
Figura 2.4 Solubilidades en el sistema cuaternario Na-Cu-Cl-SO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O a 298.15 K <sup>84</sup> .....	55
Figura 2.5 Conductividad específica, κ, de soluciones de CuSO <sub>4</sub> en un rango de temperaturas entre 5 y 35 °C en función de la molalidad. Puntos representan datos experimentales y línea llena corresponde a la ecuación Casteel-Amis <sup>89</sup> .....	57
Figura 2.6 Imagen de la superficie y de una sección transversal del cristal de calcopirita lixiviada a 100 h (fila superior) y 480 h (fila inferior) en 1 M CuCl <sub>2</sub> – 0.2 M HCl a 90 °C <sup>128</sup> .....	68
Figura 2.7 Concentración (M) de Fe(II), Fe(III), Cu(I) y Cu(II) versus tiempo (h). <sup>129</sup> .....	69
Figura 2.8 Solubilidad del sistema CuCl-NaCl-H <sub>2</sub> O a diferentes temperaturas según Winand. ○ = 5 °C; ● = 22 °C; Δ = 50 °C; ▲ = 75 °C <sup>136</sup> .....	81
Figura 2.9 Solubilidad de Cu(I) en el sistema CuCl-FeCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -NaCl-HCl a 30 °C según Winand. Líneas continuas = iso-concentración de Zn(II); línea segmentada = iso-concentración de Fe(II); concentración de Zn(II): ○ = 0; ● = 0.64 M; ▲ = 0.5 M; concentración de Fe(II): 1 = 0.2 M; 2 = 0.25 M; 3 = 0.5 M; 4 = 0.75 M; 5 = ≥ 1 M <sup>136</sup> .....	82
Figura 2.10 Datos de solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu(II) a 50 °C. ● = sistema CuCl <sub>2</sub> -NaCl-HCl-H <sub>2</sub> O; Δ = CuCl <sub>2</sub> -ZnCl <sub>2</sub> -NaCl-HCl-H <sub>2</sub> O; 1 = [Zn(II)] = 0.5 M; 2 = [Zn(II)] = 1.5 M; ○ = sistema CuCl <sub>2</sub> -FeCl <sub>3</sub> -NaCl-HCl-H <sub>2</sub> O; 3 = [Fe(III)] = 0.5 M; 4 = [Fe(III)] = 1 M; 5 = [Fe(III)] = 1.5 M <sup>136</sup> .....	83

Figura 2.11 Solubilidad de $\text{CuCl}_2$ en agua, en función de la temperatura <sup>136</sup> .	83
Figura 2.12 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-agua a 25 °C <sup>136</sup> .	84
Figura 2.13 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-azufre-agua a 25 °C <sup>136</sup> .	85
Figura 2.14 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-cloro-agua a 25 °C <sup>136</sup> .	85
Figura 2.15 Diagrama de predominancia existencia, $\text{pCl}^-$ versus $\text{pSO}_4^-$ para el sistema 0.01 M Cu(II) en 0.73 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 0.09$ . $\text{SO}_4^-$ representa concentración generalizada de sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-} + \text{HSO}_4^-$ ) <sup>171</sup> .	86
Figura 2.16 Diagrama de predominancia existencia, $\text{pCl}^-$ versus $\text{pSO}_4^-$ para el sistema 0.01 M Cu(I) en 0.73 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{pH} = 0.09$ <sup>171</sup> .	87
Figura 2.17 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu(II) – Cu(I) – Cu(0) – $\text{Cl}^-$ - $\text{SO}_4^-$ calculado de datos termodinámicos <sup>171</sup> .	88
Figura 2.18 Diagrama de predominancia existencia, $\text{pCl}^-$ - $\text{pH}$ de especies de Cu(II) a $\text{pNH}_3^- = 0$ (1 M $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y $-\log [\text{Cu(II)}] = 2$ . $\text{NH}_3^-$ representa concentración generalizada de ( $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ) <sup>171</sup> .	88
Figura 2.19 Efecto de la concentración de cloruro en la especiación de cobre (II) y hierro (III) basado en los datos de la Tabla 2.2 y de la concentración total del ión metal de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .	95
Figura 3.1 Balanza analítica .	100
Figura 3.2 Baño termostático giratorio .	101
Figura 3.3 Densímetro .	101
Figura 3.4 Refractómetro .	102
Figura 3.5 Conductivímetro .	102
Figura 3.6 Viscosímetro .	103
Figura 3.7 Equipo para medición de pH y Eh .	104
Figura 3.8 Mineral cabeza .	104
Figura 3.9 Chancador de Mandíbula para disminución de tamaño del mineral .	105
Figura 3.10 Mineral a distintos tamaños después de los procesos de chancado .	105
Figura 3.11 Molino de bolas para disminución de tamaño del mineral .	105
Figura 3.12 Mineral obtenido después del proceso de molienda .	106
Figura 3.13 Mineral tamizado .	106
Figura 3.14 Agitador de tamiz analítico .	106
Figura 3.15 Sistema de lixiviación por agitación .	107
Figura 3.16 Sistema de filtración de muestras .	108
Figura 3.17 Sistema de filtración .	108
Figura 3.18 Soluciones sobresaturadas de $\text{CuSO}_4$ + agua de Mar ácida a 25 °C .	109
Figura 3.19 Soluciones insaturadas del sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida .	110

Figura 3.20 Analizador de tamaño de partícula automático Microtrac S3500.....	112
Figura 3.21 Distribución volumétrica de tamaño de partícula del mineral utilizado. Eje y muestra el porcentaje acumulado, eje secundario y, muestra el porcentaje retenido, eje x muestra el tamaño de partícula en micrómetros. ....	112
Figura 3.22 Distribución de minerales opacos.....	117
Figura 3.23 Difractograma correspondiente a la muestra de mineral.....	118
Figura 3.24 Equipo para medición densidad aparente. ....	119
Figura 4.1 Densidad (g/mL) en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura <sup>199</sup> . ....	120
Figura 4.2 Índice de refracción en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura <sup>200</sup> . ....	121
Figura 4.3 Viscosidad absoluta (cp) en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura. ....	122
Figura 4.4 Conductividad eléctrica en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura <sup>201</sup> . ....	123
Figura 4.5 Curvas de solubilidades del sistema: ■, CuSO <sub>4</sub> + agua y ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida, a distintas temperaturas (°C). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. ....	126
Figura 4.6 Densidad (g/mL) del sistema: ■, CuSO <sub>4</sub> + agua y ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida, a distintas temperaturas (°C). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. ....	126
Figura 4.7 Índice de refracción del sistema: ■, CuSO <sub>4</sub> + agua y ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida, a distintas temperaturas (°C). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. ....	127
Figura 4.8 Viscosidad (cp) del sistema: ■, CuSO <sub>4</sub> + agua y ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida, a distintas temperaturas (°C). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. ....	127
Figura 4.9 Conductividad eléctrica del sistema: ■, CuSO <sub>4</sub> + agua y ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida, a distintas temperaturas (°C). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. ....	128
Figura 4.10 pH final de la solución saturada del sistema ♦, CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida a distintas concentraciones de CuSO <sub>4</sub> (%). ....	128
Figura 4.11 Densidad (g/mL) de soluciones insaturadas del sistema CuSO <sub>4</sub> + agua de mar ácida a distintas temperaturas (°C) y distintas concentraciones: ♦, 0.1 m; ■, 0.25 m; ▲, 0.4 m; ●, 0.55 m; x,	

0.7 m; \*, 0.85 m; ▲, 1 m, ♦ 1,15 m, ◆, 1.35 m, ■, 1.5 m, ▲, 1.65 m, x, 1.8 m y ●, concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales..... 133

Figura 4.12 Índice de refracción de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones: ◆, 0.1 m; ■, 0.25 m; ▲, 0.4 m; ●, 0.55 m; x, 0.7 m; \*, 0.85 m; ▲, 1 m, ♦ 1,15 m, ◆, 1.35 m, ■, 1.5 m, ▲, 1.65 m, x, 1.8 m y ●, concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales. 134

Figura 4.13 Viscosidad (cp) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones: ◆, 0.1 m; ■, 0.25 m; ▲, 0.4 m; ●, 0.55 m; x, 0.7 m; \*, 0.85 m; ▲, 1 m, ♦ 1,15 m, ◆, 1.35 m, ■, 1.5 m, ▲, 1.65 m, x, 1.8 m y ●, concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales..... 134

Figura 4.14 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones: ◆, 0.1 m; ■, 0.25 m; ▲, 0.4 m; ●, 0.55 m; x, 0.7 m; \*, 0.85 m; ▲, 1 m, ♦ 1,15 m, ◆, 1.35 m, ■, 1.5 m, ▲, 1.65 m, x, 1.8 m y ●, concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales..... 135

Figura 4.15 Densidad (g/mL) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. (▲, —, 25  $^{\circ}\text{C}$ , ■, —, 50  $^{\circ}\text{C}$ ). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración)..... 138

Figura 4.16 Índice de refracción de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. (▲, —, 25  $^{\circ}\text{C}$ , ◆, —, 35  $^{\circ}\text{C}$ , ●, —, 45  $^{\circ}\text{C}$ ). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).. 138

Figura 4.17 Viscosidad (cp) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. (▲, —, 25  $^{\circ}\text{C}$ , ●, —, 30  $^{\circ}\text{C}$ , ◆, —, 35  $^{\circ}\text{C}$ , ▲, —, 40  $^{\circ}\text{C}$ , ●, —, 45  $^{\circ}\text{C}$ , ■, —, 50  $^{\circ}\text{C}$ ). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración)..... 139

Figura 4.18 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. (▲, —, 25  $^{\circ}\text{C}$ , ●, —, 30  $^{\circ}\text{C}$ , ◆, —, 35  $^{\circ}\text{C}$ , ▲, —, 40  $^{\circ}\text{C}$ , ●, —, 45  $^{\circ}\text{C}$ , ■, —, 50  $^{\circ}\text{C}$ ). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración)..... 139

Figura 4.19 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 32. (▲, —, 25 °C, ●, —, 30 °C ◆, —, 35 °C, ▲, —, 40 °C, ●, —, 45 °C, ■, —, 50 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración)..... 140

Figura 4.20 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5) + NaCl (16 g/L) +  $\text{Cu}^{2+}$  (5 g/L) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura. .... 144

Figura 4.21 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5) + NaCl (16 g/L) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura. .... 144

Figura 4.22 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura. .... 145

Figura 4.23 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas en agua de mar: ●,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua de mar, ▲,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl + agua de mar, +,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + agua de mar..... 146

Figura 4.24 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas en agua pura: ■,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua pura, ◆,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + NaCl + agua pura, ✱,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + agua pura. .... 146

Figura 4.25 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua de mar, ■, HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua pura. .... 148

Figura 4.26 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua de mar, ■, HCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua pura. .... 148

Figura 4.27 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua de mar, ■, HCl + NaCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua pura. .... 149

Figura 4.28 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua de mar, ■, HCl +  $\text{Cu}^{2+}$  + agua pura..... 149

Figura 4.29 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + agua de mar, ■, HCl + NaCl + agua pura. .... 150

Figura 4.30 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura..... 150

Figura 4.31 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua de mar, ■, HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua pura, ▲, HCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua de mar, ◆, HCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua pura..... 152

Figura 4.32 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura. .... 153

Figura 4.33 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura. .... 154

Figura 4.34 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura..... 155

Figura 4.35 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura..... 156

Figura 4.36 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura..... 157

Figura 4.37 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + agua de mar, ■, HCl + NaCl + agua pura, ▲, HCl + agua de mar, ◆, HCl + agua pura. .... 158

Figura 4.38 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura, +, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ✱, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura. .... 159

Figura 4.39 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura, +, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ✱, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura. .... 160

Figura 4.40 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua de mar, ■, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua pura. .... 161

Figura 4.41 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HNO<sub>3</sub> + agua de mar, ■, HNO<sub>3</sub> + agua pura ..... 161

Figura 4.42 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua de mar, ■, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua pura, ▲, HNO<sub>3</sub> + agua de mar, ◆, HNO<sub>3</sub> + agua pura..... 162

Figura 4.43 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el sistema. ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.32 M) + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.32 M) + agua pura, ▲, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua de mar, ◆, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua pura. .... 163

Figura 4.44 Efecto del tipo de ácido en el sistema, a pH = 0.5: ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + agua pura, ▲, HCl + agua de mar, ◆, HCl + agua pura, +, HNO<sub>3</sub> + agua de mar, ✱, HNO<sub>3</sub> + agua pura. .... 164

Figura 4.45 Efecto del tipo de ácido en un sistema con NaCl. ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura, +, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua de mar, ✱, HNO<sub>3</sub> + NaCl + agua pura..... 165

Figura 4.46 Efecto del tipo de ácido en un sistema con NaCl y Cu<sup>2+</sup>. ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura..... 166

Figura 4.47 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) + agua pura. .... 167

Figura 4.48 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) + agua pura..... 168

Figura 4.49 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua pura, ▲, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) + agua de mar, ◆, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) + agua pura. .... 169

Figura 4.50 Efecto de la temperatura para el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M). ●, 45 °C, agua de mar, ■, 45 °C, agua pura, ▲, 40 °C, agua de mar, ◆, 40 °C, agua pura, +, 35 °C, agua de mar, ✱, 35 °C, agua pura, ●, 30 °C, agua de mar, ■, 30 °C, agua pura..... 171

Figura 4.51 pH en función de la temperatura (°C) de los sistemas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 172

Figura 4.52 Conductividad (mS/cm) en función de la temperatura (°C) de los sistemas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 173

Figura 4.53 Densidad (g/mL) en función de la temperatura (°C) de los sistemas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) en: ●, agua de mar, final; ■, agua pura, final..... 173

Figura 4.54 Viscosidad (cp) en función de la temperatura (°C) de los sistemas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) en: ●, agua de mar, final; ■, agua pura, final..... 174

Figura 4.55 Efecto de la concentración de ácido manteniendo la concentración de NaNO<sub>3</sub> en 1 M, a 45 °C. ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1M, agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1 M, agua pura, ▲, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5 M, agua de mar, ◆, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.5 M, agua pura, +, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.25 M, agua de mar, ✱, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.25 M, agua pura.. 175

Figura 4.56 pH en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 176

Figura 4.57 Conductividad (mS/cm) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final. .... 176

Figura 4.58 Densidad (g/mL) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 177

Figura 4.59 Viscosidad (cp) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 177

Figura 4.60 Efecto de la concentración de nitrato de sodio manteniendo la concentración de  $H_2SO_4$  en 1 M, a 45 °C. ●,  $NaNO_3 = 1M$ , agua de mar, ■,  $NaNO_3 = 1 M$ , agua pura, ▲,  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua de mar, ◆,  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua pura, +,  $NaNO_3 = 0.25 M$ , agua de mar, \*,  $NaNO_3 = 0.25 M$ , agua pura..... 178

Figura 4.61 pH en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final. .... 179

Figura 4.62 Conductividad (mS/cm) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final. .... 180

Figura 4.63 Densidad (g/mL) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 180

Figura 4.64 Viscosidad (cp) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 181

Figura 4.65 Efecto de la variación de concentración en la solución lixiviante, ●,  $H_2SO_4 = 1 M$  y  $NaNO_3 = 1M$ , agua de mar, ■,  $H_2SO_4 = 1 M$  y  $NaNO_3 = 1 M$ , agua pura, ▲,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua de mar, ◆,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua pura. .... 182

Figura 4.66 pH en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 183

Figura 4.67 Conductividad (mS/cm) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 183

Figura 4.68 Densidad (g/mL) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final..... 184

Figura 4.69 Viscosidad (cp) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 184

Figura 4.70 Efecto del tipo de nitrato utilizado en la solución lixiviante, ●,  $H_2SO_4 = 0.5$  M y  $KNO_3 = 0.5$  M, agua de mar, ■,  $H_2SO_4 = 0.5$  M y  $KNO_3 = 0.5$  M, agua pura, ▲,  $H_2SO_4 = 0.5$  M y  $NaNO_3 = 0.5$  M, agua de mar, ◆,  $H_2SO_4 = 0.5$  M y  $NaNO_3 = 0.5$  M, agua pura. .... 185

Figura 4.71 pH en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $NaNO_3$  o  $KNO_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final..... 186

Figura 4.72 Conductividad (mS/cm) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $NaNO_3$  o  $KNO_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final. .... 186

Figura 4.73 Densidad (g/mL) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $NaNO_3$  o  $KNO_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final..... 187

Figura 4.74 Viscosidad (cp) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $NaNO_3$  o  $KNO_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final. .... 187

Figura 4.75 Comparación entre las curvas de recuperación de cobre en solución utilizando: ●,  $H_2SO_4 = 1$  M y  $NaNO_3 = 1$  M, agua de mar natural, ■,  $H_2SO_4 = 1$  M y  $NaNO_3 = 1$  M, solución compuesta por NaCl (35 g/L) con agua destilada a la misma fuerza iónica que la del agua de mar. .... 188

Figura 4.76 pH en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) de los sistemas: ●, inicio y ■, final. .... 189

Figura 4.77 Conductividad (mS/cm) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) de los sistemas: ●, inicio y ■, final..... 189

Figura 4.78 Densidad (g/mL) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) medido a las soluciones finales..... 190

Figura 4.79 Viscosidad (cp) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) medido a las soluciones finales..... 190

## INDICE DE TABLAS

	<i><b>Página</b></i>
Tabla 1.1 Principales especies minerales de cobre de importancia económica <sup>7</sup> .....	29
Tabla 1.2 Componentes principales del agua de mar en mol/kg de solución <sup>12</sup> .....	37
Tabla 1.3 Composición del agua de mar, asumiendo total ionización <sup>13</sup> .....	37
Tabla 1.4 Comparación de componentes en agua de mar natural y desalada <sup>22</sup> .....	42
Tabla 2.1 Promedio de los metales disueltos medidos en distintos puntos de la costa de la Bahía San Jorge <sup>65</sup> .....	51
Tabla 2.2 Efecto de la fuerza iónica (I) en constantes de equilibrio (log K) para complejos de hierro(III) y cobre(II) <sup>185</sup> .....	94
Tabla 3.1 Principales iones presentes en el agua de mar de la Bahía San Jorge (Chile), en mg/L. ....	100
Tabla 3.2 Concentración de soluciones insaturadas .....	110
Tabla 3.3 Análisis granulométrico del mineral. ....	113
Tabla 3.4 Percentiles de la distribución de tamaño. ....	114
Tabla 3.5 Resultado de análisis químico de una muestra de mineral. ....	115
Tabla 3.6 Caracterización del mineral utilizado, en porcentaje .....	116
Tabla 3.7 Fases cristalinas identificadas en el mineral. ....	118
Tabla 3.8 Humedad del mineral. ....	119
Tabla 4.1 Densidad de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura. ....	120
Tabla 4.2 Índice de refracción de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura. ....	121
Tabla 4.3 Viscosidad absoluta de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura. ....	122
Tabla 4.4 conductividad eléctrica de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura. ....	123
Tabla 4.5 Datos de solubilidad y propiedades del sistema CuSO <sub>4</sub> + Agua de mar a pH = 2 a distintas temperaturas obtenidos experimentalmente .....	124
Tabla 4.6 Datos de solubilidad y propiedades del sistema CuSO <sub>4</sub> + agua a distintas temperaturas. ....	125
Tabla 4.7 Porcentajes de diferencias entre (1) sistemas CuSO <sub>4</sub> con agua y con agua de mar y (2) agua pura y agua de mar. ....	130

Tabla 4.8 Datos obtenidos del sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida a distintas concentraciones de insaturación y temperatura.....	130
Tabla 4.9 Valores de los parámetros para las ecuaciones 30 y 31 para densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad de soluciones insaturadas del sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida.....	136
Tabla 4.10 Parámetros para la ecuación de conductividad 32.....	137
Tabla 4.11 Valores experimentales y calculados de densidad (g/mL), índice de refracción y viscosidad (cp) utilizando ecuación 29, y conductividad (mS/cm) utilizando ecuación 29 y 32, para soluciones saturadas del sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida a distintas temperaturas.....	140
Tabla 4.12 Propiedades de las soluciones lixiviantes iniciales y finales junto con el porcentaje de recuperación de cobre después de 7 días de lixiviación de los sistemas estudiados.....	143
Tabla 4.13 Propiedades de las soluciones lixiviantes iniciales y finales junto con el porcentaje de recuperación de cobre de los sistemas estudiados con nitrato.....	170

## NOMENCLATURA

AAD: desviación absoluta promedio.

$A_i$  y  $B_i$ : parámetros.

C: molaridad, mol/l.

Cl %: clorinidad, porcentaje.

$c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  y  $c_4$ : constantes empíricas.

EW: electrowinning.

H: entalpía, kcal.

I: fuerza iónica, mol/kg.

K: constante de equilibrio.

m: molalidad, mol/kg.

$M_w$ : masa molar del soluto, g/mol.

$n_D$ : índice de refracción.

s: solubilidad, g soluto/100 g solución.

S: salinidad práctica, g/kg.

S %: salinidad, porcentaje.

SHE: electrodo normal de hidrógeno, potencial de referencia.

$S_R$ : salinidad de agua de mar de referencia, g/kg.

SX: extracción por solventes.

T: temperatura, °C.

Y: propiedad física.

$Y_{H_2O}$ : propiedad física del agua.

$Y_R$ : razón entre el valor experimental de la propiedad física  $i$  y la propiedad física del agua.

$w_i$ : fracción másica del soluto  $i$ .

$w_w$ : fracción másica del agua.

$\alpha$  y  $\beta$ : parámetros.

$\phi_v$ : volumen aparente molar de la solución, l/mol.

$\rho_0$ : densidad del solvente, g/ml.

$\rho$ : densidad de la solución, g/ml.

$\kappa$ : conductividad eléctrica, mS/cm.

$\kappa_{max}$ : conductividad específica máxima.

$\eta$ : viscosidad de la solución, cp.

$\eta_0$ : viscosidad del solvente, cp.

$\eta_i$ : viscosidad del soluto i, cp.

$\eta_m$ : viscosidad de la mezcla, cp.

$\eta_R$ : viscosidad relativa, cp.

$\eta_w$ : viscosidad del agua, cp.

$\mu$ : *molalidad*.

$\bar{v}_{app,i}$ : volumen específico del electrolito i, m<sup>3</sup>/kg.

$v_1, v_2, v_3, v_4, v_5$  y  $v_6$ : constantes adimensionales empíricas.

## RESUMEN

Actualmente el recurso hídrico es escaso debido a la alta demanda que existe a nivel mundial. Esta escasez afecta en los procesos productivos, donde en Chile, la minería del cobre es la principal fuente económica. El agua de mar es una alternativa para suplir la carencia de agua. Por este motivo, en esta investigación se estudia el efecto del agua de mar en el equilibrio sólido líquido del sistema sulfato de cobre en medio ácido, así como también se estudia el efecto, en el proceso de lixiviación de un mineral de cobre (calcopirita), utilizando distintas soluciones lixiviantes.

Inicialmente, se determinan distintas propiedades de agua de mar natural (densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad) a distintas temperaturas, para conocer su comportamiento. Luego se trabaja con el sistema  $\text{CuSO}_4$  en agua de mar a  $\text{pH} = 2$  y se estudia el equilibrio sólido-líquido a distintas temperaturas desde 25 a 50 °C, midiendo sus propiedades físicas en condiciones de saturación e insaturación. Este sistema es comparado con las propiedades de  $\text{CuSO}_4$  + agua a las mismas temperaturas estudiadas. Las solubilidades y propiedades de ambos sistemas (con agua de mar y con agua pura) son similares, la mayor diferencia se encuentra en las conductividades. Esto podría sugerir que el agua de mar puede ser utilizado para la lixiviación de minerales de cobre sin producir mayores efectos en el equilibrio y en sus propiedades físicas.

Posteriormente se lixivia mineral natural que contiene calcopirita como única fuente de cobre, utilizando tres diferentes ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), distintos oxidantes ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), medio clorurado ( $\text{NaCl}$ ) y usando como solvente agua de mar y agua pura. Se realizan pruebas paralelas de lixiviación por agitación en laboratorio a una temperatura de 45 °C. Comparando todos los sistemas estudiados, el que presenta mejores resultados es el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M) + agua de mar con una recuperación de cobre de 78.8 % en 3 días de lixiviación y casi completa, en 7 días. Los sistemas que utilizaron nitrato como oxidante en un medio ácido, presentaron mejores resultados que aquellos sistemas donde el nitrato estaba ausente, en estos casos, el mejor resultado se obtiene del sistema  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} = 0.5$ ) + agua de mar con un 37.4 % de recuperación de cobre en solución en 7 días de lixiviación. En general, los iones cúpricos presentaron un efecto negativo en las pruebas de lixiviación realizadas, opuesto al caso de los iones férricos; una alta concentración de cloruros no es óptima para obtener buenos resultados, basta con que esté presente en una pequeña cantidad; el tipo de ácido utilizado presenta diferentes comportamientos según el solvente a utilizar y los iones presentes, aunque por economía, es preferible utilizar ácido sulfúrico. La mayoría de los sistemas estudiados usando

como solvente agua de mar, presentaron mejores resultados de recuperación de cobre que en agua pura. Se puede concluir que el uso de agua de mar en la lixiviación de calcopirita puede presentar buenos resultados y mejores que usando agua pura bajo ciertas condiciones lixiviantes. Es necesario mayor análisis de las impurezas que se producirían, de la liberación de gases producidos durante la reacción y de los costos asociados a reactivos y equipos al utilizar agua de mar en el proceso.

## CAPÍTULO I ANTECEDENTES GENERALES

### 1.1. Introducción

Actualmente, existe una disminución en la disponibilidad del recurso hídrico a nivel mundial, debido principalmente al cambio climático, al aumento de la población y al crecimiento de las industrias, que trae como consecuencia que el agua cada vez sea un recurso más valioso. La disponibilidad del recurso hídrico en una faena minera, es de gran importancia para los procesos que desarrolla por lo tanto una buena gestión es indispensable. En Chile, la actividad minera se concentra mayoritariamente en el norte del país, que es una zona desértica con escasas y a veces nulas precipitaciones, con recursos hídricos superficiales limitados y con una gran demanda de agua por parte de las distintas actividades productivas.

En Chile, los sectores consumidores de agua están determinados por los siguientes porcentajes: 84.5 % se utiliza para riego, 6.5 % se utiliza en la industria, 4.5 % se utiliza en minería, y el resto, 4.4 % se utiliza como agua potable<sup>1</sup>.

El consumo de agua en la minería del cobre, incluye el uso de agua fresca para reponer las pérdidas producidas en el proceso de producción, como evaporación, descarte de soluciones y lavado de soluciones. El agua se utiliza principalmente en los procesos de concentración por flotación, en el transporte de concentrados y relaves, y se pierde a través de la evaporación e infiltraciones en los tranques (ver Figura 1.1). En el proceso hidrometalúrgico se utiliza en la lixiviación, extracción por solventes y electroobtención (ver Figura 1.2).

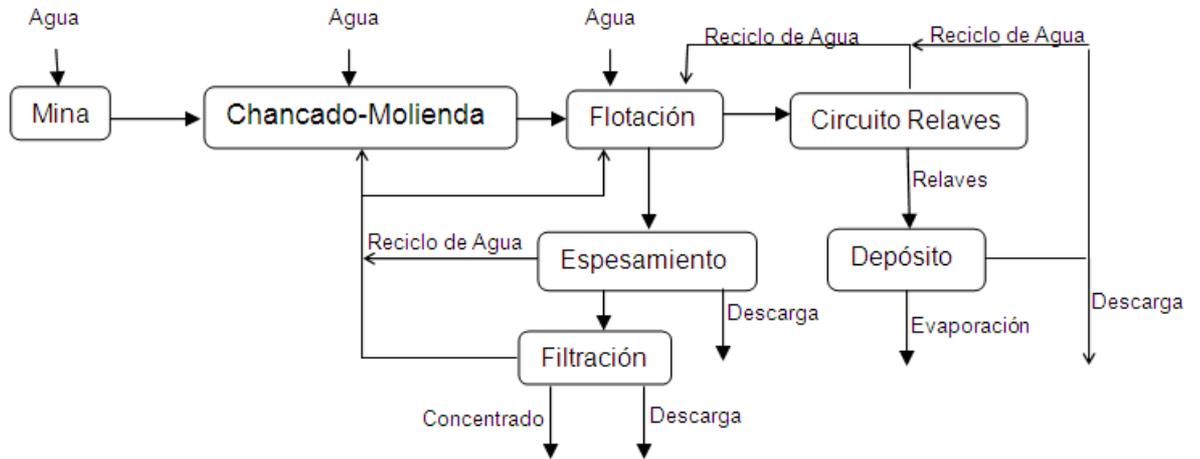


Figura 1.1 Proceso de flotación para la producción de concentrado de cobre<sup>2</sup>.

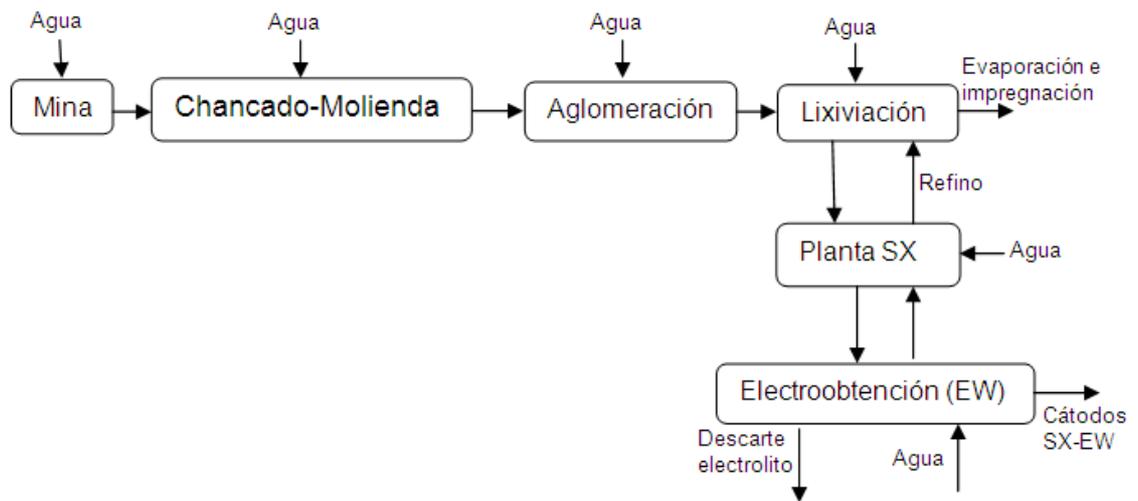


Figura 1.2 Proceso hidrometalúrgico para la producción de cobre<sup>2</sup>.

En los últimos años, la industria minera en el país ha optimizado la utilización del recurso hídrico en sus procesos, mejorando su eficiencia. En promedio, el consumo de agua fresca en el proceso de concentración se ha reducido desde 1.1 a 0.7 m<sup>3</sup>/ton mineral tratado y en el procesamiento por la vía hidrometalúrgica, se ha reducido desde 0.3 a 0.13 m<sup>3</sup>/ton mineral en el período 2000 al 2010. En el año 2010, el consumo total de agua en la minería del cobre (considerando desde la región de Tarapacá hasta la región de O'Higgins), fue de un 12.4 m<sup>3</sup>, donde un 43.5 % es consumida en la II

región. De este consumo, el 71 % se utiliza para la producción de concentrados y el 14 %, a la producción de cátodos SX-EW. En las plantas concentradoras, sólo el 33 % del agua total usada, corresponde a reposición de agua fresca, el resto es agua en recirculación. En términos generales, se requiere aproximadamente un 0.7 m<sup>3</sup>/ton de mineral para el proceso de concentración y para hidrometalurgia, 0.13 m<sup>3</sup>/ton de mineral. El mayor consumo de agua fresca por parte del sector minero es en la II región con 5,408 L/s, seguido de la VI y III región con 1,838 L/s y 1,406 L/s, respectivamente (Datos del párrafo anterior, correspondientes al año 2010)<sup>2</sup>.

Analizando el consumo de agua fresca por región, se puede ver en la Figura 1.3, que la II región tiene un 43.5 % de extracción de agua fresca, seguido por VI, III y I región.

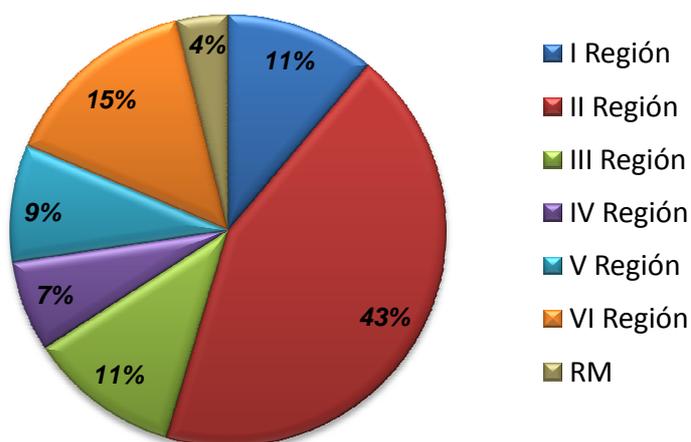
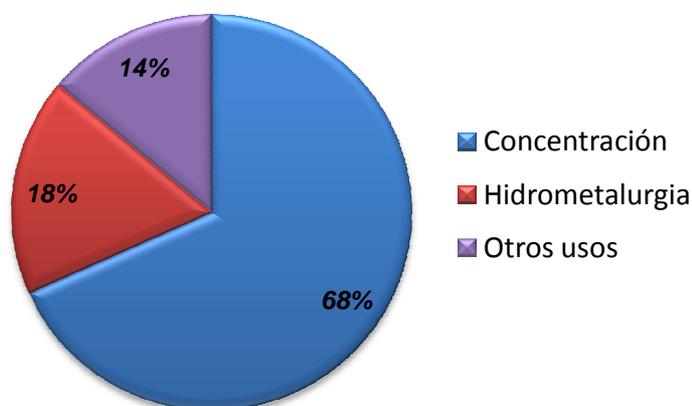


Figura 1.3 Consumo de agua fresca en la minería del cobre (%) por regiones en el año 2010<sup>2</sup>.

Del consumo total de agua fresca para la minería del cobre, particularmente para producción de cobre se usa 10,236 L/s (82 %) y el resto se utiliza para otros fines (consumo humano, servicios, campamentos, etc.). Con respecto a la distribución del destino del agua fresca (ver Figura 1.4), 8,521 L/s se utilizan para el proceso de concentración (69 %), 1,715 L/s se utilizan para hidrometalurgia (14 %) y 2,193 L/s se utilizan para otros fines (18 %).



*Figura 1.4 Distribución del consumo de agua fresca en la minería del cobre (%) por destino en el año 2010<sup>2</sup>.*

Debido al descenso en la disponibilidad de agua, las industrias mineras están desarrollando nuevas ideas para optimizar su consumo, mejorando la gestión de los procesos productivos para reducir la demanda, como por ejemplo mayor recirculación de agua, evitar infiltraciones, mitigación de la evaporación y/o uso del agua de mar.

Actualmente, el uso de agua de mar en procesos productivos, es una alternativa a la limitada disponibilidad del recurso hídrico. Muchas empresas mineras están comenzando a utilizar el agua de mar en sus procesos industriales<sup>3</sup>. Algunas, la utilizan directamente en sus procesos y otras la desalan para posteriormente introducirlas a sus plantas.

Incorporar agua de mar a los procesos productivos de cobre, provocará cambios en el equilibrio de las soluciones y en sus propiedades físico-químicas.

Dentro de los problemas operativos y consecuencias asociados al uso de agua de mar en la industria, se encuentran<sup>4</sup>:

- La presencia de sales en el agua de mar, podría influenciar en los procesos ya que puede variar las propiedades del sistema y afectar la eficiencia metalúrgica.
- Se pueden producir incrustaciones en los equipos, taponamiento de tuberías y/o precipitación de sales.

- Desarrollo de algas y microalgas en los equipos y tuberías de las instalaciones, lo que introduce material indeseado al proceso.
- Costos de pretratamiento del agua.
- Corrosión de los equipos debido a la alta concentración de cloruros. Esto implica adaptar estrategias de mitigación, lo que se traduce en un alto capital de inversión y en un mayor costo de mantención debido a la corrosión.
- Alto costo en transporte debido a la mayor viscosidad y densidad, y principalmente debido a que la mayoría de las empresas se encuentran a una gran altura con respecto al nivel del mar, lo que se traduce en un mayor costo en infraestructura y en energía.

Dentro de las alternativas o soluciones a los problemas recientemente planteados existe:

- Desalación a través de equipos de evaporación o filtración usando membranas a alta presión, para retirar las sales.
- Agregar hipoclorito de sodio, producción de cloro gas por electrólisis, utilizar luz ultravioleta, entre otros, para eliminar material orgánico.
- Utilización de materiales especiales contra la corrosión como acero al carbono, acero revestido, HDPE (polietileno de alta densidad), FRP (plástico reforzado con fibra de vidrio).

## 1.2. Problemática y Objetivos de la Tesis

Científicamente, no se ha estudiado el uso de agua de mar en procesos productivos, por ello no existe información detallada en publicaciones científicas con respecto a este tema. Un mayor conocimiento, es fundamental para su mejor aprovechamiento en procesos de minerales y permitirá identificar el impacto de su uso y tener una mejor comprensión del fenómeno o proceso, ya que a futuro, el agua de mar podría ser una solución al problema de escasez hídrica.

Este tema es elegido por la importancia del agua en la zona norte que posee un clima desértico, lo que causa una escasez cada vez mayor de agua, debido a la demanda en aumento de este recurso, principalmente por las mineras que se encuentran en esta región.

Esta investigación, tiene el propósito de estudiar científicamente el efecto del uso de agua de mar en el equilibrio sólido-líquido de sistemas de sulfato de cobre en agua de mar ácida y su efecto, en el proceso de lixiviación, a nivel de laboratorio, de un mineral de cobre (calcopirita).

Primero se realizan mediciones de propiedades físicas (densidad, índice de refracción, conductividad y viscosidad) de agua destilada y agua de mar natural, a distintas temperaturas entre (15 y 50) °C con un intervalo de 5 °C, para conocer y comparar sus comportamientos.

Luego se estudia el equilibrio sólido-líquido del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar a  $\text{pH} = 2$  a diferentes temperaturas entre (25 y 50) °C con un intervalo de 5 °C, con el objetivo de determinar las curvas de saturación y las propiedades físicas de las soluciones. Adicionalmente, se miden las propiedades físicas de las soluciones insaturadas de este sistema a diferentes temperaturas (25 a 50) °C y molalidades (0.1 a 1.8) m, para conocer el comportamiento de las soluciones antes de la saturación. Los datos experimentales de estas propiedades físicas, fueron correlacionados usando la regla de Othmer y además, la conductividad fue correlacionada usando la ecuación de Casteel-Amis.

Posteriormente se realiza lixiviaciones por agitación a nivel de laboratorio de mineral que contiene como única fuente de cobre, calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). Se utilizan distintas soluciones lixiviantes que contienen diferentes sales y ácidos ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) y como solventes se usa agua de mar y agua destilada (pruebas en paralelo), con el objeto de conocer y cuantificar el efecto del agua de mar en el sistema así como también el efecto del ión cloruro y de diferentes oxidantes.

### ***Hipótesis***

El uso de agua de mar en la lixiviación de minerales de cobre (en este caso, calcopirita), además de entregar una alta disponibilidad, podría ser beneficioso en la lixiviación ya que aumentaría el porcentaje de extracción de cobre, debido a la alta concentración de cloruro, que posee un fuerte poder complejante. También podría permitir trabajar a más bajas temperaturas que las informadas en lixiviación de calcopirita.

### ***Objetivo General***

Determinar el efecto de la utilización de agua de mar en sistemas cobre-agua de mar (equilibrio sólido-líquido y proceso de lixiviación de calcopirita), así como también determinar su influencia en los porcentajes de recuperación de cobre por lixiviación.

### ***Objetivos Específicos***

- Realizar la revisión del estado del arte en revistas especializadas sobre el uso industrial del agua de mar, especialmente en la minería del cobre; equilibrios de fases de iones

presentes en los sistemas a estudiar y sobre lixiviación de minerales de cobre en medios clorurados.

- Determinar el equilibrio de fases del sistema sulfato de cobre – agua de mar ácida a distintas temperaturas así como también medir propiedades físicas en la saturación e insaturación de este sistema para conocer su comportamiento y compararlas con sistemas en agua pura.
- Determinar el efecto de la utilización de agua de mar en la cinética de disolución de un sulfuro primario de cobre (calcopirita) en soluciones ácidas, con diferentes oxidantes, en soluciones cloruradas, así como también su influencia en los porcentajes de recuperación de cobre en solución.

### 1.3. La minería de cobre en Chile

En Chile la industria del cobre es una de las más importantes del país y se ha consolidado como el principal productor de cobre a nivel mundial, con una industria de primer nivel y capaz de aportar con el 32.4 % de la producción mundial. En el año 2011, la producción de cobre en el país alcanzó la cantidad de 5,257,195 toneladas, un 4 % menos que el año anterior, pero presentó un aumento en el precio de un 17 % con respecto al año 2010. El cobre se produce, principalmente, bajo la forma de cátodos (50.6 %, año 2011), concentrados (45.1 %, año 2011) y refinados a fuego y es efectuada por tres grupos de empresas de la minería del cobre: Gran Minería, representada por empresas privadas y una estatal, la Corporación Nacional del Cobre (Codelco), que han producido aproximadamente el 92.4 % del total nacional en el año 2011; Mediana Minería, representada por empresas principalmente nacionales, que produjeron el 5.8 % y Pequeña Minería, que produjo del orden del 1.8 % de dicho total. Desde el punto de vista geográfico, la producción de cobre en Chile se lleva a cabo, fundamentalmente, en las siguientes regiones: Tarapacá, Antofagasta, Atacama, Coquimbo, Valparaíso, Metropolitana y del Lib. Gral. B. O'Higgins, donde se concentran la casi totalidad de las reservas conocidas del país, que equivalen a poco menos del 40 % de las reservas del planeta. La producción de cobre por regiones en el año 2011 fue de 0.02 % Región de Arica y Parinacota, 11.3 % Región de Tarapacá, 51.8 % Región de Antofagasta, 8.1 % Región de Atacama, 10.9 % Región de Coquimbo, 6.1 % Región de Valparaíso, 3.8 % Región Metropolitana y 8 % Región Lib. Gral. B. O'Higgins<sup>5-6</sup>

### 1.3.1 Minerales de cobre en Chile

Los minerales de cobre en Chile se presentan en la naturaleza, en forma de menas sulfuradas, menas oxidadas y en asociaciones con otros sulfuros metálicos, constituyendo sulfuros complejos. En la Tabla 1.1, se muestran los principales minerales de cobre que se encuentran en los yacimientos mineros.

Tabla 1.1 Principales especies minerales de cobre de importancia económica<sup>7</sup>.

Zona mineralizada	Especie mineralógica	Composición más frecuente para esta especie	% Cu
Zona oxidada secundaria	Cobre nativo	$\text{Cu}^0$	100
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57.5
	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55.3
	Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5
	Brochantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56.2
	Antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53.7
	Atacamita	$3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59.5
	Crisocola	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36.2
	Dioptasa	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	40.3
	Neotocita	$(\text{Cu}_i \cdot \text{Fe}_j \cdot \text{Mn}_k) \text{SiO}_3$	Variable
	Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$	88.8
	Tenorita	$\text{CuO}$	79.9
	Pitch/Limonita	$(\text{Fe} \cdot \text{Cu})\text{O}_2$	Variable
	Delafosita	$\text{FeCuO}_2$	42
	Copper Wad	$\text{CuMnO}_2\text{Fe}$	Variable
Copper Pitch	$\text{CuMn}_8\text{FeSiO}_2$	Variable	
Zona de enriquecimiento secundario (o supérgeno)	Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	79.9
	Digenita	$\text{Cu}_9\text{S}_5$	78.1
	Djurleita	$\text{Cu}_{1.95-x}\text{S}$	Variable
	Covelina	$\text{CuS}$	66.5
	Cobre nativo	$\text{Cu}^0$	100
Zona primaria (o hipógena)	Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	34.6
	Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	63.3
	Enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$	48.4
	Tenantita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	51.6
	Tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	45.8

### 1.3.2 Minerales sulfurados

Los minerales sulfurados son aquellos que poseen en su estructura azufre en la forma de sulfuro (valencia  $-2$ ) y están exentos de oxígeno. Las especies minerales de cobre más comunes de sulfuros son: Calcosina,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; Covelina,  $\text{CuS}$ ; Digenita,  $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ; Bornita,  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ; Calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ ; Enargita,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ .

Para el tratamiento de estos minerales, se utilizan dos modalidades

- Tratamiento directo desde los minerales sulfurados (in-situ, botaderos, pilas), donde actualmente se incorpora el proceso de biolixiviación.
- Tratamiento de concentrados sulfurados, producidos por molienda y flotación.

En general las especies sulfuradas son insolubles en agua. Los minerales sulfurados pueden clasificarse entre los que se disuelven:

- En presencia de ambientes reductores, generando  $\text{H}_2\text{S}$  si se trata de un ambiente ácido o liberando ión sulfuro,  $\text{S}^{2-}$ , si es en ambiente alcalino.
- En presencia de agentes oxidantes, generando azufre elemental,  $\text{S}^0$ , el que en condiciones neutras y alcalinas, se oxida a sulfato y en condiciones ácidas se mantiene estable.

En el caso de los minerales sulfurados de cobre, la fuerza que promueve la disolución es proporcionada por la presencia y concentración, en la solución de lixiviación, no sólo de una mayor acidez sino principalmente de aceptadores de electrones, como oxígeno disuelto o ión férrico. Es decir, la lixiviación en los sulfuros está promovida y potencialmente acelerada tanto por la concentración de iones  $\text{H}^+$  como por la presencia de un aceptante de electrones como el ión férrico. Por lo tanto la cinética de esta reacción depende de dos condiciones fundamentales el pH y el potencial redox, es decir el Eh. Si durante una lixiviación, se produce  $\text{S}^0$  en forma sólida, lo más probable es que sea muy poroso no constituyendo una barrera para continuar la disolución. Sin embargo, si se funde, normalmente lo hace en forma de una capa viscosa que cubre las partículas y se transforma en un retardante de la reacción. Es necesario agregar un agente tenso-activo que modifique la tensión superficial del azufre formado en la lixiviación. En general, todos los sulfuros de cobre son solubles en mayor o menor grado, en soluciones alcalinas de cianuro, excepto la calcopirita. Los agentes más comunes usados para lixiviar especies minerales sulfuradas son: el oxígeno, agua oxigenada, ión férrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, gas cloro disuelto y el hipoclorito de sodio. El oxígeno tiene la ventaja que no necesita ser regenerado y no introduce iones extraños en el sistema de lixiviación. Cuando se usa  $\text{FeCl}_3$  como agente lixivante, este se

reduce a  $\text{FeCl}_2$  durante la reacción y tiene que ser separado y reoxidado antes de su recirculación en el circuito.

El mecanismo de lixiviación en presencia de agentes oxidantes puede ser del tipo químico, o electroquímico.

#### *Mecanismo químico*

Con formación de azufre elemental (generalmente caso de sulfuros solubles en ácido) o con formación de sulfatos (en medio neutro).

#### *Mecanismo electroquímico*

Se trata de procesos de disolución de sulfuros que son totalmente insolubles en ácido. Estos conducen a la formación de azufre elemental el cual puede ser oxidado más aún, dependiendo de las condiciones de lixiviación (temperatura, pH de la solución, Eh del agente oxidante).

La lixiviación de especies sulfuradas de cobre usando cloruro cúprico utiliza la posibilidad de que en medio cloruro, se hace uso de la valencia +1 del cobre. El sistema consiste en que el cobre pase a solución en la forma de cloruro cuproso y aprovechar los menores requerimientos energéticos de la química de recuperación desde cuproso a cobre, que son la mitad que los de cúprico a cobre. El  $\text{CuCl}_2$  no introduce iones extraños al sistema, como si ocurre con el uso de  $\text{FeCl}_3$ , en que el hierro debe controlarse cuidadosamente.

En condiciones estándar, el cloruro cuproso es sólo débilmente soluble, pero su solubilidad aumenta al agregar más iones cloruro al sistema, ya que se van formando los complejos  $\text{CuCl}_2^-$  y  $\text{CuCl}_3^{2-}$ . La solubilidad también aumenta con la temperatura. Con mayores cantidades de iones cloruro presentes, el ión cúprico también forma sus propios complejos,  $\text{CuCl}^+$  y  $\text{CuCl}_2$ , pero éstos son menos estables que los del ión cuproso<sup>7</sup>.

Según su frecuencia y relevancia económica, los minerales sulfurados de cobre más importantes en Chile son: entre los minerales sulfurados secundarios, están la calcosina y covelina; y entre los sulfuros primarios, están la calcopirita y la bornita.

#### **1.3.2.1 Calcopirita**

La calcopirita es un mineral sulfurado. Su fórmula química es  $\text{CuFeS}_2$ . Llamado disulfuro de hierro y cobre. Posee en su estructura un 34.6 % de Cu. Su peso molecular es 183.51 g/mol. Su sistema

cristalino es tetragonal, corrientemente tetraédrico. Tiene una dureza de 3.5 – 4, una densidad relativa de 4.1 – 4.3 g/cm<sup>3</sup>. Brillo metálico, frágil, color amarillo de latón, raya negra verdosa. Composición: Fe = 30.4 %; S = 35 %. Los análisis muestran a veces variaciones en los porcentajes, debido a mezclas mecánicas de otros sulfuros, especialmente pirita. La calcopirita es el mineral de cobre más encontrado en los yacimientos y una de las fuentes de cobre más importantes<sup>8</sup>. En la Figura 1.5, se muestra una imagen de calcopirita natural.



*Figura 1.5 Calcopirita natural.*

### **1.3.2.2 Proceso para minerales sulfurados de cobre**

Se realizan varias etapas de chancado y además la etapa de molienda donde se reduce el tamaño de las partículas de mineral hasta un máximo de 0.18 mm. El menor tamaño de mineral para los sulfurados se debe a que las partículas deben ser livianas para el proceso de flotación. En la flotación se logra separar el cobre de la ganga, al agregar reactivos que favorecen la adherencia del cobre a burbujas de aire que emergen desde el fondo de una piscina de flotación y la rebasan para luego ser recuperado y secado, antes de ser llevado a la fundición. La fundición es un proceso pirometalúrgico, en el que el concentrado de cobre pasa del estado sólido al líquido en hornos a 1,200 °C, provocando que los elementos más livianos queden en la parte superior del fundido – llamado escoria–, y los pesados como el cobre, se concentren en la base. De la fundición se obtienen ánodos de cobre, que son refinados o purificados por un proceso de electro refinación en el que se aplica corriente eléctrica. Se utilizan ánodos de cobre que son consumidos en la reacción, por lo que deben ser repuestos constantemente, y cátodos de cobre puro reutilizables, sobre los que se forman los nuevos cátodos de alta pureza.

Los procesos hidrometalúrgicos se comenzaron a utilizar en la década de los 60. Inicialmente para los óxidos de cobre. En la actualidad, la hidrometalurgia es aplicada a ambos minerales. Desde la década del 80 también se produce cobre por esta vía a partir de algunos sulfuros secundarios, principalmente la calcosina. El inconveniente es que para los minerales sulfurados la cinética de disolución es mucho más lenta que la de minerales oxidados. Por lo tanto, no basta sólo una solución ácida para lograr su disolución, por fuerte que ésta sea, sino que también se requiere un catalizador de la reacción.

#### 1.4. Lixiviación

La Hidrometalurgia, corresponde a la tecnología de extraer los metales, desde los materiales que los contienen, mediante medios físicos-químicos acuosos y se desarrolla en tres etapas físico-químicas distintivas y secuenciales:

- Disolución selectiva de los metales desde los sólidos mediante una solución acuosa (lixiviación).
- Procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso mediante agentes externos que permitan la purificación y concentración de estos metales en solución acuosa.
- Recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso (precipitación), en la que se obtiene el metal o compuesto que lo contiene en forma sólida.

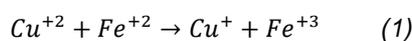
La lixiviación, también llamada disolución selectiva, es un proceso donde interviene un material sólido de origen, un agente lixivante (disolvente) que normalmente está disuelto en la solución acuosa y ocasionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción (potencial redox) de la solución lixivante.

Para acelerar y optimizar la cinética de disolución, se pueden aplicar algunos de estos factores: uso de diferentes reactivos o variación de su concentración, incorporación de agitación cuando sea posible, introducir el efecto de temperatura y presión cuando sea posible. El factor tiempo (duración de un proceso) es un factor decisivo al momento de selección de un método de lixiviación al igual que la elección del tamaño de mineral a utilizar.

### 1.5. Hidrometalurgia del cobre en medio clorurado

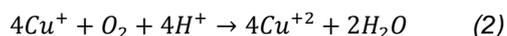
Los cloruros poseen un poder altamente solubilizante por lo que se han utilizado en diversas investigaciones para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados. Se han estudiado diversos procesos utilizando distintos agentes oxidantes como iones cúpricos, férricos, oxígeno, cloro, pero todos en medio lixivante con altas concentraciones de cloruro. Debido a la naturaleza de los iones cloruros, la mayoría de los metales no ferrosos de interés son altamente solubles en agua. Las reacciones electroquímicas son altamente reversibles. Generalmente la lixiviación de los sulfuros, ocurre más fácilmente en disoluciones de cloruro que en sulfato<sup>9</sup>. La facultad que tienen los procesos de lixiviación con cloruro de generar azufre elemental, sin alterar la pirita los hace muy útiles para el tratamiento de sulfuros pírnicos complejos.

En general el proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre involucra una interacción entre los iones cúpricos, cuprosos, férricos, ferrosos y cloruros en un medio ácido. Se inicia la oxidación de los sulfuros de cobre, con el ión férrico ( $Fe^{+3}$ ), dejando como producto de la reacción iones cúpricos ( $Cu^{+2}$ ) y ferrosos ( $Fe^{+2}$ ). En presencia de cloruro, el ión cúprico es capaz de oxidar parcialmente al ión ferroso según ecuación 1:



Esta reacción corresponde a un equilibrio termodinámico, por lo que la reacción se detiene para un conjunto de valores de concentración de los cuatro iones, que depende de la constante de equilibrio. La constante de equilibrio depende de la concentración de cloro (que actúa como catalizador). Esto se debe a la formación de complejos con el cloro. En general, mientras más altos en cloro son los complejos ( $CuCl_2$ ,  $CuCl_3^{-2}$ ,  $CuCl_4^{-3}$ ) más grande es la constante de equilibrio.

Luego el ión férrico vuelve a oxidar más sulfuros y por otra parte, el ión cuproso se oxida fácilmente, gracias al oxígeno del aire, según ecuación 2:



El ión cúprico formado en esta reacción junto al ión ferroso, formado en las reacciones de oxidación de los sulfuros, vuelven a reaccionar generando nuevamente los iones férricos y cuprosos y repitiéndose nuevamente el mismo ciclo. Así, este conjunto de reacciones conforman un sistema de oxidación autogenerado y aparentemente interminable. Como la reacción de oxidación del ión cuproso es muy rápida, la reacción de equilibrio queda determinada por la

capacidad del sistema de producir el ión ferroso, es decir por la velocidad de oxidación de los sulfuros. Esto quiere decir que la velocidad de oxidación de los sulfuros es muy rápida al comienzo y se va haciendo menor a medida que la difusión del ión férrico en las partículas se hace más lenta.

La mayor parte de los metales de transición tienen fuerte tendencia a formar complejos con los iones cloruros. Basados en los valores de las constantes de formación de los respectivos complejos y datos de solubilidad, Berger y Winand<sup>10</sup> ordenaron las sales de cloruro según su fuerza como aceptores de  $\text{Cl}^-$  del modo siguiente:

(Aceptoras de  $\text{Cl}^-$ )  $\text{AgCl} > \text{CuCl} > \text{PbCl}_2 > \text{ZnCl}_2 > \text{CuCl}_2 > \text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2 > \text{NiCl}_2 > \text{HCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}$  (Donantes de  $\text{Cl}^-$ )

Las salesceptoras son aquellas cuyos cationes tienden a formar complejos con el ión cloruro, mientras que las sales donantes son aquellas cuyos cationes no tienen tendencia a formar iones complejos con cloruro. En un medio sulfato, los complejos con iones cúpricos ( $\text{Cu}^{+2}$ ) son más estables que los iones cuprosos ( $\text{Cu}^+$ ), en cambio, en un medio clorurado los complejos con iones  $\text{Cu}^+$  son más estables que los iones  $\text{Cu}^{+2}$ . La situación es al revés a lo que ocurre en medio sulfato y si la concentración de cloruro es suficientemente elevada es posible tener el cobre en solución predominantemente en el estado cuproso.

En la Figura 1.6, se muestra la variación de las concentraciones de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{+2}$  a concentraciones crecientes de cloruro en una solución acuosa que contiene 0.1 M de  $\text{Cu}^+$  y 0.1 M de  $\text{Cu}^{+2}$  a 25 °C.

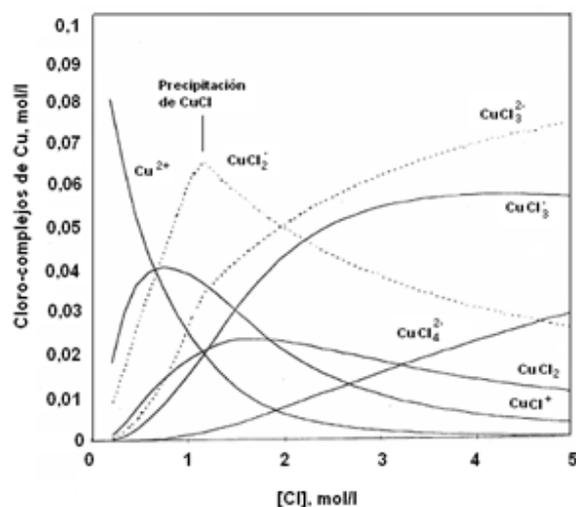


Figura 1.6 Diagrama de especies del sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O a 25 °C en función de [Cl]. Condiciones:  $Cu(I) = Cu(II) = 0,1M^{11}$ .

En general, el cloruro contribuye a la formación de complejos de cloro-cobre que favorecen la velocidad de disolución de minerales de cobre a través de la mediación de iones cuprosos, los cloruros tienen un poder altamente solubilizantes y la lixiviación en medio cloruro hace uso del hecho que en tal medio el ión cuproso es estable, generando un ciclo redox virtuoso equivalente al de la biolixiviación.

Un número de procesos han sido propuestos en la hidrometalurgia clorurada a lo largo del tiempo.

## 1.6. Agua de mar

El agua de mar, es una solución acuosa en la que se encuentran disueltos una amplia variedad de sólidos (sales principalmente) y gases atmosféricos, sumándose materiales sólidos suspendidos del tipo orgánico e inorgánico.

Las Tabla 1.2 y 1.3, muestran los principales componentes presentes en el agua de mar.

Tabla 1.2 Componentes principales del agua de mar en mol/kg de solución<sup>12</sup>.

Componente	Unidades/mol/kg
NaCl	0.41040
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02824
KCl	0.00937
CaCl <sub>2</sub>	0.01028
MgCl <sub>2</sub>	0.05282
NaF	0.00007
KBr	0.00084
SrCl <sub>2</sub>	0.00009
NaHCO <sub>3</sub>	0.00205
B(OH) <sub>3</sub>	0.00042

Tabla 1.3 Composición del agua de mar, asumiendo total ionización<sup>13</sup>.

Elemento	%
Cloruro, Cl <sup>-</sup>	55.082
Sodio, Na <sup>+</sup>	30.646
Sulfato, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.691
Magnesio, Mg <sup>2+</sup>	3.686
Calcio, Ca <sup>2+</sup>	1.161
Potasio, K <sup>+</sup>	1.103
Bicarbonato, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.406
Bromuro, Br <sup>-</sup>	0.174
Estroncio, Sr <sup>2+</sup>	0.029
<b>Total</b>	<b>99.978</b>

La salinidad del mar no es igual en todas partes del mundo. A ello contribuyen diferentes factores como el derretimiento de las masas de hielo de los polos, la desembocadura de los ríos, la propia evaporación, la lluvia, las nevadas, el viento, el movimiento de las olas y las corrientes marinas. Se considera que la mayoría del agua contenida en los mares y océanos contiene, como promedio, un 3.5 % de sal (35 gramos por litro), así como otros minerales disueltos. El Mar Muerto en cambio, presenta una salinidad aproximada de un 22 %. Al variar la salinidad del agua de mar, algunas de sus propiedades cambiarán, aumentando o disminuyendo su valor. Algunas propiedades que dependen de la salinidad son: densidad, viscosidad, tensión superficial, índice de refracción, conductividad eléctrica, entre otras. La salinidad está dada, principalmente, por los cloruros, sulfatos y carbonatos que se encuentran disueltos en el agua del mar, y su distribución no es

uniforme ni constante. El factor fundamental que determina las variaciones de salinidad en un área marítima concreta, es la pérdida o ganancia de agua.

En promedio el agua de mar posee una densidad de  $1027 \text{ kg/m}^3$  y una viscosidad de 1.21 cp, mientras que el pH varía entre 7.5-8.4, lo que equivale a una solución alcalina. Además presenta una fuerza iónica de  $0.7 \text{ mol/kg}$ .

### **1.7. Agua de mar en la minería**

Si se considera el agua de mar como una fuente de agua para las operaciones mineras, entonces existen dos opciones de utilizarla: desalarla, extrayendo la mayoría de las sales presentes o usarla directamente en los procesos (manteniendo su concentración o diluyendo).

Varias empresas mineras en Chile, ven en el mar la alternativa a la escasez de agua.

Una de las empresas pioneras en Chile utilizando agua de mar, fue la Compañía Minera Tocopilla (1987), la cual inicia la construcción de una planta de lixiviación, extracción por solventes y electrodeposición llamada Planta Lipesed, en Tocopilla. Esta planta es la primera en el mundo que usa agua de mar en sus procesos.

Minera Michilla, ubicada al norte de Antofagasta, usa agua de mar en sus procesos de producción, tales como lixiviación y aglomeración. Para todas sus operaciones, Michilla se abastece de agua de mar, por medio de un sistema de impulsión de agua hasta la planta de cátodos. Este sistema de abastecimiento cuenta con tres etapas de transporte de agua: una primera etapa de captación de agua de mar, la que es impulsada hasta unos 130 m.s.n.m., la segunda etapa de bombeo, que se denomina impulsión principal, en que el agua es filtrada por medio de filtros de arena y posteriormente es impulsada con bombas hasta un punto alto, a unos 835 m.s.n.m. y finalmente, el agua es conducida gravitacionalmente hasta las piscinas de almacenamiento ubicadas en el sector de la planta de cátodos. El agua de mar se bombea desde la costa abasteciendo la planta de cátodos a razón de  $6,500 \text{ m}^3/\text{día}$ , a una altura de 810 metros y una distancia de 15 kilómetros. El agua de mar se utiliza como fluido de supresión de polvo en la etapa de chancado, para la aglomeración de mineral y para reponer las pérdidas por impregnación y evaporación en el proceso de lixiviación. La adición de agua de mar en el proceso de lixiviación genera altas concentraciones de cloro en las soluciones que se envían a la planta química. Para mantener en niveles aceptables las concentraciones de cloro proveniente de la lixiviación con agua de mar, parte del electrolito se descarta en la planta química y se rellena el circuito con agua

desmineralizada. También en la planta química, en las etapas de lavado de orgánico del proceso de extracción por solventes, se utiliza agua desmineralizada, para evitar un aumento en las concentraciones de cloro. El agua desmineralizada se obtiene por medio de un proceso de destilación por compresión de vapor de agua de mar, para lo cual, Michilla cuenta con tres plantas desalinizadoras que tienen una capacidad para producir 2,300 m<sup>3</sup>/día nominales, una de 1,300 m<sup>3</sup>/día y dos de 500 m<sup>3</sup>/día. El agua desmineralizada producida se utiliza para obtener el agua potable para el campamento y make-up en los procesos de extracción por solventes y electroobtención<sup>14</sup>.

Minera Esperanza, es un yacimiento de cobre y oro ubicado a 30 kilómetros de la comuna de Sierra Gorda, Región de Antofagasta. Utiliza 100 % de agua de mar para su operación. El mayor consumo de agua de mar lo requiere la Planta Concentradora. Su producción se centra en la flotación de minerales sulfurados. La minera habilitó un ducto de 145 kilómetros de extensión desde Michilla, comuna de Mejillones, hasta la faena ubicada a 2,300 msnm. Algunos procesos requieren agua dulce, la que se obtiene de la desalinización de agua de mar a través de plantas de osmosis reversa ubicada en la costa y en el yacimiento. Del total de agua, el 8 % se desaliniza.

El Proyecto Minero Algorta, ubicado en las cercanías de Baquedano, en la Región de Antofagasta, utiliza agua de mar para sus procesos. Esta minera extrae caliche para la producción de yodo, a través del riego de pilas de lixiviación con agua de mar. El agua de mar se extrae en el área industrial de Mejillones (complejo portuario) y se impulsa mediante una tubería sub-superficial que cuenta con 2 estaciones de bombeo para cubrir una longitud aproximada de 65 kilómetros desde la costa a la pampa.

El Proyecto Las Luces, de Minera Las Cenizas, ubicado en Taltal a 320 kilómetros al sur de Antofagasta, utiliza agua de mar para sus procesos. Esta agua es bombeada desde el mar a 44 kilómetros de distancia mediante un sistema de tuberías, para ser almacenada en una piscina. Esta agua se utiliza en las etapas de aglomeración, lixiviación y planta de osmosis reversa. Moreno et al.<sup>15</sup> publicaron un estudio realizado al Proyecto Las Luces y mostraron que el uso de agua de mar en sus procesos no afecta el resultado metalúrgico, lo que se puede traducir en una interesante alternativa para explotación de minerales.

La Minera Mantos de la Luna, perteneciente a Compañía Minera Tocopilla, es un proyecto minero situado a 36 kilómetros al sur de Tocopilla y contempla chancado, lixiviación en pilas, extracción por solventes y electroobtención. Esta minera también usa agua de mar para la lixiviación de minerales de cobre.

El proyecto Pampa Blanca de SQM, ubicado en la comuna de Sierra Gorda, Región de Antofagasta está proyectando utilizar agua de mar para requerimientos operacionales, con el objeto de tratar caliche y aumentar su producción de yoduro, sales ricas en nitrato y yodo.

Un nuevo proyecto minero está desarrollando la minera Santo Domingo (propiedad de Capstone Mining Corporation, 70 % y Korea Resources Corporation, 30 %) en la región de Atacama donde utilizarán agua de mar sin desalar para sus procesos productivos. Este proyecto explotará yacimientos de cobre y hierro ubicados cerca de la ciudad de Diego de Almagro. Se espera su construcción a partir del año 2014 para comenzar su producción el año 2016. El mineral será procesado por flotación.

Algunas mineras que están comenzando a estudiar el uso de agua de mar en sus faenas mineras son Relincho y Quebrada Blanca ambas pertenecientes a Teck Cominco así como también el Proyecto Sierra Gorda perteneciente actualmente a la polaca KGHM Polska Miedz<sup>16-17</sup>.

Por otra parte, muchas empresas mineras están utilizando agua de mar desalada a través de la construcción de plantas de osmosis reversa en sus faenas y a futuro, muchas otras compañías mineras se les unirán.

En septiembre del 2006, comenzó a funcionar la planta desalinizadora de agua de mar de Minera Escondida ubicada en el Puerto Coloso, con el objetivo de cubrir la demanda de agua en sus procesos productivos. El agua de mar es captada por bombas sumergibles, pasando a través de tuberías hacia un sistema de sedimentación, para posteriormente ingresar a la etapa de prefiltrado y filtrado y finalizar con el ingreso a la Planta de Osmosis Inversa. La planta genera 525 L/s de agua desalinizada, la que es utilizada para procesos industriales mineros, en específico, en la planta concentradora Los Colorados, que está ubicada a 3,160 m.s.n.m. El agua desalinizada es transportada a través de un acueducto hacia la mina distante 176 km., mediante cuatro estaciones de impulsión, cuya demanda energética es cuatro veces superior a la de la planta desalinizadora misma. Minera Escondida se encuentra estudiando la viabilidad de construir una segunda planta desalinizadora de osmosis reversa<sup>14</sup>.

Minera Spence ubicada aproximadamente a 150 kilómetros de Antofagasta y a 63 km de Calama, se encuentra estudiando la viabilidad de construir una planta desalinizadora en la costa.

La División Mantoverde de Anglo American, se encuentra ubicada en la III Región a 56 kilómetros de Chañaral y a 900 metros sobre el nivel del mar. Esta empresa se encuentra en la tramitación de un proyecto de Abastecimiento de Agua Desalada para instalar una planta desalinizadora a 28 kilómetros al sur de Chañaral.

El Proyecto Caserones, yacimiento de cobre oxidado y sulfurado, ubicado a 162 km al sureste de Copiapó y a una altura de entre 4,200 y 4,600 m.s.n.m. iniciará su producción en el año 2014 y está negociando su abastecimiento hídrico a través de una planta desalinizadora.

Codelco Norte estaría analizando alternativas de inversión como una planta desalinizadora, o la construcción de una planta concentradora en la cual se usaría agua de mar directa o desalinizada que no genere problemas de operación.

El 2007 se inauguró la unidad minera Cerro Lindo en Perú, del grupo peruano MILPO. Utiliza agua de mar para sus operaciones. Cerro Lindo está ubicado en una zona de escasa precipitación pluvial y a una altitud entre 1,820 a 2,200 m.s.n.m. Utiliza una planta desalinizadora mediante osmosis inversa.

El proyecto El Morro, de la Minera Xstrata Copper, ubicada en la región de Atacama, y que entra en operación el 2014, también considera la instalación de una planta desalinizadora que abastecerá toda el agua fresca necesaria para su producción. Se transportará agua desde la planta desalinizadora que se ubicará en Punta Totoral, hasta 4,000 m.s.n.m. con un caudal de 650 L/s.

Posiblemente a futuro, varias mineras se unirán, para construir una sola planta desalinizadora que abastezca de agua a sus proyectos mineros, disminuyendo los costos de inversión, mantenimiento y bombeos.

La Universidad de Concepción junto con BHP Billiton, Antofagasta Minerals, Teck y Anglo America (agrupadas en AMIRA International) están desarrollando, desde el año 2009 un proyecto Innova Chile sobre Flotación de Minerales de Cobre en aguas salinas bajo la dirección de los académicos Fernando Concha y Sergio Castro, que investiga la factibilidad del uso de agua de mar en el procesamiento de minerales de cobre como alternativa al agua industrial utilizada actualmente<sup>18</sup>.

Moreno et al.<sup>19</sup>, llevaron a cabo pruebas de lixiviación de caliche mineral utilizando agua de mar. Estas pruebas se realizaron en columnas y el tiempo de irrigación fue de 20 días. Con los resultados obtenidos, desarrollaron un modelo para lixiviación en pilas de caliche mineral.

Taboada et al.<sup>20</sup> determinaron datos de saturación del sistema nitrato de sodio en agua de mar a distintas temperaturas y estimaron sus propiedades físicas como densidad, índice de refracción, conductividad y viscosidad. Además estudiaron el comportamiento de las propiedades físicas de soluciones insaturadas del mismo sistema a diferentes temperaturas y concentraciones. Lo mismo se realizó con caliche natural.

Torres et al.<sup>21</sup> estudiaron la lixiviación en columnas, de caliche mineral de descarte, utilizando distintas soluciones de lixiviación como agua potable, agua de mar y agua de mar saturada en iones específicos, que no se querían obtener desde el mineral (lixiviación selectiva), con el objetivo

de recuperar nitrato y potasio. Obtuvieron resultados satisfactorios utilizando agua de mar. El agua de mar saturada, produce una lixiviación selectiva que mejora la extracción de un ión específico evitando disolución de sales no interesantes para el proceso.

Por otra parte, Philippe y otros<sup>22</sup> realizaron un estudio donde discuten las diferencias entre el uso de agua desalada y el uso de agua de mar natural, en un proceso minero.

La Tabla 1.4 muestra los resultados que obtuvieron de un análisis de agua de mar en el norte de Chile, donde muestran las concentraciones de los componentes más importantes analizados y los comparan con las concentraciones en la misma agua desalada.

*Tabla 1.4 Comparación de componentes en agua de mar natural y desalada<sup>22</sup>.*

<b>Componente/mg/l</b>	<b>Agua de mar natural</b>	<b>Agua de mar desalada</b>
Mg	462	0.6
Ca	1,240	1.7
Na	11,380	75
K	228	1.9
HCO <sub>3</sub>	157	1.7
SO <sub>4</sub>	2,591	3.8
Cl	20,175	119
Sales totales disueltas	36,254	204

Según los resultados de la Tabla 1.4, la desalinización remueve el 99.4 % de las sales presentes en el agua de mar.

La calidad de agua en un proceso puede afectar diferentes parámetros, entre ellos, gravedad específica, viscosidad, evaporación, corrosión, incrustaciones.

El uso de agua de mar considera costos en transporte, pretratamientos y desalinización. Si se quiere utilizar agua de mar natural, es necesario invertir en materiales resistentes a altas concentraciones de cloruro o en químicos que inhiban la corrosión.

La densidad y viscosidad influyen directamente en los costos operacionales de bombeo. Existe una diferencia entre la medida del agua de mar con la medida del agua pura de un 3 % para la densidad y de un 8 % para la viscosidad. Aunque las diferencias no sean muy grandes, puede influir en la energía requerida para el bombeo.

Al utilizar agua de mar natural pueden existir otros requerimientos. Se espera altos niveles de saturación de sales (sulfatos y carbonatos) las cuales necesitarán medidas de control y purgas para evitar precipitación de sales. También se podría requerir agua fresca para lavado de

productos, eliminación de impurezas y dilución de flujos. Antes de elegir la utilización de alguna alternativa, es necesario realizar un estudio económico asociado a todos estos parámetros<sup>22</sup>.

## CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Propiedades físico-químicas del agua de mar y equilibrios químicos

Knudsen (1901) definió a la salinidad como el peso en gramos del material inorgánico disuelto en un kg de agua de mar después que todos los ioduros y bromuros han sido reemplazados por una cantidad equivalente de cloruros, y todos los carbonatos convertidos a óxidos. El contenido total de sales del agua de mar es casi 0.45 % mayor que su salinidad, definida de esta manera. Knudsen examinó las principales relaciones entre la densidad, la salinidad y el contenido de cloruro + bromuro en una colección de muestras de agua de mar. Se encontró que existía una relación lineal entre la salinidad y la concentración de haluros precipitables. Lo anterior se expresó en términos de una nueva unidad, la clorinidad (Cl %) la cual se definió como la masa en gramos de cloro equivalente a la masa de halógenos contenidos en 1 kg de agua de mar. Las medidas de clorinidad y salinidad dan una relación lineal según ecuación 3.

$$S\% = 0.03 + 1.8050 \cdot Cl\% \quad (3)$$

Más adelante, el concepto de clorinidad fue redefinido como la masa en gramos de plata pura necesaria para precipitar los halógenos de 328.5233 g de agua de mar.

En 1966 la clorinidad se relacionó con la salinidad por la ecuación 4:

$$S\% = 1.80655 \cdot Cl\% \quad (4)$$

Muchas de las propiedades físicas del agua de mar dependen de la salinidad, como por ejemplo la densidad. El índice de refracción, se altera relativamente poco con los cambios de salinidad. La conductividad eléctrica del agua de mar es determinada por la fuerza iónica total del medio y a temperatura constante, es aproximadamente proporcional a la salinidad.

Las variaciones del índice de refracción con la salinidad son solamente pequeñas, un aumento en la salinidad de 1 % incrementa al índice de refracción aproximadamente 0.0002. Las variaciones de la temperatura producen sólo un pequeño cambio en el índice de refracción y los coeficientes de la temperatura únicamente varían en forma ligera con la salinidad<sup>23</sup>.

Thompson et al.<sup>24</sup> determinaron experimentalmente la clorinidad y la conductividad de agua de mar natural y agua diluida. Los datos obtenidos han sido analizados para establecer la desviación de

agua natural diluida de una muestra arbitraria estándar. Utilizaron agua de mar a distintas profundidades y de varios lugares (océano Índico, océano Pacífico y mar Mediterráneo)

Millero<sup>25</sup> realizó una revisión detallada sobre física química del agua de mar abordando temas como la estructura del agua, interacciones entre iones y agua, composición del agua de mar, especiación de los iones y el efecto de la temperatura y presión.

Bromley et al.<sup>26-27</sup> midieron capacidades caloríficas de soluciones de agua de mar natural, en un rango de salinidad de 1 a 12 % en peso, en un rango de temperaturas de 2 a 80 °C y 1 atm de presión. Estos datos fueron correlacionados usando la ecuación de Debye-Hückel extendida. Bromley<sup>28</sup> midió los calores de dilución y concentración de agua de mar a 25 °C. Estos valores fueron correlacionados por la teoría Debye-Huckel extendida. Valores de la entalpía relativa, aparente y parcial de soluciones salinas fueron calculadas. Además, Bromley et al.<sup>29</sup> midieron capacidades caloríficas y entalpías del agua de mar en un rango de temperaturas de 80 a 200 °C con salinidades hasta 12 %. Los datos experimentales, fueron ajustados al modelo termodinámico de Debye-Hückel extendido.

Gibbard y Scatchard<sup>30</sup> midieron presiones de vapor de soluciones de agua de mar sintéticas en un rango de fuerzas iónicas de 1, 2.8 y 5.8 mol/kg de 25 a 100 °C. Con esta información, determinaron valores de coeficientes osmóticos, los cuales se ajustaron al modelo termodinámico de Scatchard.

Singh y Bromley<sup>13</sup> determinaron entalpías relativas de agua de mar, en soluciones diluidas y concentradas, en un rango de temperatura entre 0 y 75 °C y rango de salinidad entre 0 y 12 %. Los datos fueron correlacionados por Debye-Huckel extendida.

Bianchi y Longhi<sup>31</sup> presentaron las relaciones de equilibrio y los correspondientes diagramas de potencial – pH de cobre en agua de mar (ver Figura 2.1), en base a análisis de datos disponibles de coeficientes de actividad. Se presentan dominios de estabilidad de diferentes especies de Cu(I) y Cu(II), sólidas y en solución. Estos autores consideraron los siguientes aniones como principales:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y escribieron ecuaciones de equilibrios relacionadas con Cu y agua de mar de salinidad 35 % a 25 °C.

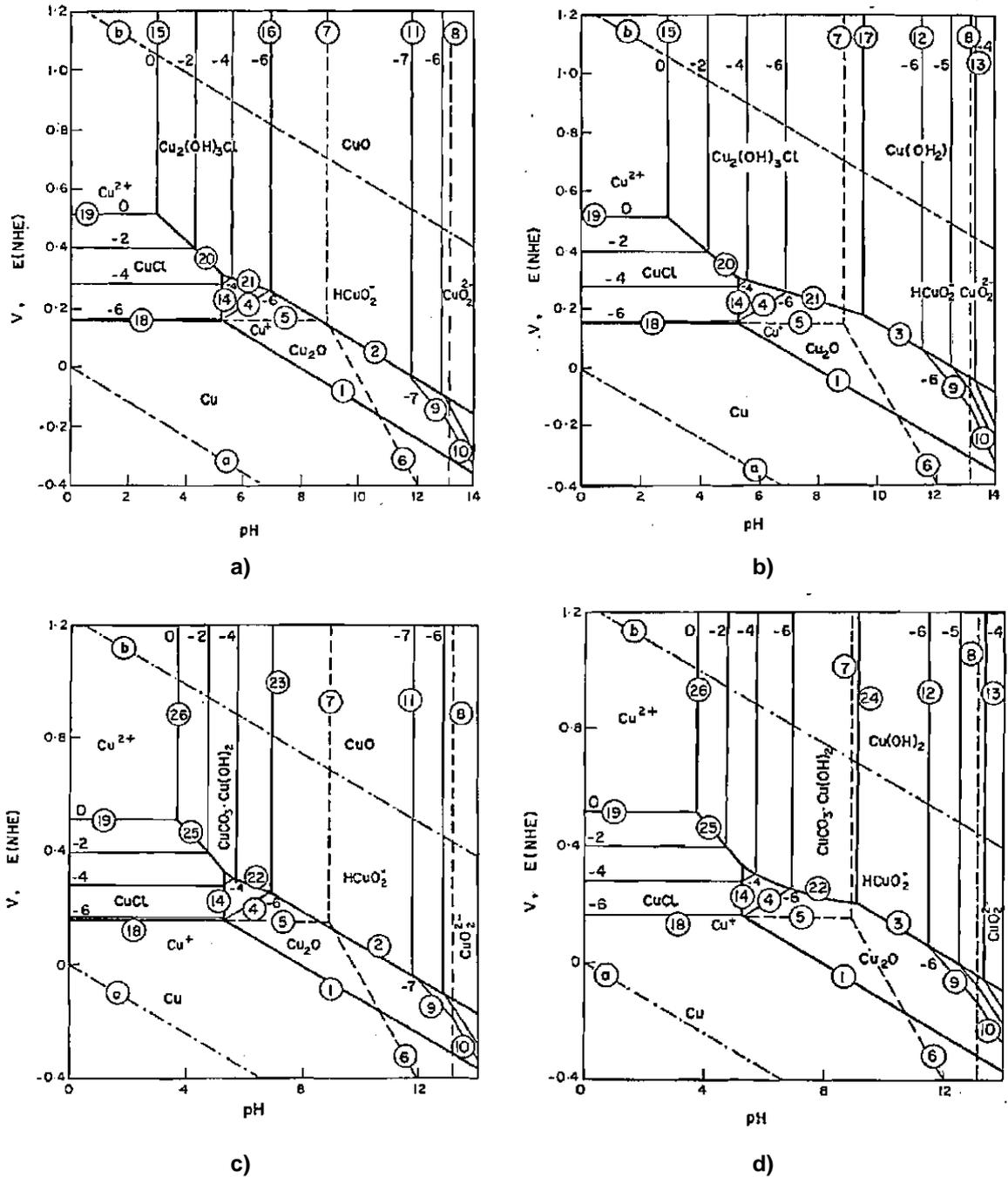


Figura 2.1 Diagramas de equilibrio para cobre en agua de mar a 25 °C. Fases sólidas tomadas en consideración: a) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, CuO, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl, b) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl, c) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, CuO, CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, d) Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>.<sup>31</sup>

Harvie y Weare<sup>32</sup> desarrollaron un modelo químico del sistema agua de mar considerando los iones Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, para predecir solubilidades de minerales en salmueras de bajas a altas fuerzas iónicas. El modelo utiliza coeficientes de actividad desarrollado por Pitzer.

Eugster et al.<sup>33</sup> calcularon la relación de fase entre el sistema hexario Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O para la saturación de halita (NaCl) a 25 °C y 1 atm. Encontraron los puntos invariantes del sistema. Además determinaron las sales a precipitar debido a la evaporación de agua de mar utilizando la información obtenida. Estos datos pueden utilizarse para evaluar los efectos de la precipitación de minerales.

Harvie et al.<sup>34</sup> utilizaron los datos proporcionados por el estudio anterior<sup>33</sup>, para definir los minerales estables y entregar los datos de solubilidad para minerales estudiados en este sistema.

Harvie et al.<sup>35</sup> utilizaron el modelo anterior<sup>34</sup> y se extendió a un sistema de 8 componentes Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C y altas concentraciones. El modelo se basó en la ecuación de Pitzer para termodinámica de soluciones de electrolitos.

Glasby y Schulz<sup>36</sup> calcularon los diagramas Eh-pH usando el programa PHREEQC para establecer los campos de predominancia de los iones Mn, Fe, Co, Ni, Cu y As en agua de mar. Los diagramas muestran una significativa diferencia con los diagramas Eh-pH de los mismos iones en agua fresca a 25 °C.

Muchos autores estudiaron la especiación de cobre en ambientes marino (agua de mar) usando diferentes técnicas para estimar la concentración de iones de cobre libre<sup>37-48</sup>.

Voigt<sup>49</sup> aplicó la ecuación de Pitzer para modelar datos de solubilidad de un sistema hexario conteniendo distintos iones presentes en el agua de mar (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a distintas temperaturas.

Lund et al.<sup>50</sup> estimaron coeficientes de actividad en agua de mar usando estadística mecánica. Encontraron buenas aproximaciones con datos experimentales y calculados basados en el modelo de Pitzer. Los autores encontraron una ecuación para actividad de iones en función de la salinidad del agua (unidades por mil). Además determinaron la actividad del agua de mar a distintas salinidades a 298 K. Compararon sus datos calculados del modelo, junto con datos experimentales y obtenidos por método de Pitzer, los cuales presentan un buen acuerdo.

Millero y Pierrot<sup>51</sup> ajustaron capacidades caloríficas molales aparentes, entalpías y energía libre de agua de mar con la ecuación de Pitzer a diferentes salinidades, en un rango de temperaturas de 0 a 200 °C y rango de fuerza iónica de 0 a 3 m. Las propiedades termoquímicas determinadas por este modo, presentan un buen ajuste en comparación con las propiedades medidas a diferentes salinidades y temperaturas. Millero et al.<sup>52</sup> determinaron una Composición de Referencia para agua de mar, consistente en los principales componentes, usando medidas analíticas. Agua de Mar de

Referencia, es definida como cualquier agua que tiene la Composición de Referencia y una nueva Salinidad de Agua de Mar de Referencia,  $S_R$ , es definida para proporcionar la mejor estimación disponible de la Salinidad Absoluta.  $S_R$  puede ser relacionado con la Salinidad Práctica,  $S$ , por ecuación 5:

$$S_R = \frac{35.16504}{35} \left( \frac{g}{kg} \right) \cdot S \quad (5)$$

Millero y Huang<sup>53</sup> determinaron una ecuación para densidad de agua de mar en función de la temperatura 0 a 90 °C y de la salinidad práctica de 5 a 70 g/kg.

Marión et al.<sup>54</sup> realizaron una revisión de la literatura sobre la medición de pH en muestras de aguas de mar, experimental y por modelos termodinámicos, además examinaron el concepto científico involucrado y entregaron recomendaciones para la estimación de medidas de pH.

Feistel<sup>55</sup> propone una ecuación para determinar energía de Gibbs de agua de mar válida hasta presiones de 100 MPa, temperaturas de -2 a 40 °C, y salinidades prácticas hasta 42. Luego, Feistel y Marión<sup>56</sup> desarrollaron una ecuación para determinar la energía de Gibbs de agua de mar con alta salinidad utilizando la ecuación de Pitzer de componentes salinos. Varias propiedades calculadas de ambas ecuaciones, son comparadas. La nueva función de Gibbs-Pitzer desarrollada es válida en el rango de 0-110 g/kg en salinidad absoluta, -7 a 25 °C y 0 a 100 MPa. Posteriormente, Feistel<sup>57</sup> siguió perfeccionando sus resultados y determinó una ecuación para calcular energía específica de Gibbs de agua de mar utilizando datos experimentales de capacidades caloríficas, puntos de congelación, presiones de vapor y calores de mezcla a presión atmosférica en un intervalo de temperatura de -6 a 80 °C y salinidad absoluta entre 0 y 120 (g de sal/kg de agua).

Sun et al.<sup>58</sup> desarrollaron diferentes ecuaciones polinomiales para determinar propiedades de fluidos salinos, tales como densidad, entropía y capacidad calorífica. Estos autores usaron información experimental publicada anteriormente y sus ecuaciones ajustadas son válidas entre 0 y 374 °C, 0.1 y 100 MPa y salinidades absolutas de 0 a 40 (g de sal/kg de agua).

Feistel<sup>59</sup>, extendió la ecuación propuesta en el año 2008 para la función de Gibbs, para agua de mar, a altas temperaturas y salinidades. Esto basado en medidas de densidad a presión atmosférica, temperaturas hasta 90 °C y salinidades absolutas hasta 70 g/kg. En el rango considerado, la incertidumbre estándar en la densidad es menor a 7 ppm. La nueva ecuación mejora la aplicabilidad de la función a agua de mar concentrada a altas temperaturas como las que se encuentran en plantas desalinizadoras.

González et al.<sup>60</sup> midieron la oxidación y reducción de cobre a niveles nanomolares en agua de mar saturada con aire y en soluciones de NaCl, como una función del pH de 7.17 a 8.49, en un rango de temperaturas de 5 a 35 °C y fuerza iónica de 0.1 a 0.7 M.

Omar et al.<sup>61</sup> estudiaron un método para reducir las incrustaciones de agua de mar en los equipos de desalinización, utilizando semillas de  $\text{CaCO}_3$ . La variación de la salinidad del agua de mar fue medida según la variación de la conductividad del agua de mar según la Figura 2.2.

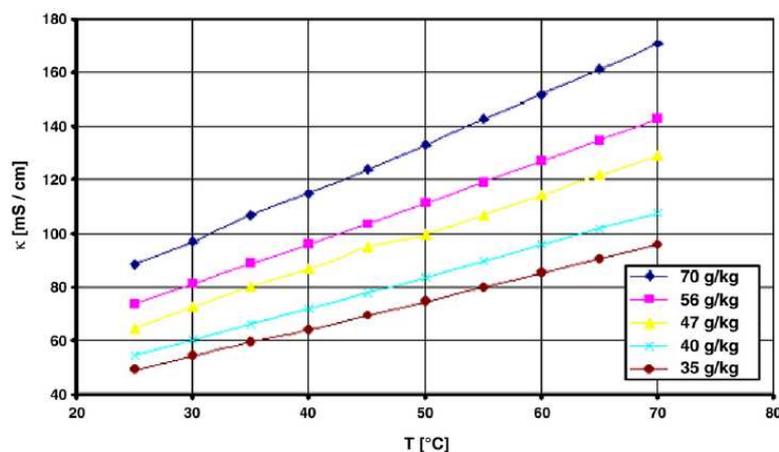


Figura 2.2 Dependencia de la temperatura con la conductividad eléctrica de agua de mar a diferentes salinidades<sup>61</sup>.

Byrne y Miller<sup>62</sup> y Symes y Kester<sup>63</sup> determinaron las constantes de equilibrio para carbonato cúprico y bicarbonato cúprico en agua de mar y en soluciones sintéticas de agua de mar, para conocer las constantes de formación de  $\text{CuHCO}_3^+$ ,  $\text{CuCO}_3$  y  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  a 25 °C. Byrne y Miller<sup>62</sup> determinaron que las cinco especies de cobre más abundantes en agua de mar a 25 °C y pH igual a 8.2 son  $\text{CuCO}_3$  (70 %),  $\text{CuCO}_3\text{OH}^-$  (8 %),  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  (8 %),  $\text{CuOH}^+$  (6 %) y  $\text{Cu}^{2+}$  (4.1 %); mientras que Symes y Kester<sup>63</sup>, determinaron que la especie predominante es  $\text{CuCO}_3$  (82 %) y que sólo un 2.9 % del total de cobre inorgánico existe como ión de cobre(II) libre. Productos de hidrólisis como  $\text{CuOH}^+$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  representan un 6.5 % mientras que  $\text{CuHCO}_3^+$  y  $\text{Cu}(\text{OH})\text{CO}_3^-$  comprenden un 1 y 6.3 % del cobre inorgánico total.

Por otra parte, Liu y Millero<sup>64</sup> determinaron la solubilidad de hierro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) en agua de mar natural usando distintas variables (pH = 2-9; temperatura = 5-50 °C; salinidad = 0-36). La solubilidad a temperatura baja es más alta que a temperatura ambiente (25 °C) y disminuye con el aumento de la salinidad. Además, determinaron una ecuación para estimar la solubilidad de férrico

en función de la temperatura y fuerza iónica, así como también determinaron las constantes de estabilidad para la formación de complejos.

Valdes et al.<sup>65</sup> midieron la concentración de distintos metales en las costas de Antofagasta, (Bahía San Jorge, Figura 2.3) y evaluaron la calidad del agua. Determinaron que las concentraciones de metales en el agua de mar, cumplen la normativa vigente, pero que existe una cantidad importante de metales presentes, evidenciando el efecto de la actividad industrial.

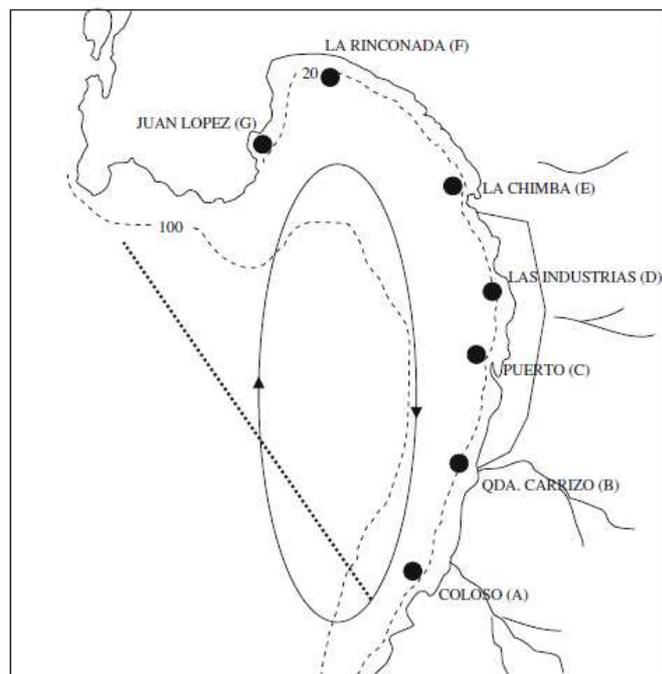
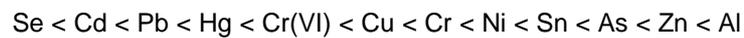


Figura 2.3 Bahía San Jorge, Antofagasta, Chile<sup>65</sup>.

Las concentraciones de los iones analizados en el agua de mar de la Bahía San Jorge fue la siguiente, ordenados de menor a mayor:



Los datos promedios de medición de metales se pueden ver en la Tabla 2.1:

*Tabla 2.1 Promedio de los metales disueltos medidos en distintos puntos de la costa de la Bahía San Jorge<sup>65</sup>.*

$\mu\text{g/l}$	Cu	Cr	Ni	Se	Zn	Al	As	Cd	Cr(VI)	Sn	Hg	Pb
Promedio	1.20	1.33	1.71	0.03	3.84	89.14	2.35	0.03	0.45	1.75	0.04	0.04

## 2.2. Estudios con Iones presentes en Agua de Mar

Fabuss et al.<sup>66</sup> determinaron experimentalmente densidades de soluciones binarias y ternarias de NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y MgSO<sub>4</sub> en un rango de temperaturas desde 25 hasta 175 °C. Utilizaron concentraciones parecidas al agua de mar y concentradas cinco veces en su valor. Los datos fueron satisfactoriamente correlacionados a la temperatura y composición de las soluciones por un método basado en volumen aparente molal de las sales disueltas. Además, los autores usaron esta técnica de correlación para estimar densidades de soluciones de concentraciones parecidas al agua de mar y soluciones concentradas.

Korosi y Fabus<sup>67</sup> determinaron viscosidades cinemáticas y densidades para soluciones binarias de los cuatro componentes mayoritarios presentes en el agua de mar: NaCl, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and MgSO<sub>4</sub>. En este estudio el disolvente es agua pura. Las mediciones de las propiedades se realizaron entre 25 y 150 °C y a concentraciones cercanas a las que se presentan en el agua de mar. Los datos fueron correlacionados por la regla de Othmer. Más tarde, Fabuss et al.<sup>68</sup> midieron experimentalmente viscosidades y densidades en soluciones ternarias de varios electrolitos presentes en el agua de mar (NaCl + KCl + H<sub>2</sub>O, NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O y NaCl + MgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) en rangos de fuerzas iónicas de 0.7 a 3.5 mol·kg<sup>-1</sup> y en rangos de temperaturas de 25 a 150 °C. Los datos experimentales de la viscosidad fueron correlacionados usando la regla de Othmer.

Likke y Bromley<sup>69</sup> midieron capacidades caloríficas en la saturación (presión de vapor saturado) de varias soluciones acuosas (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 12 % en peso y temperaturas entre 80 y 200 °C. Los valores medidos de capacidad calorífica en la saturación fueron usados luego, para determinar la capacidad calorífica a presión constante en función de la salinidad y temperatura.

Con respecto a mediciones de propiedades en sistema ternarios, Zhang y Han<sup>70</sup> midieron experimentalmente viscosidades y densidades de soluciones de H<sub>2</sub>O + NaCl + KCl a 298.15 K. Los autores utilizaron la ecuación extendida de Jones-Dole para correlacionar los datos de viscosidad.

Añadieron un nuevo término a la ecuación extendida de Jones-Dole, para una mejor representación de los valores de viscosidad.

Marliacy et al.<sup>71</sup> usaron el modelo de Pitzer para calcular varias propiedades termodinámicas de soluciones acuosas de sistemas binarios y ternarios de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$  entre rangos de temperatura de 273.15 hasta 373.15 K.

Beverkog<sup>72</sup> desarrolló y estudio diagramas de Pourbaix para el sistema cobre-cloro en un rango de temperaturas de 5 – 100 °C. Determinó que el cloruro es la especie predominante de cloro en solución acuosa. Atacamita ( $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) es la única especie sólida que se formó a las concentraciones de cloro estudiadas. Sin embargo el área de estabilidad disminuye con el aumento de la temperatura.

Christov y Moller<sup>73</sup> describieron un modelo químico que calcula actividades de soluto, solvente y el equilibrio sólido-líquido del sistema  $\text{H-Na-K-OH-Cl-HSO}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  de soluciones diluidas a concentradas en rangos de temperaturas de 0 a 250 °C. Todos los subsistemas binarios y ternarios están incluidos en el modelo de parametrización. El modelo es validado mediante la comparación de las predicciones con datos experimentales, principalmente en los sistemas de orden superior, no es utilizado en el proceso de parametrización. Los mismos autores<sup>74</sup>, añadieron el ión calcio al mismo sistema estudiado anteriormente y realizaron el mismo estudio.

Deng y Wang<sup>75</sup> determinaron solubilidades en la zona metaestable y propiedades físicas (densidad, índice de refracción, conductividad y pH) en el sistema acuoso cuaternario ( $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) a 273.15 K.

### 2.3. Estudios con Sulfato de Cobre

En texto de Linke y Seidell<sup>76</sup>, Schreinemakers y de Baat (1909), presentan los datos de equilibrio del sistema  $\text{NaCl} + \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  a 30 °C. Se observan dos campos de cristalización,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$ . El campo de la sal de cloruro de cobre es menor que el de cloruro de sodio por lo que puede decirse que la sal de cobre produce un efecto salting-out sobre el cloruro de sodio. Esta situación debe ser considerada en aplicaciones prácticas. Importante indicar que estos diagramas no consideran el efecto que podría haber por la presencia de sulfato y el efecto del pH. En el mismo texto, Agde y Barkholt (1927), entregan resultados de equilibrio del sistema  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas entre 0.5 hasta 80 °C. Se observan campos de cristalización de sulfato de cobre con 3 y 5 moléculas de agua. Nuevamente hay que consignar que no se consideran otros iones ni efecto del pH. Se aprecia que al aumentar la temperatura, disminuye levemente la fase cristalina pentahidratada, a expensas de la formación de otras fases con menos

agua en su estructura molecular. En el mismo texto, Caven y Johnston (1927), entregan resultados de equilibrio del sistema  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas. Los campos de cristalización son sulfato de sodio decahidratado y sulfato de cobre pentahidratado a 0 °C. A 25 °C, aparece una sal doble hidratada  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , crece el campo del sulfato de cobre pentahidratado y disminuye el de la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . A 37.5 °C, aumenta el campo de la sal doble hidratada con la temperatura y casi desaparece el campo de la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , que en este caso produce el efecto salting-out sobre la sal doble hidratada  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Durou et al.<sup>77</sup> midieron índices de refracción de soluciones diluidas de electrolitos fuertes como sulfato de cobre, sulfato de zinc, nitrato de plata, cloruro de potasio y ácido sulfúrico a 25 °C, a diferentes concentraciones del electrolito desde 0 hasta 1 M.

Ishii y Fujita<sup>78</sup> examinaron experimentalmente la estabilidad del sulfato de cobre en solución acuosa a la primera concentración de sobresaturación en un reactor agitado enchaquetado. Trabajaron con distintas velocidades de agitación (200, 300, 400, 600, 900 y 1300) rev/min y a distintas temperaturas (20, 30, 40 y 50) °C. Determinaron que si la velocidad de agitación producía un número de Reynolds menor que 4,233, la solución acuosa de sulfato cúprico podría estar razonablemente en la zona metaestable si la superficie del líquido no es enfriada. Si el número de Reynolds era mayor a 4,520, la solución se mantiene por un periodo corto en la zona metaestable y luego comienzan a aparecer rápidamente muchos pequeños cristales, por lo tanto la concentración de la solución disminuye rápidamente.

Sinha y Bhat<sup>79</sup> estudiaron el número de transferencia de catión de soluciones acuosas de  $\text{CuSO}_4$  a diferentes temperaturas. Notaron que al aumentar la concentración de la solución de  $\text{CuSO}_4$ , de 0.1 a 1 molal, el pH disminuye, por lo tanto el número aparente de transferencia del ión cúprico, aumenta, así como también aumenta con el aumento de la temperatura.

Giulietti et. al.<sup>80</sup> estudiaron la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado desde una temperatura inicial de 70 °C hasta 30 °C. En algunos de los experimentos, se adiciona ácido sulfúrico libre. Determinaron el ancho de la zona metaestable, tamaño medio de los cristales obtenidos, razón de crecimiento del cristal, razón de nucleación y cinética de crecimiento. Estos datos obtenidos experimentalmente fueron comparados con datos publicados en literatura. Además, Giulietti et. al.<sup>81</sup> encontraron las condiciones óptimas para el estudio del efecto de varios aditivos en la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado en soluciones acuosas en un rango de temperatura de 70 hasta 30 °C. Primero utilizaron distintos procedimientos de enfriamiento y luego estudiaron la adición de aditivos en soluciones saturadas. Usaron tres tipos: solventes secundarios, sustancias iónicas y surfactantes, y estudiaron sus efectos sobre el tamaño de cristal, el hábito y el rendimiento. Claramente existe un efecto en la morfología del cristal obtenido al

añadir aditivos, los solventes orgánicos conducen a un aumento moderado en el rendimiento debido a la reducción de la solubilidad del sulfato de cobre. La razón de crecimiento del sulfato de cobre es significativamente reducida en presencia de ión férrico y de detergentes, mientras que la razón de nucleación se incrementa por estos reactivos.

Ernst et al.<sup>82</sup> midieron la velocidad del sonido y densidad de soluciones acuosas de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuCl}_2$  a distintas molalidades y temperaturas de 15 a 40 °C y calcularon la compresibilidad aparente molar de las soluciones.

De Juan et al.<sup>83</sup> determinaron las condiciones de cristalización de soluciones acuosas de sulfato de cobre a distintas temperaturas en función de la acidez sulfúrica presente (presencia de iones comunes). También estudiaron el efecto del ión  $\text{Zn}^{2+}$  en la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado a temperatura ambiente. Obtuvieron la solubilidad del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en agua y en una solución con ácido sulfúrico a distintas concentraciones, en función de la temperatura.

Christov<sup>84</sup> estudió termodinámicamente el sistema cuaternario  $\text{Na-Cu-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  utilizando el modelo de Pitzer. Calculó propiedades termodinámicas de los sistemas binarios y ternarios. Dentro de su revisión bibliográfica señala que existen diferencias entre autores que estudiaron el mismo sistema. Estas diferencias se presentan principalmente en las fases sólidas obtenidas en sus estudios. Por ejemplo, para el sistema  $\text{NaCl-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , algunos autores encontraron solamente las fases sólidas  $\text{NaCl}$  y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras otros autores encontraron además una tercera fase sólida:  $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, las soluciones saturadas encontradas por los diferentes autores son bastante coincidentes. Para el sistema  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , algunos autores encontraron sólo el campo de cristalización de la sal doble  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras otros, reportan además la sal  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Algo similar ocurre con el sistema  $\text{CuCl}_2\text{-CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , en que a las fases sólidas  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  son postuladas por algunos autores, mientras otros autores incluyen además la cristalización de sales hidratadas de sulfato de cobre con 4 y 3 moléculas de agua. Las diferencias indicadas anteriormente producen significativos cambios en el sistema cuaternario. A los campos de cristalización de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , se sumarían  $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Estas diferencias pueden deberse a las distintas metodologías experimentales empleadas ya que en ocasiones se presentan fases metaestables. Christov determinó experimentalmente la solubilidad del sistema  $\text{CuCl}_2 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  a 298,15 K. Sólo obtuvo las fases sólidas  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Las solubilidades de los sistemas ternarios  $\text{NaCl} - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CuCl}_2 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  fueron simuladas usando el modelo de Pitzer.

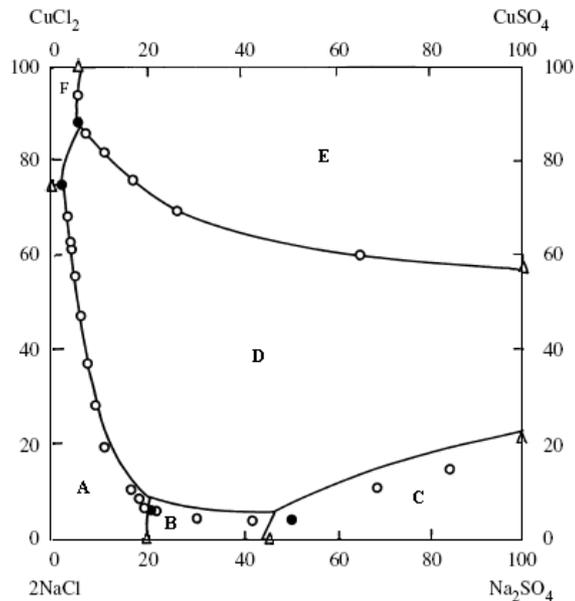


Figura 2.4 Solubilidades en el sistema cuaternario Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 298,15 K<sup>84</sup>.

La Figura 2.4, muestra la solubilidad del sistema cuaternario Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 298,15 K. Los campos de estabilidad de las fases sólidas corresponden a: A: NaCl; B: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; C: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O; D: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CuSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; E: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O y F: CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O.

Taboada et al.<sup>85</sup> estudiaron la cristalización de sulfato de cobre en soluciones de alimentación a la planta de electroobtención. El objetivo del trabajo fue estudiar la influencia de la temperatura, concentración de cobre, hierro y ácido en la formación de cristales de sulfato de cobre pentahidratado y efectuar la modelación del fenómeno. Se trabajó con soluciones sintéticas con características similares a las soluciones reales y se estudió la influencia de cada variable. Se determinó una ecuación que permite establecer las condiciones bajo las cuales aparecen los cristales. Se determinó el equilibrio cuaternario del sistema H<sub>2</sub>O + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub> a las temperaturas de 25 y 40 °C. A las soluciones saturadas se les midieron densidad, viscosidad y actividad termodinámica del agua. También determinaron la temperatura de sobresaturación de los sistemas H<sub>2</sub>O + CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O + CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + FeSO<sub>4</sub>. Los valores experimentales de densidad y viscosidad se correlacionaron en función de la temperatura y de las concentraciones en (g/l) de las sales y el solvente que constituyen cada solución. Se determinó una ecuación que relaciona la concentración de saturación de cobre en función de las concentraciones de ácido, hierro y la temperatura de saturación de la solución.

Motin<sup>86</sup> reportó datos de volumen molar aparente y viscosidad de algunas sales donde incluyó CuSO<sub>4</sub> en soluciones acuosas a diferentes temperaturas (35, 40 y 50 °C). Para la determinación del volumen aparente molar, utilizó la ecuación 6:

$$\phi_v = \left[ \frac{1000 \cdot (\rho_0 - \rho)}{m \cdot \rho_0} \right] + \frac{M_w}{\rho_0} \quad (6)$$

Donde:  $\phi_v$  corresponde al volumen aparente molar de la solución,  $M_w$  corresponde a la masa molar del soluto,  $m$  es la molalidad,  $\rho_0$  es la densidad del solvente y  $\rho$  es la densidad de la solución.

Para la determinación de la viscosidad, utilizó la ecuación 7:

$$\eta_R = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C \quad (7)$$

Donde los coeficientes A y B, se determinan usando la ecuación empírica de Jones-Dole.  $\eta_R$  corresponde a la viscosidad relativa,  $\eta$  es la viscosidad de la solución,  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente y C es la molaridad. Motin determinó que el volumen aparente molar es dependiente de la concentración de electrolito así como también de la temperatura. Este incremento sugiere que la interacción ión-solvente aumenta con el incremento de la molalidad del electrolito.

Para el caso de soluciones de CuSO<sub>4</sub>, los coeficientes A y B para cada temperatura de estudio son: A: -0.013, 0.0152 y -0.0287; B: 0.6768, 0.7034 y 0.7207 para las temperaturas 35, 40 y 50 °C, respectivamente.

Laliberté y Cooper<sup>87</sup> desarrollaron un modelo para calcular densidades de soluciones acuosas de 59 electrolitos (incluido CuSO<sub>4</sub>), con una diferencia promedio entre valor calculado y experimental de 0.1 kg/m<sup>3</sup> con una desviación estándar de 1.44 kg/m<sup>3</sup>. (Ver ecuación 8)

$$\bar{v}_{app,i} = \frac{w_i + c_2 + c_3 \cdot T}{(c_0 \cdot w_i + c_1) \cdot e^{(0.000001 \cdot (T + c_4)^2)}} \quad (8)$$

Donde  $\bar{v}_{app,i}$  es el volumen específico del electrolito i en m<sup>3</sup>/kg,  $w_i$  es la fracción másica, T es la temperatura en °C,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  y  $c_4$  son constantes empíricas, que tienen valor para cada electrolito. En el caso de CuSO<sub>4</sub>, los valores de estas constantes son:  $c_0 = -1.9827 \cdot 10^{-7}$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_1 = 1.0883 \cdot 10^{-7}$  kg/m<sup>3</sup>,  $c_2 = -0.12506$  (sin dimensión),  $c_3 = 0.003831$  1/°C y  $c_4 = 4,936.8$  °C.

Laliberté<sup>88</sup> desarrolló un modelo para calcular viscosidades de soluciones acuosas de 74 solutos (incluido CuSO<sub>4</sub>), con una diferencia promedio entre valor calculado y experimental menor que 0.1 % con una desviación estándar de esa diferencia de 3.7 % de la viscosidad experimental promedio. (Ver ecuación 9)

$$\ln(\eta_i) = \left( \frac{v_1 \cdot (1-w_w)^{v_2} + v_3}{(v_4 \cdot T + 1) \cdot (v_5 \cdot (1-w_w)^{v_6} + 1)} \right) \quad (9)$$

Donde  $\eta_i$  es la viscosidad del soluto  $i$  en mPa·s,  $w_w$  es la fracción másica del agua,  $T$  es la temperatura en °C,  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$ ,  $v_4$ ,  $v_5$  y  $v_6$  son constantes adimensionales empíricas, que tienen valor para cada soluto. En el caso de  $\text{CuSO}_4$ , los valores de estas constantes son:  $v_1 = -130.52$ ,  $v_2 = 4.0392$ ,  $v_3 = 10.017$ ,  $v_4 = 0.060995$ ,  $v_5 = -2,324.8$  y  $v_6 = 9.2724$ . Ecuación válida en temperaturas entre 15 y 60 °C. (Ver ecuación 10)

$$\ln(\eta_m) = w_w \cdot \ln(\eta_w) + \sum w_i \cdot \ln(\eta_i) \quad (10)$$

Bester-Rogac<sup>89</sup> midió conductividades eléctricas de soluciones acuosas de  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$  y de  $\text{CuSO}_4$ , a distintas concentraciones en un rango entre 0.005 a 2.5 mol/kg y a varias temperaturas (5 a 35) °C en un intervalo de 5 °C. Además midió densidades a 25 °C a las mismas concentraciones y reportó conductividades molares. Los datos de conductividad fueron analizados por la ecuación empírica de Casteel – Amis. En la Figura 2.5, se muestra la grafica de la conductividad específica de soluciones acuosas de  $\text{CuSO}_4$  a diferentes temperaturas. Los puntos corresponden a valores experimentales mientras que la línea llena, corresponde al ajuste con la ecuación de Casteel –Amis.

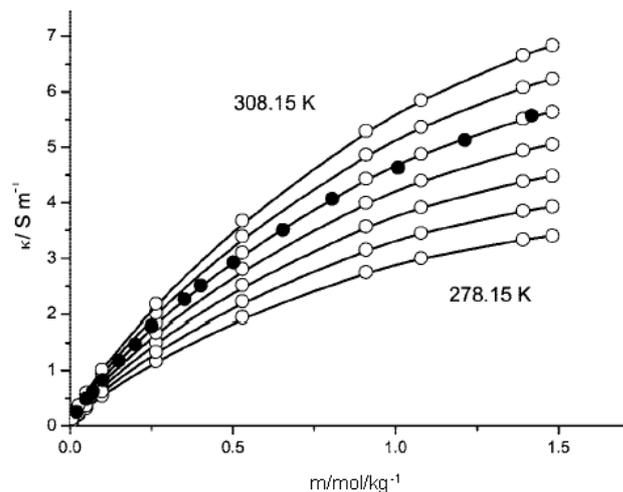


Figura 2.5 Conductividad específica,  $\kappa$ , de soluciones de  $\text{CuSO}_4$  en un rango de temperaturas entre 5 y 35 °C en función de la molalidad. Puntos representan datos experimentales y línea llena corresponde a la ecuación Casteel-Amis<sup>89</sup>

Laliberté<sup>90</sup> desarrolló un modelo para calcular capacidades caloríficas de soluciones acuosas complejas para varios solutos (incluido  $\text{CuSO}_4$ ). El modelo fue validado por comparación de datos de literatura y datos calculados.

## 2.4. Lixiviación de Minerales Sulfurados de Cobre

Cheng y Lawson<sup>91</sup> estudiaron la cinética de lixiviación de calcocita sintética,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , en soluciones oxigenadas ácidas de sulfato-cloruro. El proceso de lixiviación se produce en dos etapas. En la primera fase de rápida lixiviación, iones cuprosos difunden a través de la superficie de partículas sólidas y se oxidan a estados divalentes. Esto causa la formación de una serie de calcocitas (deficientes en cobre) intermedias, la cual fue confirmada por difracción de rayos X. La velocidad de disolución está limitada por la difusión de oxígeno a través de la capa límite de líquido alrededor de las partículas de la superficie de reacción. La energía de activación fue 33.5 kJ/mol. La primera etapa de lixiviación se completa cuando la superficie se ha convertido a covelita ( $\text{CuS}$ ).

La segunda etapa, mucho más lenta, puede ser descrita su disolución en términos del modelo de núcleo sin reaccionar en el que el núcleo de covelita no reacciona porque está rodeado por una capa gruesa de azufre elemental. La velocidad de lixiviación de cobre de la covelita, inicialmente está limitado por reacciones en la superficie química y en una segunda etapa por ambas, reacción química de superficie y proceso de difusión de poro. La energía de activación aparente en esta segunda etapa de lixiviación es 69 kJ/mol, característico de una reacción bajo reacción química o control mixto con una limitación de la velocidad química dominante. En ambas etapas del proceso de lixiviación, la reacción es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno en la solución. Se cree que el papel de los iones cloruro es perturbar la pasivación de la capa de azufre en las superficies de las partículas, probablemente mediante la promoción de la formación del azufre cristalino como criptocristalino o producto amorfo. El efecto acomplejante de iones de cloruro con iones de cobre, se cree que es de importancia secundaria. Incluso en presencia de iones cloruro, el azufre forma una capa masiva alrededor del núcleo no reaccionado, algo con lo que la reducción de la tasa a la cual las material puede reaccionar. El azufre retarda el efecto fue confirmado por la eliminación de la capa y el aumento de la tasa se ha obtenido.

Más del 97 % del cobre en el  $\text{Cu}_2\text{S}$ , es disuelto en 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.5 M  $\text{NaCl}$  con oxígeno puro burbujeando a 85 °C en 3 h. Alrededor del 1 % de sulfuro de azufre se oxida a sulfato soluble, mientras que el resto se convirtió en azufre elemental sólido extraíble con un disolvente orgánico.

Los mismos autores<sup>92</sup> realizaron el mismo estudio a covelita sintética,  $\text{CuS}$ . El modelo de núcleo sin reaccionar se puede utilizar para describir la lixiviación la cual está controlada por el proceso de

química de superficie en la etapa inicial y luego por procesos de difusión de poro. La energía de activación aparente medida en la fase inicial de lixiviación es de 77 kJ/mol en el rango de temperaturas entre 75-95 °C. Cerca del 85 % del cobre es disuelto a 90 °C en soluciones de 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /0.5 M NaCl con oxígeno puro burbujeando en 6 h. Aproximadamente el 10 % de sulfuro de azufre es oxidado a sulfato, el resto se convirtió en azufre elemental. Cuando no hay iones cloruro presentes en la solución, o la concentración de cloruro es muy baja, no hay disolución de covelita, probablemente debido a la formación, sobre la superficie de reacción, de una capa pasiva de azufre con una estructura criptocristalina o amorfa. El efecto de los iones cloruro es promover la formación de grandes cristales de azufre para permitir a los reactivos penetrar en la capa de azufre.

Ruiz et al.<sup>93</sup> estudiaron la lixiviación de digenita ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) en soluciones oxigenadas concentradas de soluciones  $\text{CuCl}_2$ -HCl-NaCl. La lixiviación fue muy rápida. La lixiviación en oxígeno añadido procede por el ataque de iones cúpricos en el sulfuro de cobre para producir iones cuprosos los cuales subsecuentemente son oxidados a iones cúpricos por la presencia de oxígeno en el sistema. El estudio cinético muestra que la lixiviación procede en dos etapas secuenciales. En la primera etapa, la digenita es transformada a covelita, y en la segunda etapa, la covelita es disuelta a cobre y azufre elemental. En la primera etapa la fracción de cobre extraída varía linealmente con el tiempo mientras que la segunda etapa, presenta un modelo de núcleo reaccionado controlado por difusión a través de una capa porosa.

Vracar et al.<sup>94</sup> estudiaron la lixiviación de un sulfuro de cobre(I) en una solución de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  con HCl y oxígeno gaseoso. Determinaron el efecto de varios parámetros: temperatura, concentración de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , HCl e iones cloruros, velocidad de agitación, razón sólido líquido y tiempo. La cantidad de cobre disuelto aumenta con el aumento de los valores de todos los parámetros. El rol de los iones cloruros es interrumpir la capa de pasivación de sulfuro en la superficie de la partícula, para promover la formación de sulfuro cristalino en vez de un producto amorfo. La lixiviación resultó ser de un segundo orden con respecto a la concentración total de cloruros. Los resultados experimentales muestran que el mecanismo de la lixiviación es complejo. Por un modelo cinético matemático se determina que la lixiviación está controlada por la difusión.

Deng et al.<sup>95</sup>, lixivieron por agitación, un residuo de cobre, proveniente de una lixiviación selectiva de níquel, que contiene principalmente calcocita como sulfuro de cobre. El residuo de cobre presenta un tamaño de partícula 95 % bajo 44  $\mu\text{m}$ , con un porcentaje de cobre de un 60.15 %. Las variables estudiadas fueron: efecto del flujo de oxígeno, efecto de la concentración de ácido sulfúrico, efecto del ión cloruro y efecto de la temperatura. Este residuo fue lixiviado en presencia de oxígeno, ácido sulfúrico, cloruro y alta temperatura (80-85 °C) con buenos resultados. El

oxígeno actúa como oxidante para convertir  $\text{Cu}^+$  en  $\text{Cu}^{2+}$  y la lixiviación de cobre aumenta con el aumento del flujo de oxígeno. Con respecto al ácido, a mayor concentración de éste, aumenta la recuperación de cobre. La adición de ión cloruro, produce una mejora en la recuperación de cobre pero una gran concentración no es necesaria.

Young et al.<sup>96</sup> desarrollaron diagramas potencial-pH del sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$  considerando especies tio-complejas de cobre (I) y (II) usando datos termodinámicos de una extensa revisión bibliográfica. Utilizaron el programa STABCAL para obtener los diagramas Eh-pH. Concluyen que tio-complejos de cobre (I) podrían explicar la solubilidad para CuS y  $\text{Cu}_2\text{S}$ , así como también para minerales que contengan  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  y Cu. Según los diagramas estudiados, es improbable que los tio-complejos de cobre (II) existan. Muchos autores proponen que la disolución de minerales sulfurados de cobre puede aumentar por la formación de tio-complejos de cobre solubles. Los diagramas potencial-pH presentados en esta investigación representan las regiones en la cual el aumento de la solubilidad es más probable que ocurra.

Viñals et al.<sup>97</sup> estudiaron la cinética de lixiviación de enargita en solución de NaOCl entre rangos de temperatura de 20 a 60 °C y rango de concentraciones de 0.07-0.47 M  $\text{ClO}^-$  y 0.003-0.03 M  $\text{OH}^-$ . El tamaño de partícula fue fino (bajo 100  $\mu\text{m}$ ). Después de la lixiviación, los autores obtuvieron tenorita ( $\text{CuO}$ ). Determinaron control químico para la lixiviación de enargita a las condiciones estudiadas y un efecto no significativo en el tamaño de partícula y de la concentración de cloruro.

Padilla et al.<sup>98</sup> lixivieron enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) en una solución lixivante que contiene NaCl y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usando  $\text{O}_2$  como oxidante. El mineral usado contiene aproximadamente un 84 % de enargita con un promedio de tamaño de partícula de 58  $\mu\text{m}$ . La disolución de este mineral produce azufre elemental. Las pruebas de lixiviación fueron por agitación en laboratorio y presenta una lenta cinética a temperatura alta (100 °C). El flujo de oxígeno no influye en la cinética de lixiviación, lo opuesto al efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de NaCl, que ayudan a la disolución del mineral.

Senanayake<sup>99</sup> estudio la cinética de lixiviación de calcocita sintética en soluciones de ácido sulfúrico oxigenado en presencia de cloruro de sodio a 85 °C. La lixiviación muestra un control por la reacción en la superficie con un aparente primer orden con respecto a la concentración de oxígeno disuelto y cloruro. La constante de velocidad para la reacción en la superficie es de 2 órdenes de magnitud más grande que el calculado para el coeficiente de transferencia de masa del oxígeno, lo que indica la implicancia de los iones cloruros en la superficie de reacción. El mecanismo propuesto para la lixiviación considera la formación de una especie intermedia  $\text{Cu(II)(OH)Cl}$  la cual facilitaría el proceso de lixiviación. Además, Senanayake<sup>100</sup> estudió la lixiviación de covelita sintética ( $\text{CuS}$ ) en una solución de ácido sulfúrico oxigenada en presencia de cloruro de sodio y comparó sus resultados con datos de lixiviación de calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). La

lixiviación de covelita es analizada usando el modelo cinético de núcleo sin reaccionar indicando que la velocidad de reacción es controlada por reacción química en la superficie. La constante de velocidad corresponde a un orden de reacción medio con respecto a la concentración de oxígeno disuelto, y de orden cero con respecto a los iones hidrógenos en altas concentraciones de ácido.

## 2.5. Lixiviación de Calcopirita

Muchos investigadores han estudiado la lixiviación de calcopirita desde el punto de vista químico y electroquímico en soluciones sulfatadas, cloruradas o una mezcla de ellas, determinando las variables más importantes que influyen en su disolución.

Hiroyoshi et al.<sup>101</sup> determinaron que el uso de sulfato ferroso en la lixiviación de calcopirita es más efectiva que usando sulfato férrico, en soluciones con  $H_2SO_4$  y a 30 °C. Al aumentar la concentración de ferroso, agregar oxígeno a la solución lixivante y al disminuir el pH de la solución lixivante, se obtiene una mayor recuperación de cobre, a las condiciones estudiadas. Alrededor de la partícula lixiviada, se forma azufre elemental.

Hiroyoshi et al.<sup>102</sup> afirman que la lixiviación oxidativa de calcopirita utilizando oxígeno disuelto y/o iones férricos es promovida por la alta concentración de iones ferrosos en soluciones de ácido sulfúrico que contienen iones cúpricos. Estos autores proponen un modelo que considera que la lixiviación ocurre en dos etapas: reducción de calcopirita a  $Cu_2S$  debido a iones ferrosos en presencia de iones cúpricos y oxidación de  $Cu_2S$  a iones cúpricos y formación de azufre elemental debido al oxígeno y/o a los iones férricos. La formación del sulfuro intermedio ocurre bajo un cierto potencial que es menor a un potencial crítico que es función de la concentración de iones ferrosos y cúpricos.

Los mismos autores<sup>103</sup> continuaron su investigación. Alta concentración de iones cúpricos en la solución, permite una mejor oxidación de la calcopirita en presencia de iones ferrosos y la extracción de cobre desde el mineral, está principalmente controlada por la razón  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  o por el potencial de la solución. Además, cuando la concentración de iones cúpricos era baja, la oxidación de calcopirita disminuye debido a los iones ferrosos. Esto se explica ya que la lixiviación de la calcopirita corresponde a un proceso electroquímico donde los iones ferrosos interactúan con los iones cúpricos.

Hiroyoshi et al.<sup>104</sup> estudiaron el efecto catalítico de los iones de plata, en la lixiviación de calcopirita. Como se había determinado en trabajos anteriores, calcopirita se transforma en un sulfuro secundario como producto intermedio de lixiviación. Durante este proceso, sulfuro de hidrógeno se presenta en la solución lixivante. Los iones de plata reaccionan con el sulfuro de hidrógeno para formar un precipitado de sulfuro de plata y disminuir la concentración de sulfuro de hidrógeno en la

solución. Esto provoca un aumento en el potencial crítico de la formación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y la reacción ocurre más rápida. Existe una proporción directa entre la concentración de iones de plata, con el potencial crítico de formación del sulfuro intermedio.

Dreisinger y Abed<sup>105</sup> estudiaron la lixiviación de calcopirita (concentrado) en condiciones reductoras utilizando hierro metálico como reductor. Los autores determinaron que no existe un efecto en la velocidad de agitación, temperaturas mayores a 65 °C tienen un efecto negativo en la disolución del mineral, tamaños finos de partícula son favorables para la reacción, el uso de HCl es más beneficioso que el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  debido a la adición de iones cloruros en el sistema, 0.6 M de ácido es la concentración más beneficiosa para estas condiciones. La adición de hierro en polvo al sistema, presenta buenos resultados, donde al incrementar la concentración de hierro, aumenta también la conversión de la calcopirita. Como resultado, lograron convertir calcopirita en calcocita. Según los resultados cinéticos, la reacción está controlada por el transporte de protones a través de la capa de producto.

Elsherief<sup>106</sup> estudió electroquímicamente el comportamiento de calcopirita masiva, en forma de cubo, que fue lixiviada en soluciones con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizando ciclos voltametría cíclica. Las concentraciones de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  fueron seguidas durante la prueba. Determinó que la presencia de iones cúpricos en la solución lixivante, conduce a un incremento en la corriente de reducción. La adición de ferrosos mejora considerablemente la velocidad de disolución del mineral. Además este autor determinó que calcocita es formada como producto de reacción, a las condiciones estudiadas en esta investigación.

Antonijević y Bogdanović<sup>107</sup> investigaron el efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Fe(III)}$ , y la razón sólido/líquido, en la lixiviación por columnas de calcopirita con un tamaño bajo 5 mm de partícula de mineral y por tres meses de prueba. Trabajaron a distintos pH (0.5, 0.7, 1, 1.3 y 2), diferentes concentraciones de ión férrico añadido como sulfato férrico ( $[\text{Fe(III)}] = 1, 5, 10, 15$  y  $20$  g/l) y variaron la razón sólido líquido (1:1, 2:1 y 4:1). La disolución del mineral es alta usando una razón sólido-líquido de 4/1. Significativos efectos de oxidación de calcopirita, no se obtuvieron al incrementar el pH, así como no se determinó una importante influencia de la concentración de iones férricos.

Hiroyoshi et al.<sup>108</sup> investigaron el efecto de iones metálicos (plata, bismuto, paladio, mercurio, cadmio, zinc, níquel, cobalto y manganeso), que se liberan en procesos reales, en el potencial crítico de lixiviación de calcopirita. La disolución de este mineral, en soluciones ácidas, depende del potencial redox determinado por la razón de concentración de férricos a ferrosos, y esta razón es alta, en potenciales redox bajo un valor crítico. El potencial crítico (potencial donde la reacción de disolución del mineral incrementa hasta un máximo y luego disminuye su reacción) es

incrementado en presencia de iones  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Bi}^{3+}$ , pero no es afectado por la presencia de los otros iones metálicos investigados.

Córdoba et al.<sup>109-111</sup> estudiaron varios aspectos de la lixiviación de calcopirita utilizando como oxidante, iones férricos. Según diagrama de Pourbaix, la disolución de calcopirita en medio ácido, se logra a través de formación de sulfuros intermedios. Por lo general, los autores que han trabajado en este sistema, obtienen azufre elemental como un producto de formación de la lixiviación de calcopirita. Además se reporta un mejor resultado trabajando con cloruro férrico que con sulfato férrico. La pasivación de la calcopirita, es atribuida a un alto potencial o alta razón férrico/ferroso, lo que produce una rápida precipitación de iones férricos (como jarosita). La adición de iones plata, evita esta pasivación ya que se formaría una capa de  $\text{Ag}_2\text{S}$ , que es porosa y permite una buena difusión entre la solución y el sólido. Estudiando el efecto del potencial redox, estos autores obtuvieron una recuperación del 80-90 % de cobre, a 68 °C con un potencial inicial menor a 400 mV. Al aumentar el potencial, > 500 mV, se forma una capa alrededor de la partícula, poco porosa, lo que se traduce en malos resultados. Al aumentar la concentración de iones férricos, en potencial de 400 mv, se obtienen resultados favorables. A potencial de 600 mV, no se parecía un efecto significativo en la disolución del mineral. El agregar iones plata al sistema, se afecta la superficie del mineral y el equilibrio de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Esto previene la nucleación de iones férricos por hidrólisis, lo que conduce a un incremento de iones ferrosos en solución. Los iones plata, mejoran la conductividad del sistema.

Klauber<sup>112</sup> hace una revisión exhaustiva de la literatura con respecto a la química de superficie de la disolución de calcopirita con sulfato férrico en medio ácido. En general, se consideran un modelo de disolución de cuatro etapas, que dependen de las condiciones de lixiviación. En cuanto a la capa de formación en la superficie del mineral, durante la lixiviación, esta correspondería a jarositas o azufre elemental.

Sequeira et al.<sup>113</sup> estudiaron el comportamiento químico de la calcopirita en presencia de iones cúpricos en solución de ácidos sulfúrico. No se determinó un efecto significativo que dependiera de la concentración de ión de cobre ni de la velocidad de agitación. El tamaño de partícula, es una variable muy importante para obtener buenos resultados.

Sequeira y Santos<sup>114</sup> estudiaron la capa de pasivación de la calcopirita lixiviada en una solución ácida usando estudio electroquímico. Observaron dos regiones de pasivación. Iones cúpricos no tienen un mayor efecto en la disolución anódica de la calcopirita.

Viramontes-Gamboa et al.<sup>115</sup> realizaron una revisión de la literatura con respecto a la lixiviación oxidativa de concentrados de calcopirita en medio de sulfato férrico, donde algunos estudios determinan que la reacción disminuye por encima de 440 mV, y otros por encima de 510 mV. Estos

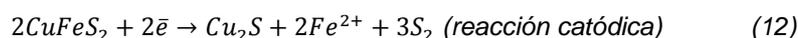
autores demostraron que esto es consecuencia del hecho que la pasivación de la calcopirita muestra biestabilidad e histéresis. Bajo 440 mV, calcopirita está en etapa activa, independiente de la fuente geológica del mineral, temperatura o acidez. Entre potenciales de 440 y 510 mV, la calcopirita es biestable, y puede ser pasiva o activa, dependiendo del proceso por el cual llegó a ese potencial. Por encima de 510 mV, calcopirita es pasiva y la lixiviación es muy lenta.

Li et al.<sup>116</sup> estudiaron el efecto de diferentes medios ácidos ( $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $HCl$  y  $H_2SO_4$  con 0.25 M  $NaCl$ ) en la lixiviación de calcopirita a 75 °C, pH 1 y 2,  $E_h = 750$  mV (SHE). Además, a la solución con  $H_2SO_4$ , se le agrega iones férricos. A pH = 1, la lixiviación fue más rápida en las soluciones con  $HClO_4$  y  $H_2SO_4$ . A pH = 2, el mejor resultado se obtuvo con  $H_2SO_4 + NaCl$  y  $HCl$ . La adición de iones férricos en la solución de lixiviación promueve la liberación de cobre en solución a pH = 2.

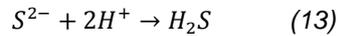
Koleini et al.<sup>117</sup> utilizaron pirita como un catalizador de la disolución de calcopirita en un medio sulfatado, debido a la interacción galvánica entre ellos, que mejora la razón de lixiviación y evita el efecto de pasivación de la capa que se forma en la superficie de la calcopirita lixiviada. Obtuvieron un 95 % de recuperación de cobre en menos de 24 horas, utilizando una alta velocidad de agitación (1,150 rpm), una razón de pirita/calcopirita de 4, 85 °C, concentración inicial de ácido sulfúrico de 45 g/l y potencial de la solución de 410 mV. Las variables de temperatura, potencial de la solución y razón pirita/calcopirita, presentaron un efecto significativo en estas pruebas, al contrario de las variables de velocidad de agitación y concentración inicial de ácido. La reacción de disolución de calcopirita está controlada por la superficie de reacción.

Algunos autores han estudiado la obtención de cobre desde calcopirita utilizando un proceso de dos etapas, primero tostación y luego lixiviación en solución ácida o agua. Uno de ellos, Akcil<sup>118</sup> estudió este proceso realizando lixiviación a alta presión para una alta recuperación del metal y tiempo de lixiviación corto. Se utiliza mineral masivo y se muele a distintos tamaños de partículas. Para la etapa de tostación se utiliza una mufla a 640 °C por 60-65 minutos y luego el mineral es lixiviado a presión en autoclave en un medio ácido ( $H_2SO_4$ ). Se obtuvo una recuperación de Cu de un 85 % para tamaño fino después de 120 minutos.

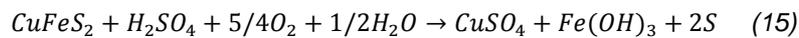
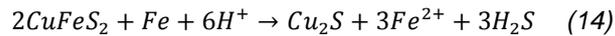
Cuando la calcopirita es atacada, produce una fase rica en sulfuro de cobre con hierro en solución según:



El ión sulfuro liberado, forma  $H_2S$  con los iones  $H^+$  en solución:



La reacción total sería:



Cyprus Metallurgical Processes Corporation<sup>119</sup>, patentaron un proceso de recuperación de cobre desde calcopirita en medio lixivante de sulfato, en dos etapas utilizando oxígeno y jarositas para producir sulfato de cobre soluble.

Envirotech Corporation<sup>120</sup>, patentaron un proceso para recuperar cobre desde concentrados de calcopirita, el cual es dividido en dos corrientes. Una corriente de mineral, es lixiviado en una solución concentrada de ácido sulfúrico e ión férrico para producir sulfato de cobre; y la segunda corriente de concentrado es combinada con la solución de sulfato de cobre obtenida y con dióxido de azufre para precipitar cobre.

Miller y Simkovich<sup>121</sup> idearon un mecanismo para lixiviar minerales que formen capas de producto en lixiviación, agregando carbón al sistema, mejorando el proceso de lixiviación de minerales tal como la calcopirita. Carbón es mezclado con el mineral antes de la lixiviación.

Duyvesteyn y Hickman<sup>122</sup> idearon un método para recuperar cobre desde un concentrado como sulfuro cuproso y cúprico. El concentrado es sometido a una lixiviación alcalina a temperaturas entre 20 y 40 °C y se utiliza aire para la oxidación.

Cominco Engineering Services Ltd.<sup>123</sup> patentaron un proceso para la extracción de cobre desde un mineral de cobre o concentrado de cobre, usando una lixiviación por agitación a elevada temperatura y presión, en presencia de oxígeno y agua para obtener una solución ácida con cobre disuelto, la que posteriormente puede ser utilizada para lixiviación por percolación.

Mintek<sup>124</sup> desarrolló un proceso para la lixiviación de calcopirita usando sulfato férrico y controlando el potencial de superficie del mineral entre 350 a 450 mV. Este proceso se puede utilizar tanto como en lixiviación por agitación como por percolación.

### 2.5.1 Utilizando medio clorurado

Las principales ventajas de la lixiviación en medio clorurado es que se puede realizar a temperaturas moderadas ya que debido al cloruro, los metales se solubilizan, pirita no es atacada por sales de cloruro, la mayoría de los cloruros de metales, son más solubles que las correspondientes sales de sulfatos, fácil regeneración de los agentes lixiviantes en procesos cíclicos, mayoría de los sulfuros se convierten a azufre.

Parker et al.<sup>125</sup> estudiaron aspectos electroquímicos de la lixiviación de calcopirita en soluciones con férrico y cúprico como oxidantes. La disolución oxidativa de la calcopirita es un proceso de corrosión electroquímica de un semiconductor. La corrosión de la calcopirita es complicada debido a que está controlada por la formación de capas de sólido en la superficie, (azufre y otros productos intermedios, sólidos de oxidación) lo que produce que la transferencia de electrones entre el sólido y el líquido sea muy lenta. Estos autores determinaron que una mezcla de cloruros férrico y cúprico son los oxidantes más efectivos para tratar calcopirita, ya que la transferencia de electrones es más rápida. También explican el mecanismo electroquímico del efecto catalizador de la reacción debido a la adición de yodo, plata y pirita en la lixiviación.

Guy et al.<sup>126</sup> lixivieron un mineral de cobre, plomo y zinc, utilizando cloruro cúprico bajo diferentes condiciones y temperaturas. El mineral contiene calcopirita como fase mayoritaria de cobre y también esfalerita, bornita y galena. Los autores utilizaron HCl para acidificar la solución en una concentración de 1 M (menores concentraciones no entregaron resultados satisfactorios) para mantener la solubilidad de hierro en solución. Variaron la concentración de ión cúprico y estimaron la mejor concentración de cloruro cúprico a utilizar (118 g/L) que significa 1.5 veces la cantidad estequiométrica necesitada para disolver cobre, zinc y plomo. Trabajaron a distintas temperaturas (20, 50, 80 y 105 °C). El incremento de la temperatura tiene un efecto significativo en la lixiviación de minerales, así como también se observó el mismo efecto al disminuir el tamaño de la partícula. Según las energías de activación podría existir control por difusión a través de la capa de azufre formada.

Después de varias investigaciones usando la lixiviación de calcopirita en un medio de sulfato férrico para la obtención de cobre en solución, muchos autores han determinado que después de un cierto tiempo, la recuperación se detiene y se ha supuesto que se debe a la formación de una capa de producto en la superficie del mineral que impide la transferencia de electrones entre la partícula y la solución. Algunos autores determinan que esta capa consiste en azufre elemental, otros investigadores proponen que esta capa es un sulfuro. Al añadir pequeñas cantidades de plata, la disolución de la calcopirita aumenta. Esto se debería a que se forma un sulfuro de plata en

la superficie del mineral que permite la transferencia de electrones. Añadir partículas de carbón al mineral, presenta el mismo efecto que la plata. Otros autores afirman que el sulfuro formado como capa producto es del mismo tipo que la calcopirita pero con propiedades distintas. Además cuando compuestos conductores están presentes en la capa de producto, ellos neutralizan esta pasivación permitiendo el flujo de electrones.

Barriga et al.<sup>127</sup>, estudian la pasivación de la calcopirita utilizando concentrado de mineral con un tamaño medio de 38  $\mu\text{m}$  y un concentrado previamente lixiviado en un medio férrico ácido. La lixiviación de estos minerales fue con una solución lixivante de 90 g/L  $\text{Fe}^{3+}$  y 25 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura cercana a la ebullición 100-102 °C por 2 a 4 horas. Dentro de los resultados obtenidos, determinan que la capa de azufre no es la responsable de la pasivación de la calcopirita sino más bien se forma un sulfuro o polisulfuro resultante de la transformación de la misma calcopirita en el curso de la reacción. Confirman que la adición de plata a la lixiviación conduce a que el efecto de pasivación desaparezca. Al disolver  $\text{HgS}$  en la solución lixivante, disminuye el efecto de pasivación en la calcopirita.

Hirato et al.<sup>128</sup> estudiaron la lixiviación de cristales de calcopirita a 70 °C con cloruro cúprico en el aspecto químico, electroquímico y morfológico. Para esto utilizaron una muestra casi pura de calcopirita, sin mayores impurezas. Se prepararon discos de muestra de mineral de superficie entre 0.3 a 0.5  $\text{cm}^2$  las que fueron expuestas a una solución de lixiviación con  $\text{HCl-CuCl}_2$ . Los autores determinaron la formación de una capa porosa de azufre alrededor del cristal de calcopirita lixiviado la que es más porosa con el aumento de la lixiviación. (Ver Figura 2.6)

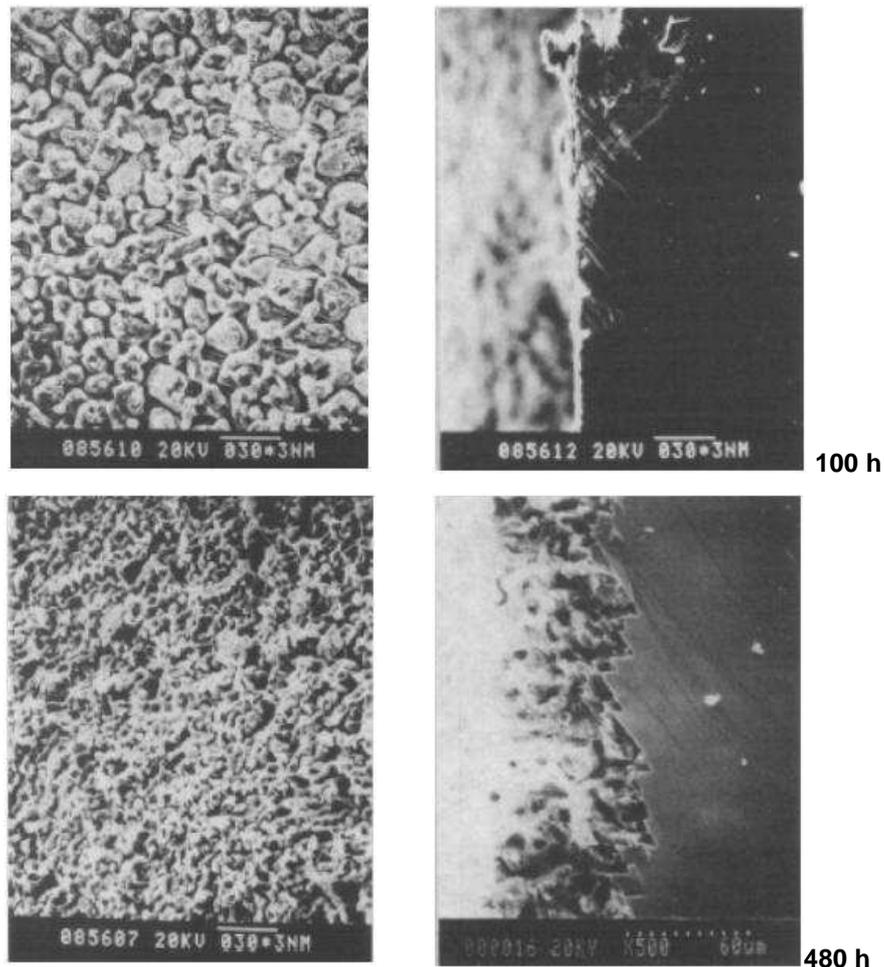


Figura 2.6 Imagen de la superficie y de una sección transversal del cristal de calcopirita lixiviada a 100 h (fila superior) y 480 h (fila inferior) en 1 M  $\text{CuCl}_2$  – 0.2 M HCl a 90 °C<sup>128</sup>.

Estudiaron el efecto de la concentración de  $\text{CuCl}_2$  y de  $\text{CuCl}$ , así como también el efecto de esta concentración en el potencial mixto. A mayor concentración de  $\text{CuCl}_2$ , mejor es la razón de lixiviación y esta concentración, afecta al potencial mixto lo que no ocurre utilizando soluciones de  $\text{FeCl}_3$ - $\text{FeCl}_2$ . También se estudia el efecto de la concentración de  $\text{NaCl}$ . La razón de lixiviación y el potencial mixto aumentan con el aumento de la concentración de  $\text{NaCl}$ .

O'Malley y Liddell<sup>129</sup> investigaron el efecto de la concentración inicial de  $\text{FeCl}_3$ , HCl y  $\text{NaCl}$ , el efecto de la temperatura, tamaño de partícula y velocidad de agitación en la lixiviación de calcopirita de alta pureza. Se determina la concentración de Fe y Cu a través del tiempo para

determinar cómo varía la concentración de estos iones durante la experiencia. Esto se puede ver claramente en la Figura 2.7.

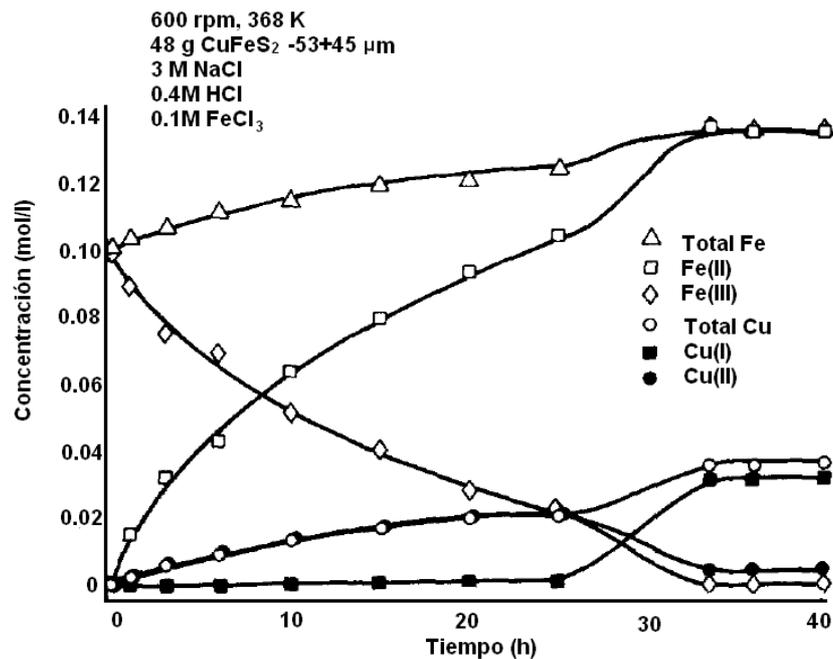


Figura 2.7 Concentración (M) de Fe(II), Fe(III), Cu(I) y Cu(II) versus tiempo (h).<sup>129</sup>

Estos autores también determinaron que la concentración de cobre total tiene una fuerte dependencia de la concentración de cloruro. Fe(III) fue consumido casi en su totalidad por la reacción de lixiviación. Además estos autores lixiviaron calcopirita usando sólo HCl y NaCl en la solución lixivante.

Hackl et al.<sup>130</sup> estudiaron la pasivación de la calcopirita en medio sulfato durante una lixiviación oxidativa a altas temperaturas (110-220 °C) utilizando autoclave. La solución de lixiviación contiene iones cúpricos, férricos y ácido sulfúrico. Determinaron que la cinética de lixiviación, a 110 °C es controlada por una mezcla de los modelos difusión-reacción química, debido a una rápida lixiviación y luego se produce la pasivación que disminuye la velocidad de disolución del mineral. La capa que se forma en la superficie del mineral, durante la lixiviación, podría corresponder a un polisulfuro de cobre

Havlík et al.<sup>131</sup> investigaron la cinética de lixiviación de un concentrado de calcopirita utilizando una solución de FeCl<sub>3</sub> a distintas concentraciones (0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 M) y 1 M de HCl. Claramente

una deficiencia en la cantidad de iones férricos en la solución lixivante, retardan la cinética de lixiviación. Estequiométricamente, debe existir una concentración de 0.2 M  $\text{Fe}^{3+}$ . Estos autores demuestran que debe haber un exceso estequiométrico de iones férricos para obtener un buen resultado ( $> 0.5 \text{ M Fe}^{3+}$ ). La disolución del mineral no depende de la concentración de HCl en el rango 0.25-1 M. De estudios morfológicos del residuo lixiviado, los autores encuentran azufre elemental en la superficie de las partículas sólidas.

Lu et al.<sup>132</sup> estudiaron la oxidación electroquímica de concentrado de calcopirita en una mezcla cloruro-sulfato. Utilizaron soluciones lixiviantes con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . Los autores encontraron que los iones cloruros tienen un efecto claro en el comportamiento electroquímico del sulfuro de cobre (efecto en la reducción de calcopirita a calcocita vía talnaquita y/o bornita). Los iones cloruros mejoran la oxidación y reducción de la calcopirita. Además la capa de sólido formada en la superficie de la partícula, debido a la lixiviación, es más porosa cuando existe presencia de iones cloruros.

Los mismos autores<sup>133</sup> lixiviaron concentrado de calcopirita usando una solución con 0.8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y oxígeno, a 95 °C y luego estudiaron el efecto de agregar iones cloruros (1 M NaCl). En ausencia de  $\text{Cl}^-$ , la cinética fue muy lenta alcanzando una recuperación de cobre del 30 % en 9 horas. La misma lixiviación, en presencia de  $\text{Cl}^-$ , mejora la recuperación de cobre alcanzando un porcentaje de 98 % en 9 horas. Alrededor del 95% del sulfuro reacciona formando azufre elemental, y el resto, con mayor probabilidad de formar aniones oxisulfuros, como sulfato, tiosulfato, o tetratiónato. Al variar la concentración de cloruro en la solución lixivante, se aprecia que una concentración mayor a 0.5 M, no afecta la disolución de mineral.

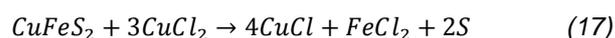
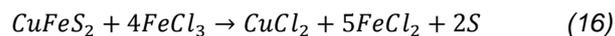
Lundström et al.<sup>134</sup> estudiaron electroquímicamente el comportamiento de la disolución de calcopirita en soluciones de NaCl (250 g/L) con diferentes concentraciones de iones cúpricos (0.09-26.6 g/L), temperaturas (70-90 °C) y pH (1-3). Existe una relación directa entre la razón de disolución del mineral, con la temperatura y la concentración de iones cúpricos (mayor a 9 g/L). Bajo este valor de 9 g/L, los iones cúpricos no afectan la disolución del mineral. Un aumento de la temperatura desde 70 a 90, presenta un efecto positivo en la lixiviación.

Carneiro y Leão<sup>135</sup> estudiaron el comportamiento de la disolución de calcopirita con soluciones oxigenadas de cloruro férrico y cloruro de sodio. Utilizaron un concentrado de calcopirita con tamaño medio bajo 5.5  $\mu\text{m}$ . Para el control del pH utilizaron HCl concentrado o solución de NaOH 6 M. Adicionaron oxígeno. La temperatura de proceso fue de 95 C. Las condiciones fueron: pH = 0.15, concentración de férrico, 1 M, concentración de NaCl, 1 M, flujo de oxígeno, 0.451 L/min, densidad de la pulpa, 5 % p/v, agitación magnética, tiempo de lixiviación, 10 horas. Estudiaron el efecto del pH de 0 a 1 y no encontraron un gran efecto en la disolución de la calcopirita. En cuanto

a la influencia de la concentración de cloruro de sodio, existe una relación directa con la disolución de cobre de 0 a 1.5 M NaCl. Valores mayores a 1.5 M en la concentración de NaCl no influyen en la disolución de cobre. La concentración de iones férricos fue estudiada para concentraciones entre 0.5 a 1.5 M. La disolución de cobre fue inversamente proporcional a la concentración de iones férricos. Este factor se podría deber a la mayor solubilidad de complejos de cobre formados en soluciones de menores concentraciones de férrico, aumentando la solubilidad de cúprico en solución. Winand<sup>136</sup> observó que la solubilidad del complejo  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , formado en un sistema  $\text{Cu(II)-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$  es inversamente proporcional a la concentración de  $\text{FeCl}_3$ . De acuerdo a esto, cuando  $\text{FeCl}_3$  es adicionado a una solución que contiene NaCl, HCl y  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , habrá una disminución de la solubilidad de  $\text{Cu(II)}$ . Además se determinó que los iones  $\text{Cl}^-$  afectan la morfología de la capa de producto de reacción formada alrededor de la calcopirita ya que se forma una capa más porosa, lo que facilita la difusión de reactantes y productos.

Liddicoat y Dreisinger<sup>137</sup> desarrollaron dos nuevos procesos de lixiviación de calcopirita en medio clorado, en laboratorio, incluyendo la etapa de SX. Las condiciones de lixiviación elegidas fueron: proceso a presión atmosférica, temperatura cerca del punto de ebullición, bajo pH, tamaño fino de partículas y alta concentración de cloruro y  $\text{Cu(II)}$ . Utilizaron soluciones lixiviantes con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , HCl y polvo de Fe. Obtuvieron buenos resultados de recuperación de cobre (95 y 89 % Cu). Al-Harshseh et al.<sup>138</sup> estudiaron la lixiviación de calcopirita utilizando  $\text{FeCl}_3$  y HCl. Utilizaron mineral natural de alta pureza y concentrado. Estudiaron el efecto de la agitación a 90 °C en 0.5 M  $\text{FeCl}_3$ -0.5 M HCl y descubrieron que tenía un efecto negativo en la disolución de cobre del mineral puro < 38  $\mu\text{m}$  y en el concentrado < 25  $\mu\text{m}$ . También estudiaron el efecto de la temperatura en un rango de 70, 80 y 90 °C por 3 horas. Estos resultados concuerdan con todas las investigaciones acerca de la lixiviación de calcopirita que indican que es altamente dependiente de la temperatura. Los autores desarrollaron un modelo cinético de acuerdo a las pruebas experimentales y determinaron que la cinética está controlada por la reacción química.

Realizando un análisis a los resultados del efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de calcopirita, los autores determinan que la recuperación de cobre es mejor en condiciones sin agitación debido a que podrían ocurrir dos reacciones paralelas:

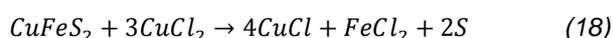


Debido a que los iones cúpricos forman complejos en medios clorurados y estos tienen un poder altamente oxidante. Bajo condiciones de no agitación, es posible que estos complejos cúpricos clorurados se acumulen en la superficie de reacción entre la capa de película líquida. Para comprobar esta teoría los autores realizaron nuevas experiencias con el fin de determinar el efecto de la adición de  $\text{CuCl}_2$  en la solución lixivante.

Se lixivio concentrado de calcopirita usando 0.5 M  $\text{FeCl}_3$ -0.5 M  $\text{HCl}$ -0.025 M  $\text{CuCl}_2$  bajo condiciones de agitación y no agitación. El resultado obtenido muestra que la adición de iones  $\text{Cu}^{2+}$  con agitación, incrementa la recuperación de cobre.

Cai et al.<sup>139</sup> lixivieron pequeños cubos de calcopirita masiva en soluciones de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl-CuCl}_2$ ,  $\text{HCl-NaCl}$  y  $\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$  a temperaturas cercanas a 100 °C por un mes, con el objetivo de determinar los productos de reacción en la superficie del mineral. Encontraron formación, de azufre, covelita clórica, nantokita. Los iones cloruros y cúpricos afectan la velocidad de reacción así como también los productos sólidos de formación. Estos autores afirman que estos iones son una buena alternativa para la lixiviación de la calcopirita ya que permiten una mejor transferencia de masa entre el sólido y la solución.

Algunos autores han propuesto que el cloruro de sodio tiene un efecto positivo en la disolución de la calcopirita incrementando la extracción de cobre. Skrobjan et al.<sup>140</sup> estudiaron el efecto de la concentración de  $\text{NaCl}$  y el efecto del tamaño de partícula (área superficial) en la lixiviación de la calcopirita en condiciones similares al aplicado en el proceso HydroCopper<sup>TM</sup>. Se utiliza concentrado de mineral. La solución lixivante está compuesta por agua destilada, cloruro cúprico, ácido clorhídrico y cloruro de sodio. Se trabaja a temperaturas de 80 y 100 °C; la concentración de  $\text{NaCl}$  varía entre 200 y 300 g/L, la concentración de cloruro cúprico fue de 0.75 y 1 M y se acidifica esta solución por solución de  $\text{HCl}$  0.5 M. Los resultados obtenidos demuestran que la adición de  $\text{NaCl}$  mejora la disolución del mineral debido a la formación de complejos. La lixiviación podría explicarse debido a la siguiente ecuación:

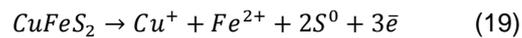


Además, estos autores no apreciaron un efecto significativo del tamaño de partícula, en la cinética de lixiviación.

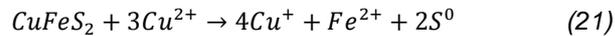
Carneiro y Leão<sup>141</sup> estudiaron el efecto del  $\text{NaCl}$  en concentrado de calcopirita con un tamaño medio de 5.5  $\mu\text{m}$ . Lixivieron este mineral a 95 °C burbujando oxígeno en una solución de sulfato férrico con cloruro de sodio a  $\text{pH} = 0.15$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Para determinar el efecto de la concentración de  $\text{NaCl}$ , realizaron distintas lixivaciones con distintas concentraciones determinando que en ausencia

de NaCl, la cinética era muy lenta alcanzando una recuperación de cobre de sólo un 45 % en 10 horas. Al aumentar la concentración de NaCl, mejores recuperaciones se obtienen con un máximo de un 90 % de recuperación a 1 – 2 M NaCl. Además se observa que el contenido de Fe total en solución es baja y la concentración de Fe(II) son altas en presencia de NaCl, probablemente debido a que el ión  $\text{Na}^+$  conduce a la precipitación de natrojarosita reduciendo la concentración de Fe(III) durante la experiencia de lixiviación. Natrojarosita no se aprecia en pruebas en ausencia de NaCl. Estos autores también determinaron el área superficial y la porosidad del mineral lixiviado para determinar el efecto de NaCl en la superficie. Se obtuvo que el área superficial y la porosidad del residuo presenta valores más altos en presencia de NaCl. La alta porosidad facilita la difusión entre el mineral y la solución.

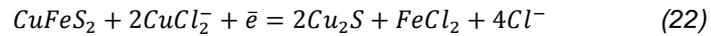
Los iones cloruros son usados para la lixiviación de la calcopirita según las siguientes ecuaciones:



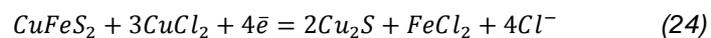
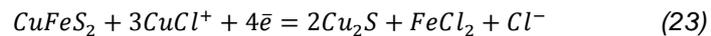
Esto debido a que los iones cuprosos son estables en sistemas clorurados, la cupla Cu(II)/Cu(I) llega a ser el principal oxidante de la calcopirita siempre que exista suficiente cloruro presente.



Yoo et al.<sup>142</sup> investigaron el efecto de los iones cloruros en la lixiviación de un concentrado de calcopirita en tres tipos de soluciones lixiviantes:  $\text{Fe}^{3+}$ -HCl,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ -HCl- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Férrico se usa como cloruro férrico o sulfato férrico. El potencial de oxidación-reducción fue medido durante todas las experiencias de lixiviación, utilizando un ORP. Estos autores observaron que al aumentar la concentración de iones ferrosos durante la lixiviación de calcopirita, el potencial disminuye con el tiempo. Usando HCl, el potencial disminuye rápidamente y se obtiene una mayor concentración de cobre en solución que usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o una mezcla de ambos. La velocidad de lixiviación aumenta con el aumento de la concentración de cloruro. Las especies de cobre existen como iones cúpricos o cobre metálico en medio sulfato. En soluciones cloruradas, se deben considerar los iones cuprosos ya que existen como clorocomplejos. A bajas concentraciones de cloruro, existen los iones cúpricos o cobre metálico. Cuando incrementa la concentración de cloruros, se forman clorocomplejos de cobre(I) como  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$  y  $\text{CuCl}_4^{3-}$ . Calcopirita puede ser reducida por especies clorocuprosos de acuerdo a:



Iones cúpricos también forman complejos con cloruro tal como  $\text{CuCl}^+$  y  $\text{CuCl}_2$  cuando la concentración de  $\text{Cl}^-$  aumenta.



Estos autores confirman que la lixiviación de calcopirita es más rápida en medio clorurado que en medio sulfatado y que los iones cuprosos son los que mejoran la cinética de lixiviación de la calcopirita.

Garlapalli et al.<sup>143</sup> estudiaron la lixiviación de concentrado de calcopirita con NaOCl. La experiencia fue conducida en dos etapas: calcopirita convertida en óxido cúprico por NaOCl y luego lixiviación del óxido con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. Estos autores confirman por difracción de rayos X que el sólido formado después de la primera lixiviación, corresponde con CuO. Obtuvieron un 68 % de conversión de calcopirita a óxido de cobre usando 0.5 M de hipoclorito de sodio, 65 °C y pH de 13.15. Estudiaron el efecto del pH entre 12.5 y 13.7. Mejores resultados se obtienen a 13.15-13.20. También determinaron que al aumentar la temperatura de 35 a 65 °C, mayor es la conversión, pero a temperaturas mayores que 65 °C, hasta 75 °C, se aprecia un efecto negativo. Además a mayor concentración de hipoclorito de sodio incrementa la conversión.

Velásquez-Yévenes et al.<sup>144</sup> estudiaron la lixiviación de concentrados de calcopirita, obtenidos de distintas operaciones mineras, bajo control de potencial en soluciones cloruradas para determinar un rango de potencial óptimo usando control electroquímico, químico y gaseoso. Determinaron que la velocidad de disolución de la calcopirita está fuertemente controlada por el potencial en soluciones con inyección de oxígeno. En soluciones 0.2 M HCl, 0.5 g/l Cu(II) y 35 °C, se obtienen resultados similares usando mineral de distintas fuentes y trabajando en un rango de potencial entre 550–620 mV (óptimo potencial). La pasivación de la calcopirita es controlada fundamentalmente por el potencial y es reversible al realizar un control entre rangos óptimos. Lixiviación a potenciales de 450 mV o menor, son perjudiciales para la reacción, pero también este proceso es reversible al controlar el potencial. El producto de reacción encontrado en los ripsos fue covelita y un poco de calcocita

Los mismos autores<sup>145</sup> estudiaron diferentes variables que podrían afectar la disolución de la calcopirita en un sistema 0.2 M HCl, 0.5 g/L Cu(II) y 35 °C. Primero determinaron que en un mineral compuesto por sulfuros de cobre, se lixivia rápidamente calcocita, seguido por covelita y bornita. Lentamente se lixivia la calcopirita. Utilizando el mismo tiempo de lixiviación, para obtener una disolución del 90 % de calcocita, se obtiene por otra parte un 50 % de disolución de la calcopirita. El tipo de agitación también afecta en la cinética de lixiviación. Una agitación magnética produce algún tipo de ruptura del mineral ya que se obtiene mayor recuperación de cobre en solución, contrario a la utilización de agitación mecánica. A menor tamaño de partícula, mejor disolución de mineral se obtiene. No detectaron un aumento en la disolución de cobre al aumentar la concentración de cloruro, pero su presencia si es necesaria pero a baja concentración. La presencia de iones cúpricos en la solución inicial, mejoran la disolución del mineral pero no es necesaria una gran concentración (0.1 g/L). Determinaron que la adición de ferroso (sulfato ferroso) era perjudicial para la disolución de cobre a las condiciones estudiadas. Mayores temperaturas mejoran la cinética de disolución y el pH no tiene un gran efecto en un rango entre 0.5-2 pero un pH bajo es necesario para evitar precipitación de especies de hierro.

Nicol et al.<sup>146</sup> continuaron la investigación de los dos artículos anteriores y estudiaron el mecanismo de disolución de la calcopirita. Por estudios mineralógicos de la superficie del mineral lixiviado, se determina que la disolución inicial involucra la formación de un sulfuro soluble intermedio. Además, la adición de pirita fina al sistema, cataliza la reacción de disolución de la calcopirita. Los autores explican que la calcopirita se disuelve parcialmente a H<sub>2</sub>S y a una especie parecida a la covelita. El H<sub>2</sub>S que está en equilibrio con el mineral, es oxidado por el oxígeno y catalizada su reacción por iones de cobre y/o pirita.

Miki y Nicol<sup>147</sup> continuaron estudiando la cinética de reducción de oxígeno disuelto por ión cuproso en soluciones ácidas cloruradas. Establecieron un mecanismo para la oxidación de cobre(I) en soluciones cloruradas, utilizando una técnica para el estudio de la cinética, en bajas concentraciones de cobre(I). Estos autores confirmaron la formación de peróxido de hidrógeno, como un intermedio en la reducción de oxígeno.

Lundström et al.<sup>148</sup> estudiaron el comportamiento de lixiviación de cobre y hierro en soluciones de cloruro cúprico, utilizando distintos concentrados de mineral (que contienen calcopirita, bornita, covelita, pirita, hematita y magnetita). La disolución de cobre en concentrados de bornita, fue alta, a las condiciones estudiadas. Se obtienen buenos resultados de disolución de cobre desde calcopirita, cuando está presente, también, un sulfuro secundario de cobre. Mineral de calcopirita con pirita presente, resulta en una disminución de la disolución del mineral de cobre. Pirita,

hematita y magnetita, no se disolvieron a las condiciones estudiadas, lo que es un buen resultado debido a que no se añadirían otras impurezas desde estos minerales a la solución.

Con respecto a patentes sobre este tema, Duval Corporation<sup>149</sup> patentó un proceso hidrometalúrgico para recuperar cobre desde calcopirita por oxidación de cloruro férrico para producir cloruro cúprico, posterior recuperación del cobre por electrólisis y regeneración del lixivante. Smyres et al.<sup>150</sup> patentaron un proceso por el cual se obtiene cobre y plata desde minerales sulfurados complejos conteniendo otros iones metálicos, debido a una lixiviación con cloruro férrico y oxígeno.

Outokumpu OYJ<sup>151</sup>, patentó un proceso para recuperar cobre desde concentrados en soluciones cloruradas.

BHP Billiton S.A. Limited<sup>152</sup>, posee una patente sobre lixiviación clorurada en pilas, sobre un método para recuperar cobre desde sulfuros primarios de cobre lixiviando en soluciones de cloruro y sulfato en presencia de oxígeno con un potencial de superficie de mineral bajo 600 mV (SHE)

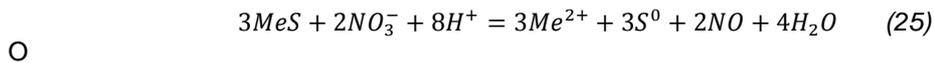
### 2.5.2 Utilizando medio nitrato: Ácido nítrico, nitrato de sodio

Habashi<sup>153</sup> en su libro de hidrometalurgia expone que el ácido nítrico es un agente oxidante poderoso, que puede disolver minerales sulfurados con buenas cinéticas pero es costoso a nivel industrial.

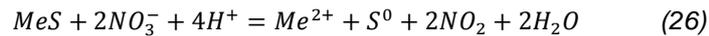
Havlík<sup>9</sup> expone que el potencial de oxidación de los iones  $\text{NO}_3^-$  aumenta con el aumento de la acidez de la solución. Algunos procesos industriales añaden pequeñas cantidades de ácido nítrico o nitroso al ácido sulfúrico. (Sunshine Precious Metals) En este caso ácido nitroso mejora la solubilización de los minerales a bajas temperaturas y presiones. La adición de iones nitritos en pequeñas cantidades, cataliza la oxidación de sulfuros en presencia de oxígeno. La adición de  $\text{NO}_2^-$  en vez de  $\text{NO}_3^-$  acelera la formación de  $\text{NO}^+$ , el cual oxida minerales sulfurados a bajas temperaturas a azufre elemental. La razón  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  en productos gaseosos y azufre a sulfato después de la lixiviación dependen de la concentración de ión nitrato.

Sokic et al.<sup>154</sup> estudiaron la lixiviación de concentrado de calcopirita utilizando una solución con nitrato de sodio y ácido sulfúrico. La oxidación del sulfuro metálico por ácido nítrico, puede ser lograda por dos caminos. En el primer caso, el ión  $\text{NO}_3^-$  es el oxidante y durante la reacción es reducido a  $\text{NO}$  o  $\text{NO}_2$ . La lixiviación de sulfuros metálicos usando ácido nítrico como oxidante, es más eficiente en presencia de iones  $\text{NO}^+$ . La disolución oxidativa de un concentrado de sulfuro

usando nitrato como agente lixivante en un medio ácido toma lugar con la formación de azufre elemental y puede representarse de la siguiente forma:



O



Las condiciones de lixiviación utilizadas en la investigación, fueron: agitación entre 100-450 rpm, temperatura entre 70 a 90°C, tiempo de lixiviación, 20 a 240 minutos, fracción de tamaño de partícula entre, +75, -75 + 50, -50 + 37 y -37  $\mu$ m, concentración de  $H_2SO_4$  entre, 0.6-2 M y concentración de  $NaNO_3$  entre, 0.15-0.9 M, 20 g de sólido en 1.2 L de solución.

Dentro de los resultados se puede decir que la formación de azufre elemental en solución ácida es favorecida en vez de  $H_2S$ . Un menor tamaño de partícula tiene una mejor recuperación, al igual que con una alta temperatura. La velocidad de agitación no es una variable muy influyente pero igual a 100 rpm se logra un buen resultado. Una alta concentración de ácido sulfúrico al igual que de nitrato de sodio, da un buen resultado en la disolución de cobre.

Un estudio similar realizaron Vracar et al.<sup>155</sup> pero con un mineral  $Cu_2S$  usando nitrato de sodio y ácido sulfúrico obteniendo resultados satisfactorios.

Queneau y Prater<sup>156</sup> patentaron un proceso para tratamiento de minerales sulfurados utilizando soluciones lixiviantes de ácido nítrico bajo condiciones controladas para producir jarositas fácilmente filtrables (eliminación del hierro).

Kennecott Copper Corporation<sup>157</sup>, patentaron un proceso para la obtención de metales in situ empleando soluciones ácidas de lixiviación conteniendo iones de nitrato y entre pH de 0.2 a 2.

Carnahan y Heinen<sup>158</sup> también patentaron un proceso de lixiviación in situ utilizando una solución lixivante de ácido sulfúrico, oxígeno e ión nitrato.

También, Kennecott Copper Corporation<sup>159</sup> patentaron una metodología para lixiviar minerales sulfurados en dos etapas, utilizando dióxido de nitrógeno el cual es oxidado a óxido de nitrógeno durante el proceso.

Sunshine Precious Metals Incorporated<sup>160</sup> patentaron un proceso para extracción de metales desde minerales sulfurados utilizando lixiviación con una leve presión de oxígeno y temperatura, y usando una mezcla de ácido sulfúrico con nitrito de sodio.

Ingesol LTDA.<sup>161</sup> patentaron una metodología para mejorar la recuperación de la lixiviación en pilas de minerales de cobre utilizando nitrato de sodio como oxidante en soluciones de ácidos sulfúrico. El pH de la solución, preferiblemente debe ser de 1.7.

### 2.5.3 Activación mecánica

La activación mecánica de un mineral debido a molienda, es un proceso que involucra la alteración de la reactividad de una sustancia, debido a la energía mecánica. La activación mecánica acelera el proceso de lixiviación debido a que se incrementa el área superficial del mineral a tratar y se producen cambios en la estructura cristalina del material.

Tkáčová y Baláž<sup>162</sup> estudiaron la activación mecánica de un mineral de calcopirita desde los aspectos de la estructura del sólido y de los iones involucrados. Un selectivo incremento en la velocidad de disolución de cobre desde calcopirita se obtiene al activar el mineral mecánicamente.

Durante una intensiva molienda de sulfuros en una atmósfera de aire, la oxidación ocurre.

Maurice y Hawk<sup>163</sup> estudiaron la lixiviación de calcopirita mecánicamente activada en cloruro férrico. Trabajaron con concentrado de mineral en tres rangos de tamaños: - #100 + #200, - #200 + #270 y - #400. La solución lixivante consiste en 1M FeCl<sub>3</sub>, 1 M NaCl y 0.25 M HCl. Lixiviaron a distintas temperaturas (60-90 °C) y a distintos rangos de tamaño obteniendo los resultados base. Luego activaron mecánicamente el mineral obteniendo una extracción mejor de cobre a las distintas temperaturas estudiadas. Además demostraron que el tiempo de activación mecánica, también influye. A mayor tiempo de activación, más rápida es la extracción de cobre.

Godočíková et al.<sup>164</sup> estudiaron la lixiviación clorurada de un concentrado de mineral sulfurado activado mecánicamente. El mineral presenta calcopirita como fase mayoritaria y tiene un tamaño < 71 μm. La activación mecánica fue realizada en un molino de bolas. La posterior lixiviación se realiza en una solución 1 M FeCl<sub>3</sub> y 0.2 M HCl a temperaturas de 50 – 90 °C, por 30 minutos. Claramente, el área superficial específica del mineral activado mecánicamente, aumenta con el tiempo de activación. Al comparar las curvas de extracción de cobre en la lixiviación, se ve una gran diferencia entre la recuperación de cobre desde un mineral no activado mecánicamente (recuperación máxima, aproximadamente un 28 % Cu) con respecto a uno activado por más de 1 hora (66 % Cu).

Godočíková et al.<sup>165</sup> estudiaron las superficies de varios minerales sulfurados modificados por activación mecánica. En el caso de calcopirita, se observan sulfatos de hierro y sulfato de cobre en la superficie, así como también azufre valencia +6 y -2. La superficie de oxidación aumenta con el incremento del tiempo de activación mecánica.

Agnew y Welham<sup>166</sup> estudiaron la oxidación de calcopirita mecánicamente activada, usando distintas atmósferas (aire, oxígeno, argón) en un molino de bolas de laboratorio. Con argón, no se aprecia cambio de fase en la estructura del sólido según difracción de rayos X. Se aprecia la presencia de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O cuando el mineral se ha molido por una hora con oxígeno. Esta fase

comienza a ser preponderante a medida que aumenta el tiempo de molienda (aproximadamente 20 horas) y la presencia de calcopirita disminuye hasta casi desaparecer. En presencia de aire, se aprecia una parcial oxidación después de 50 horas. Después de que el sólido ha sido activado mecánicamente durante 50 horas, es lixiviado utilizando agua o una solución ácida 0.1 M HCl, obteniendo una recuperación de cobre en solución de un 80 % para atmósfera de oxígeno, 20 % para aire y 6 % para argón.

Guzmán et al.<sup>167</sup> estudiaron el efecto de la activación mecánica, como pretratamiento, en la lixiviación de calcopirita en medio ácido (0.54 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), durante 5 horas y a temperatura ambiente. Utilizaron concentrado de calcopirita. Para la activación mecánica, utilizaron un molino de bolas de laboratorio y los tiempos de molienda fueron 1, 5, 8 y 15 horas. Una vez molido el mineral, era pretratado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por 24 horas. Los sólidos fueron analizados por difracción de rayos X después de la activación mecánica. A medida que aumenta el tiempo de activación, los picos de los minerales característicos se ensanchan lo que podría explicarse debido a un refinamiento microestructural. Además a las 15 h de activación aparece sulfato de cobre y óxido de hierro, lo que indica que la activación mecánica promueve la oxidación superficial de CuFeS<sub>2</sub>. Se obtiene un 26.3 % de recuperación de Cu al lixiviar el mineral por 5 horas usando el sólido activado durante 15 horas. Mayor recuperación se obtiene al aumentar el tiempo de lixiviación.

Pawlek<sup>168</sup> patentó un proceso para extraer cobre desde concentrados, utilizando molienda con un agente dispersante el cuál inhibe la aglomeración y permite mejores resultados en la disolución de calcopirita y/o bornita.

## 2.6. Estudios en medios clorurados

Fritz<sup>169</sup> utilizó datos disponibles de solubilidad de cloruro cuproso en soluciones HCl-HClO<sub>4</sub>, para determinar los principales complejos formados, las constantes de equilibrio termodinámicas y los parámetros necesarios para representar los coeficientes de actividad de todas las especies presentes en solución. Tomó en cuenta CuCl<sub>(ac)</sub>, CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup> y complejos con carga triple como Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup>. CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> y CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup> son las principales especies presentes bajo concentraciones de 5 M Cl<sup>-</sup> con las especies de carga triple que son la mayor contribución a la solubilidad en altas concentraciones de cloruro. Las constantes de equilibrio han sido usadas para confirmar valores tabulados para propiedades termodinámicas de CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> y para determinar propiedades termodinámicas para CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Berger y Winand<sup>10</sup> midieron solubilidades, densidades y conductividades eléctricas de soluciones acuosas de cloruros de cobre (I) y (II) en soluciones conteniendo otros cloruros (hierro, zinc, sodio,

hidrógeno). El cloruro de cobre (I) muestra un comportamiento similar al observado en soluciones puras de  $\text{CuCl-NaCl-HCl}$ . Al aumentar la concentración de  $\text{FeCl}_2$ , disminuye la solubilidad de  $\text{CuCl}$ . Además, el incremento de la concentración total de  $\text{Cl}^-$ , incrementa la solubilidad de  $\text{CuCl}$  si el  $\text{Cl}^-$  es añadido como  $\text{FeCl}_2$  y disminuye la solubilidad de  $\text{CuCl}$ , si  $\text{Cl}^-$  es añadido como  $\text{ZnCl}_2$ . La solubilidad de  $\text{NaCl}$  permanece sin cambio por la adición de  $\text{FeCl}_2$  e incrementa, por la adición de  $\text{ZnCl}_2$ . El cloruro de cobre (II) muestra un comportamiento similar al observado en soluciones puras de  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl}$ . La adición de  $\text{FeCl}_3$  disminuye la solubilidad de  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en una manera más drástica que añadiendo  $\text{ZnCl}_2$ . Sin embargo la adición de  $\text{NaCl}$  tiene un efecto mayor.

Estos resultados pueden ser interpretados cualitativamente cuando se toma en cuenta el carácter donador o aceptor de  $\text{Cl}^-$  de las sales de cloruros en solución. La adición de  $\text{FeCl}_2$  disminuye muy poco la conductividad eléctrica de soluciones de  $\text{Cu(I)}$ . Sin embargo esto puede ser fácilmente compensado por un ligero aumento en la temperatura o acidez.

Rojas y González<sup>170</sup> proponen un método para la construcción de diagramas de predominancia de dos dimensiones para especies químicas. La teoría para sistemas conteniendo especies L (L: ligandos), ML (M: cationes) y  $\text{ML}_2$  con X (X: otras especies, como tampón) es desarrollada. Las interacciones químicas de L, M, ML y  $\text{ML}_2$  con X son consideradas a través de los coeficientes de complejación dependientes de X, mientras las interacciones químicas entre especies M/L son tratadas con constantes condicionales las cuales dependen sólo de X. El método puede ser extendido a sistemas que contienen especies  $\text{ML}_3$ ,  $\text{ML}_4$ ,  $\text{ML}_n$ . Esto permite la construcción de diagramas de predominancia y su aplicación a diagramas de Pourbaix.

Winand<sup>136</sup> realiza una revisión y discusión sobre la hidrometalurgia de soluciones cloruradas desde los principios fundamentales. Una alternativa en la hidrometalurgia del uso de soluciones de sulfato, son las soluciones cloruradas, las cuales presentan algunas ventajas. Debido a la complejación por iones cloruros, la mayoría de los metales de interés en la metalurgia no ferrosa, son altamente solubles en agua. Las reacciones electroquímicas son altamente reversibles. Además, la lixiviación de sulfuros usualmente, son más rápidas en soluciones cloruradas que en soluciones de sulfato. La regeneración del poder lixivante puede lograrse por oxidación o por pirohidrólisis. Se sabe que la solubilidad de  $\text{CuCl}$  en agua fría es cercana a 0.006 g/ 100 g agua, pero en soluciones concentradas en cloruro, pueden lograrse altas solubilidades. Los límites de solubilidad son muy dependientes no solo de la concentración de ión cloruro, sino que también del tipo de sal de cloruro añadida a la solución. La Figura 2.8, muestra las curvas de solubilidad del sistema  $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas. Las condiciones son: ácido libre 8-11 g/L de  $\text{HCl}$  y concentración de ión  $\text{Cu(II)} < 2$  g/L. Por un lado precipita  $\text{CuCl}$  y por el otro,  $\text{NaCl}$ .

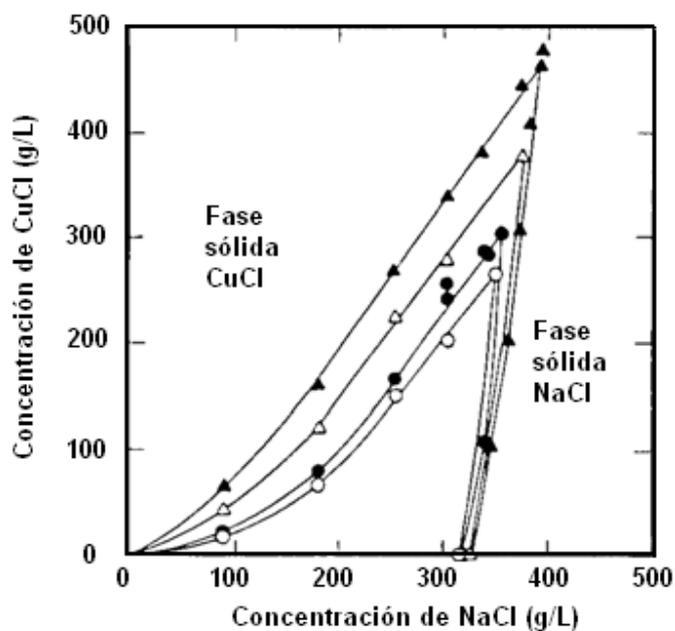


Figura 2.8 Solubilidad del sistema  $\text{CuCl-NaCl-H}_2\text{O}$  a diferentes temperaturas según Winand.  $\circ = 5$  °C;  $\bullet = 22$  °C;  $\Delta = 50$  °C;  $\blacktriangle = 75$  °C<sup>136</sup>.

La Figura 2.9, muestra el comportamiento en un sistema más complejo a 30 °C. En concentraciones constantes de NaCl y HCl, la adición de  $\text{FeCl}_2$  aumenta la solubilidad de Cu(I), mientras que la adición de  $\text{ZnCl}_2$  disminuye la solubilidad de Cu(I). Esto se debe a que Fe(II) forma complejos débiles en soluciones cloruradas, por lo tanto  $\text{FeCl}_2$  actúa como un ligando donador de  $\text{Cl}^-$  a Cu(I). Por el contrario, Zn(II) forma complejos fuertes en soluciones cloruradas y  $\text{ZnCl}_2$  actúa como un ligando aceptor de  $\text{Cl}^-$  a los complejos de Cu(I).

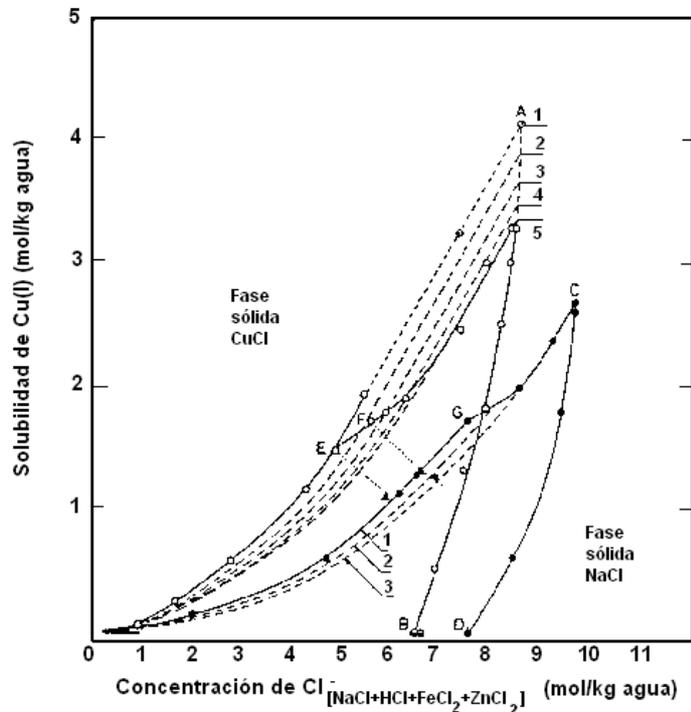


Figura 2.9 Solubilidad de Cu(I) en el sistema  $\text{CuCl}-\text{FeCl}_2-\text{ZnCl}_2-\text{NaCl}-\text{HCl}$  a  $30^\circ\text{C}$  según Winand. Líneas continuas = iso-concentración de Zn(II); línea segmentada = iso-concentración de Fe(II); concentración de Zn(II):  $\circ = 0$ ;  $\bullet = 0.64\text{ M}$ ;  $\blacktriangle = 0.5\text{ M}$ ; concentración de Fe(II): 1 =  $0.2\text{ M}$ ; 2 =  $0.25\text{ M}$ ; 3 =  $0.5\text{ M}$ ; 4 =  $0.75\text{ M}$ ; 5 =  $\geq 1\text{ M}$ <sup>136</sup>.

En la Figura 2.10, se ve que en soluciones de cloruro de cobre oxidado, la solubilidad de  $\text{CuCl}_2$  es mayor cuando el agua está libre de otros iones. Cuando se añade  $\text{NaCl}$ , la solubilidad del  $\text{Cu(II)}$  disminuye bajo el punto invariante M, donde las fase sólidas  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$  coexisten en equilibrio con una solución con  $4\text{ M}$  de  $\text{NaCl}$  y  $0.1\text{ M}$  de  $\text{HCl}$ . A altas concentraciones de  $\text{NaCl}$  y  $\text{HCl}$ , la saturación de  $\text{NaCl}$  corresponde a la línea MN. Al añadir a este sistema  $\text{FeCl}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ , existe un descenso en la solubilidad de  $\text{CuCl}_2$  la que es más fuerte para soluciones con  $\text{FeCl}_3$  que para soluciones con  $\text{ZnCl}_2$ . Al añadir  $\text{ZnCl}_2$  a la solución correspondiente al punto invariante M, se precipita la sal  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mientras que al añadir  $\text{FeCl}_3$ , precipita  $\text{NaCl}$ .

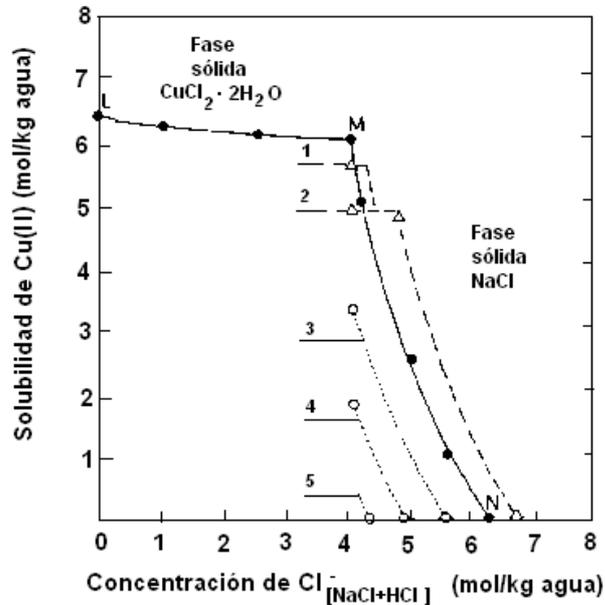


Figura 2.10 Datos de solubilidad en soluciones complejas de cloruro de Cu(II) a 50 °C. ● = sistema  $\text{CuCl}_2\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ ;  $\Delta$  =  $\text{CuCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ ; 1 =  $[\text{Zn(II)}] = 0.5 \text{ M}$ ; 2 =  $[\text{Zn(II)}] = 1.5 \text{ M}$ ; ○ = sistema  $\text{CuCl}_2\text{-FeCl}_3\text{-NaCl-HCl-H}_2\text{O}$ ; 3 =  $[\text{Fe(III)}] = 0.5 \text{ M}$ ; 4 =  $[\text{Fe(III)}] = 1 \text{ M}$ ; 5 =  $[\text{Fe(III)}] = 1.5 \text{ M}$ <sup>136</sup>.

La temperatura tiene una gran influencia en la solubilidad de  $\text{CuCl}_2$ , como se ve en la Figura 2.11.

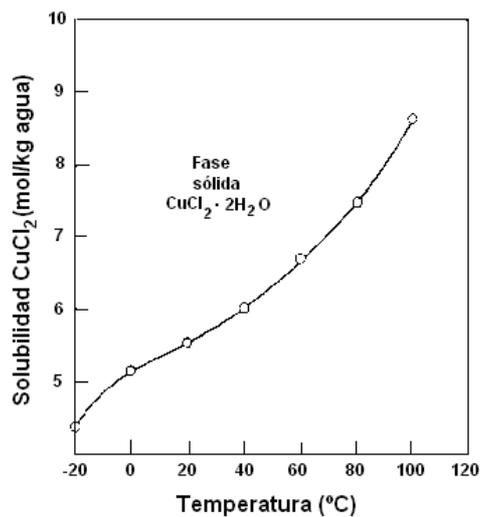


Figura 2.11 Solubilidad de  $\text{CuCl}_2$  en agua, en función de la temperatura<sup>136</sup>.

Por otra parte la complejación es muy importante. Las especies en solución cambian principalmente en función de la concentración de ión cloruro. Para cloruro cúprico,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuCl}^+$  o  $\text{CuCl}_2$  es observado, estando este último presente a mayores concentraciones de cloruro. Otros autores proponen también la presencia de  $\text{CuCl}_3^-$  y  $\text{CuCl}_4^{2-}$  (a mayores concentraciones de  $\text{Cl}^-$ ). Para cloruro cuproso, el incremento de la solubilidad al añadir iones  $\text{Cl}^-$  es explicado por la sucesiva formación de  $\text{CuCl}_2^-$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$  y finalmente  $\text{CuCl}_4^{3-}$  (o  $\text{CuCl}_4^{2-}$ ).

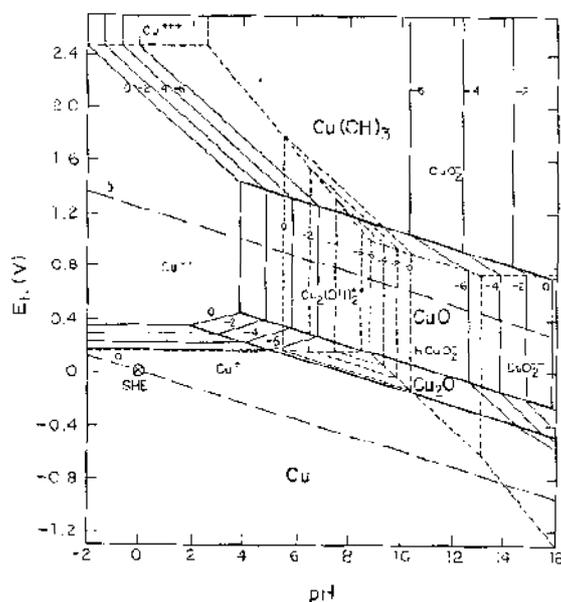


Figura 2.12 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-agua a 25 °C<sup>136</sup>.

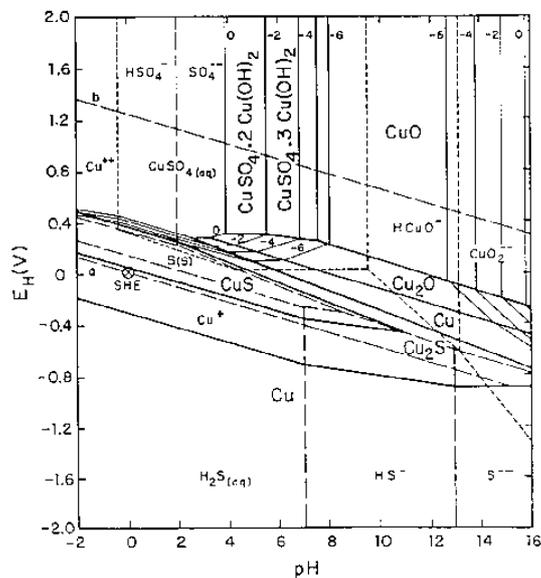


Figura 2.13 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-azufre-agua a 25 °C<sup>136</sup>.

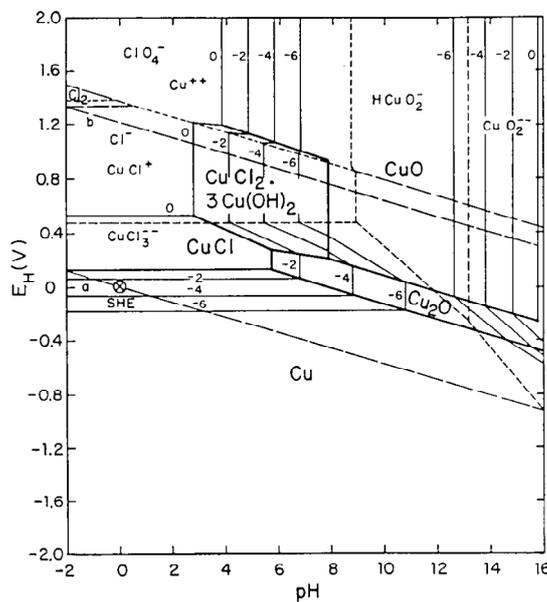


Figura 2.14 Diagrama Potencial-pH para sistema cobre-cloro-agua a 25 °C<sup>136</sup>.

La Figura 2.12, muestra el diagrama potencial-pH del sistema Cu-H<sub>2</sub>O. La Figura 2.13, muestra el diagrama potencial-pH del sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O incluyendo sulfuros. La Figura 2.14, muestra el diagrama potencial-pH del sistema Cu-Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Debido a la fuerte complejación, el cobre metálico puede ser obtenido sólo a potenciales negativos. La precipitación de cloruro cúprico es observada a pH más ácidos que en soluciones de sulfato.

Nila y González<sup>171</sup> estudiaron la termodinámica de los sistemas Cu-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O y Cu-NH<sub>4</sub>Cl-H<sub>2</sub>O basado en la construcción de los diagramas de predominancia y de Pourbaix. Para el sistema Cu(II)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O, el diagrama de predominancia existencia se muestra en la Figura 2.15.

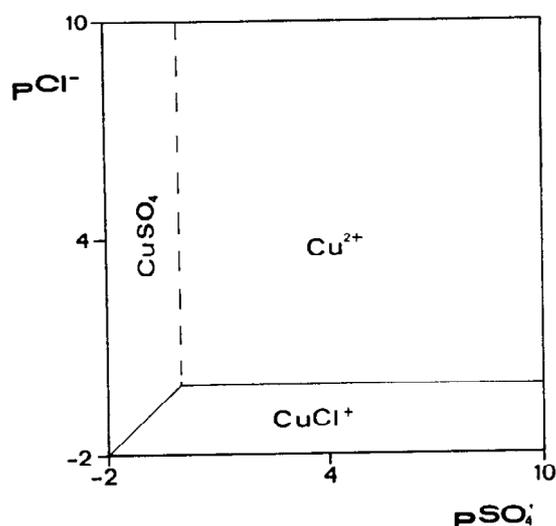


Figura 2.15 Diagrama de predominancia existencia,  $pCl^-$  versus  $pSO_4'$  para el sistema 0.01 M Cu(II) en 0.73 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 0.09.  $SO_4'$  representa concentración generalizada de sulfatos ( $SO_4^{2-} + HSO_4^-$ )<sup>171</sup>.

La líneas indican igual concentración, donde la línea continua indica que el ión de intercambio es Cl<sup>-</sup>, mientras que la línea segmentada muestra que el ión de intercambio son sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_4^-$ ). Se observa que a  $pSO_4' < -0.06$ , la especie soluble CuSO<sub>4</sub> aparece. Si se mantiene constante  $pSO_4' = 0.14$  (correspondiente a 0.73 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para  $pCl^- < -0.06$ , la especie predominante en solución es CuCl<sup>+</sup> y para  $pCl^- > -0.06$ , es Cu<sup>2+</sup>.

Para el sistema Cu(I)-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O, el diagrama de predominancia existencia se muestra en la Figura 2.16.

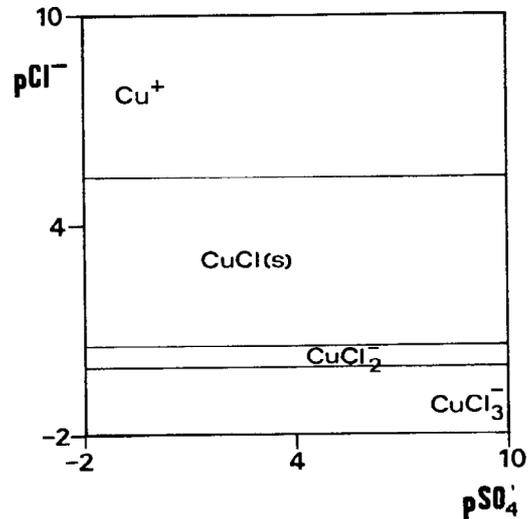


Figura 2.16 Diagrama de predominancia existencia,  $pCl^-$  versus  $pSO_4'$  para el sistema  $0.01\text{ M Cu(I)}$  en  $0.73\text{ M de H}_2\text{SO}_4$ ,  $pH = 0.09$ <sup>171</sup>.

Las líneas continuas que separan especies solubles de insolubles indican coexistencia de esas especies. En este caso el sólido  $CuCl_{(s)}$  coexiste en el intervalo  $0.62 < pH < 5.38$ . Si se mantiene constante  $pSO_4' = 0.14$ , la especie predominante es  $CuCl_3^{2-}$  para  $pCl^- < 0$ ,  $CuCl_2^-$  en el intervalo  $0 < pCl^- < 0.062$ , y  $Cu^{2+}$  predomina en  $pCl^- > 5.38$ .

El diagrama de Pourbaix para el sistema  $Cu(II)-Cu(I)-Cu-Cl^- -SO_4'$  calculado de datos termodinámicos, se muestra en la Figura 2.17. El diagrama se construyó con las siguientes condiciones:  $[Cu(I)] = [Cu(II)] = 0.01\text{ M}$ ,  $pH = 0.09$  y  $0.73\text{ M H}_2\text{SO}_4$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

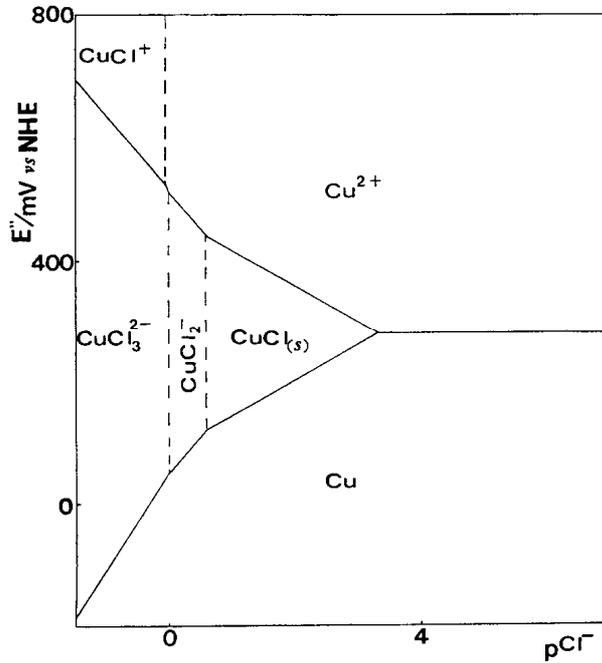


Figura 2.17 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu(II) - Cu(I) - Cu(0) - Cl - SO<sub>4</sub>' calculado de datos termodinámicos<sup>171</sup>.

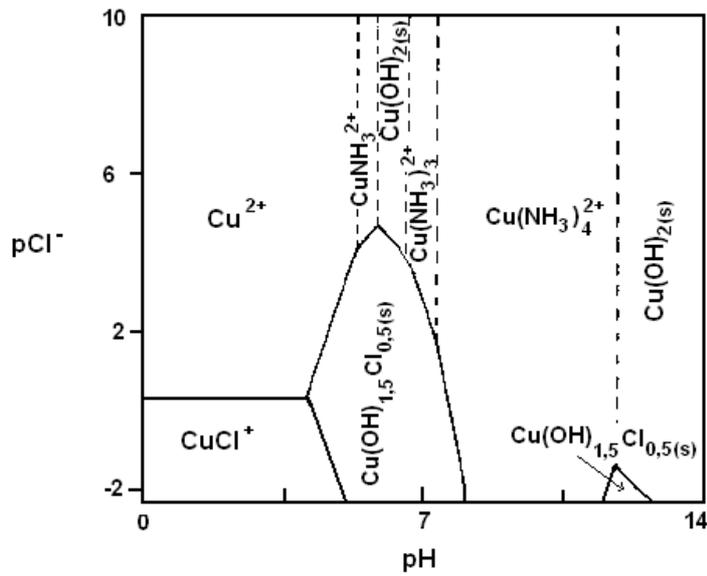


Figura 2.18 Diagrama de predominancia existencia, pCl - pH de especies de Cu(II) a  $pNH_3' = 0$  (1 M NH<sub>4</sub>Cl) y  $-\log [Cu(II)] = 2$ . NH<sub>3</sub>' representa concentración generalizada de (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NH<sub>3</sub>)<sup>171</sup>.

De este diagrama, para  $pCl^- = 0$ , indica que en una solución 1 M  $NH_4Cl$  ( $pNH_3' = 0$  y  $pCl^- = 0$ ) el  $Cu(II)$  aparece en el intervalo  $4.16 < pH < 7.66$  como una mezcla de precipitado  $Cu(OH)_{1.5}Cl_{0.5}$  y a  $pH > 11.85$  como  $Cu(OH)_{2(s)}$ . Para  $pH < 4.16$  la especie  $CuCl^+$  predomina y su concentración no cambia con el pH, porque involucra al ligando  $Cl^-$ , no hay intercambio de protón. En el intervalo  $7.66 < pH < 11.85$ , la especie  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  predomina y como contiene el ligando amonio, su concentración depende del pH porque  $NH_3$  intercambia protón.

Se concluye que la predominancia de especies en solución depende de la concentración de  $Cl^-$  en el sistema  $Cu(II)-H_2SO_4-Cl^- -H_2O$

Wang et al.<sup>172-174</sup> estudiaron profundamente la termodinámica de la formación de complejos con iones metálicos en soluciones acuosas. Entregaron herramientas para elegir el mejor modelo para interpolar y extrapolar valores para  $\log K$  y  $\Delta H$  para la formación de complejos en diferentes medios iónicos. Además evaluaron propiedades termodinámicas estándar de la reacción de hidrólisis de  $Cu^{2+}$  y de la formación de hidroxocomplejos de  $Cu^{2+}$  en base a estudios experimentales publicados. Un conjunto de datos termodinámicos y coeficientes de interacción fueron obtenidos. También estudiaron información experimental de constantes de estabilidad y cambios de entalpía para especies de complejos clorurados de cobre (I) y (II), así como también constantes de equilibrio de ión cuproso a cúprico y a cobre cristalino.

Herreros et al. realizaron varios estudios usando cloruro como agente lixivante. En uno de ellos, Herreros et al.<sup>175</sup> lixivieron por agitación escorias de fusión de horno reverbero a distintas temperaturas usando ácido sulfúrico, cloruro de sodio y nitrato de sodio. La escoria presentó un 1.16 % de  $Cu$  total, 0.38 % de  $Cu$  soluble y 45.25 % de  $Fe$  total. Determinaron el mejor tiempo de envejecimiento el que resultó ser de 6 horas, la mejor cantidad de  $NaCl$  a agregar a la prueba experimental, que fue de 16.9 g y la mejor cantidad de  $NaNO_3$  que fue de 16.9 g. A mayor concentración de  $NaCl$  y  $NaNO_3$ , mayor es la recuperación de cobre, no así la recuperación de hierro. Esto podría deberse a que a mayor concentración de sales, produciría un aumento en la formación de agua regia, principal lixivante. Se obtiene un máximo de recuperación de cobre de un 52 % y un 10 % para el hierro. Al estudiar la variable temperatura, obtienen un buen resultado manteniendo la mezcla para envejecimiento a 63 °C y lixiviando a 80 °C (recuperación de cobre de un 72.6 %). Los autores probaron una lixiviación en columnas que no entregó un resultado satisfactorio debido a muy poca recuperación de cobre y muchas recirculaciones.

En otro artículo, Herreros et al.<sup>176</sup> estudiaron la disolución de cobre desde escorias de fundición junto con los efectos de la velocidad de agitación, temperatura, concentración inicial de cloro y cloruro, tamaño de partículas y disolución hierro. Del estudio se obtuvo extracciones en el rango de 75 y 80 %  $Cu$  y alrededor del 5 %  $Fe$ , a temperatura ambiente. Los parámetros más

significativos fueron el tamaño de partículas y la concentración inicial de cloro. La caracterización de la escoria indicó que la mayor parte del cobre está en forma de: cobre metálico, calcocita, bornita y otros sulfuros complejos de muy pequeño tamaño (5-10  $\mu\text{m}$ ). Experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio esférico con una concentración conocida de cloro en solución. Éste se obtiene a través de la generación de  $\text{Cl}_2$  in situ, de la reacción entre el hipoclorito de sodio comercial y ácido clorhídrico o sulfúrico. Para tamaños de partículas  $< 20 \mu\text{m}$  prácticamente todas las fases de sulfuros son lixiviados. La lixiviación de sulfuros por cloro, es muy rápida ( $< 5 \text{ min}$ ) en la región  $10^{-2}$ - $10^{-3} \text{ M Cl}_2$ . Ni la temperatura ni la concentración de cloruro tiene un efecto importante. Además, Herreros et al.<sup>177</sup> estudiaron la cinética de disolución de cobre metálico, metal blanco y calcocita natural en medio clorado, generado por la reacción entre hipoclorito de sodio y ácido clorhídrico. Esta reacción ocurre en el mismo reactor y simultáneamente con la reacción de disolución. Además estudiaron la influencia de la velocidad de agitación, el pH, concentraciones iniciales de cloro y cloruro, el tamaño de las partículas y la temperatura. En todas las experiencias se usan láminas de cobre metálico (99.99 % de pureza). El metal blanco corresponde al producto de la etapa secundaria de conversión de mata, que contiene 76.2 % de cobre y también tiene calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) con un 73.4 % de cobre. La lixiviación se realiza en un reactor de vidrio esférico. Para cobre metálico se aprecia que la conversión aumenta de acuerdo al aumento de la velocidad de agitación hasta 600 rpm, lo que muestra un control de transporte de masa en la capa. Para metal blanco y calcocita, ocurre lo mismo sólo que no existe mayor diferencia a velocidades mayores que 600 rpm, para ambos componentes. Esto indica un control de transporte de masa en la capa. Para los tres componentes, el cloro es el principal agente que hace posible la disolución de cobre en los rangos estudiados. Indica un primer orden aparente de reacción. Las energías de activación obtenidas son 17.4 kJ/mol (4.2 kcal/mol), 23.3 kJ/mol (5.6 kcal/mol) y 22.4 kJ/mol (5.4 kcal/mol) para cobre, calcocita y metal blanco, respectivamente. Para cobre metálico, entre  $1.2 < \text{pH} < 7$ , la velocidad específica disminuye progresivamente. Para  $\text{pH} > 7$ , la disolución de cobre es insignificante. Además, aumentar la concentración de cloruro, produce un efecto negativo en la disolución de cobre en el rango estudiado. En otro trabajo, Herreros et al.<sup>178</sup> estudiaron la cinética de disolución de enargita,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ , con cloro generado en solución y los efectos de la velocidad de agitación, la concentración inicial de cloro, el tamaño de las partículas y la temperatura. Los autores determinaron que la cinética de la disolución se caracterizó por dos etapas secuenciales: reacción inicial relativamente rápida y luego se convirtió en una reacción muy lenta. Este patrón se explica por la formación de una capa de producto. En la primera etapa, la disolución parece estar controlada por transporte de masa, mientras que la segunda etapa, parece estar controlada por difusión a través de una capa producto. La capa producto sería

S<sup>0</sup> el que actúa como una barrera de difusión. Para velocidades de agitación > 400 rpm, la reacción es independiente de la velocidad de agitación. La velocidad de lixiviación exhibe un orden aparente de 1 con respecto a la concentración de cloro para la primera etapa. Por lo tanto, este reactivo permitiría la disolución de enargita. La temperatura no tuvo un efecto significativo en la disolución de enargita. El cálculo de energías de activación fue de 15 kJ/mol (3.5 kcal/mol) para la primera etapa y 21 kJ/mol (5 kcal/mol) para la segunda. El tamaño de la partícula tiene una importante influencia sobre la velocidad de lixiviación. Por debajo de 15 µm en el tamaño, la reacción es casi instantánea, con un rápido consumo de Cl<sub>2</sub> de la solución. Para partículas más grandes, el revestimiento de azufre es protector. También, Herreros et al.<sup>179</sup> realizaron una revisión bibliográfica sobre la disolución de especies sulfuradas de cobre usando cloruros debido su alto poder solubilizante. Se han desarrollado diversos procesos que se diferencian por el agente oxidante usado (Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) y por altas concentraciones de Cl<sup>-</sup> en el medio lixivante, debido a la adición de cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro férrico, cloruro cúprico, cloruro de amonio, cloruro ferroso, cloro/cloruro o mezcla. Por otra parte, Herreros et al.<sup>180</sup> estudiaron la cinética de disolución de cobre metálico mediante soluciones de Cu(II) en medio clorurado, que se obtuvo a través de la reacción entre el sulfato de cobre y el cloruro de sodio. El efecto de la agitación, concentraciones de cloruro y Cu(II), distribución de los clorocomplejos de Cu(II) y la temperatura fueron investigados. Los datos de lixiviación mostraron que la reacción está bajo el control de la cinética química, con una energía de activación de 28 kJ/mol (7 kcal/mol). La lixiviación se produce en un orden aparente de -1 con respecto a la concentración total de cloruro y un aparente primer orden con respecto a la concentración total de cobre. El ión Cu(II) es la principal especie activa basado en el cálculo de la distribución de especies de cobre. Para razones de C<sub>Cl</sub>/C<sub>Cu+2</sub> menores que 8, una capa de CuCl(s) es formado, lo que impide el proceso de solubilización. La disolución de cobre metálico usando soluciones de Cu(II) en medio clorurado es relativamente insensible a la agitación cuando todas las partículas están en suspensión. Herreros et al.<sup>181</sup> estudiaron la cinética de lixiviación de djurleita (Cu<sub>1.97</sub>S) usando soluciones con Cu(II) en medio clorurado. Sulfato de cobre y cloruro de sodio se hicieron reaccionar en una solución ácida, con el fin de obtener la solución acuosa para el estudio. En los rangos de C<sub>Cu</sub> = 0.02-0.23 M, C<sub>Cl</sub> = 0.6-1.3 M, 20-80 °C, la lixiviación de djurleita se produce como:



Durante la lixiviación a temperatura ambiente, se produce una fase sólida compleja con la formación de fases intermedias  $\text{Cu}_{1.97-x}\text{S}$ , como espiónkopita ( $\text{Cu}_{1.40}\text{S}$ ) y pequeñas cantidades de geerita ( $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ ). La cinética de djurleite en un sistema  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$  es controlado por reacción química, con una energía de activación de 35 kJ/mol (8.4 kcal/mol). El orden aparente de reacción con respecto a la concentración total de  $\text{Cu(II)}$  y cloruro total fueron 0.23 y 0.53, respectivamente. Herreros y Viñals<sup>182</sup> estudiaron la lixiviación de un sulfuro de cobre (las especies solubles incluyen djurleite y digenita) en un medio  $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$  después de un tratamiento previo por aglomeración con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y  $\text{NaCl}$ . Las variables de lixiviación evaluadas incluyeron la cantidad de  $\text{NaCl}$  que utiliza, el porcentaje de sólidos en la solución de lixiviación, tamaño de partícula del mineral bruto que se lixivia, y el método preferible de la agitación en el sistema de la lixiviación. Caracterización mineralógica del material a lixiviar incluye análisis del mineral bruto y de los residuos lixiviados de mineral utilizando microscopía de luz reflejada, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los autores determinaron que la lixiviación de minerales de sulfuro de cobre tipo djurleite y digenita es eficaz a través de la metodología empleada. Los parámetros más importantes en el proceso de lixiviación demostraron ser el tamaño de las partículas y el tipo de agitación. Un porcentaje total de extracción de cobre del 70 % se logró utilizando agitación mecánica, que aumentó a 78 % cuando se utiliza agitación por aire comprimido, debido a la entrada de oxígeno libre. La mejor extracción de cobre se logró cuando se lixivía con 3 g/L de cloruro, a la temperatura ambiente de 20 °C, y cuando todas las partículas eran < 1.65 mm de diámetro.

Godocikova et al.<sup>164</sup> estudiaron la lixiviación de un concentrado de cobre usando activación mecánica y lixiviación en medio clorurado ( $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ ) y determinando el efecto de la temperatura. Estos autores afirman que las principales ventajas de trabajar con lixiviación en ambiente clorurado, son: a moderadas temperaturas se solubilizan los metales, piritita no es atacada por las sales de cloruro, la mayoría de los cloruros metálicos son más solubles que la correspondiente sal de sulfato, fácil regeneración del agente lixivante en procesos cíclicos y la mayoría del sulfuro se convierte en azufre elemental. La activación mecánica claramente incrementa la cinética de lixiviación de cobre así como también el aumento en la temperatura.

Puvvada et al.<sup>183</sup> explican que las especies cloruradas de cobre, níquel y hierro son más solubles que las especies sulfatadas. La mejora en la lixiviación de minerales en soluciones cloruradas puede ser atribuidas, en parte, al alto potencial oxidativo de las cuplas  $\text{Fe(III)/Fe(II)}$  y  $\text{Cu(II)/Cu(I)}$  y de la alta estabilidad de los cloro-complejos de  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Bi(III)}$  y  $\text{Fe(III)}$ . Dentro de la termodinámica de las soluciones cloruradas, involucra las actividades de los iones o sales gobernadas por potencial redox, valores de pH, equilibrio, complejación, coeficientes de partición,

precipitación tal como sulfuros o hidróxidos, y electrowinning de metales. Los coeficientes de actividad de las sales cloruradas son generalmente mayores que los valores para las correspondientes sales de sulfatos. Para la mayoría de los sulfatos de transición el coeficiente de actividad disminuye con el aumento de la molalidad. Complejación de iones metálicos con iones cloruros u otros ligandos usualmente resultan en una disminución del potencial de reducción conducido a mejorar la velocidad de la lixiviación de mineral o metal. Complejación selectiva y cambio en el potencial puede ser usado para inhibir o mejorar la cementación de impurezas de soluciones.

Vazquez et al.<sup>184</sup> evaluaron la especiación de cobre en soluciones de amoníaco-cloruro. Las condiciones para estos análisis fueron establecidos a través de estudios termodinámicos que incluyen diagramas de predominancia y Eh-pH. Estos estudios destacan la importancia de los complejos ternarios de cobre y muestran como la solubilidad de Cu(I) y Cu(II) aumentan con la existencia de estos complejos.

Senanayake<sup>185</sup> afirma que la lixiviación de óxidos en medios clorurados es ventajosa debido a la favorable cinética de lixiviación en condiciones atmosféricas ya que mejora la actividad del protón y el efecto catalítico de los iones cloruros debido a la complejación con iones metálicos. Los iones cloruros facilitan la disolución de óxidos de cobre (II) en soluciones ácidas.

Los procesos hidrometalúrgicos de óxidos y sulfuros en salmueras son ventajosas debido a:

- Cinéticas rápidas de lixiviación a condiciones atmosférica causada por la mejora de la actividad del protón.
- Efecto catalítico de los iones cloruros debido a la complejación con iones metálicos.
- Hidrólisis y precipitación selectiva de hierro en altas temperaturas y concentraciones moderadas de ácido y cloruro
- Relativamente fácil filtración de suspensiones
- Posibilidad de regeneración de lixivante por pirohidrólisis.

Senanayake afirma que los clorocomplejos de hierro (III) son más estables que los clorocomplejos de cobre (II) con una fuerza iónica cero. En la Tabla 2.2 se muestra las constantes de estabilidad de clorocomplejos formados por hierro (III) y cobre (II).

Tabla 2.2 Efecto de la fuerza iónica ( $I$ ) en constantes de equilibrio ( $\log K$ ) para complejos de hierro(III) y cobre(II)<sup>185</sup>

Equilibrio	$I=0$	$I=1$	$I=1$
		NaClO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}^+$	0.21	1.18 (30 °C)	0.93 (20 °C)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^0$	-0.40	0.87	0.79
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- = \text{CuCl}_3^-$	-	0.79	0.46
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$	-	0.88	0.01 ( $I=0.69$ )
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$	-7.34	-7.22 ( $I=3$ )	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	1.48	0.3 (0.61, $I=1.2$ )	0.63; 0.46
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$	2.13	0.5 (0.18, $I=1.2$ )	0.74
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^- = \text{FeCl}_3^0$	-0.012	-0.8 ( $I=4$ )	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{ClO}_4^- = \text{FeClO}_4^{2+}$	-	$\leq 0.3$ (20 °C, $I=0.15$ )	-
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2.46	-2.78	-
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-4.70	-	-

La Figura 2.19, muestran el efecto de la concentración de cloruro en la distribución de especies de cobre(II) (a) y hierro(III) (b).

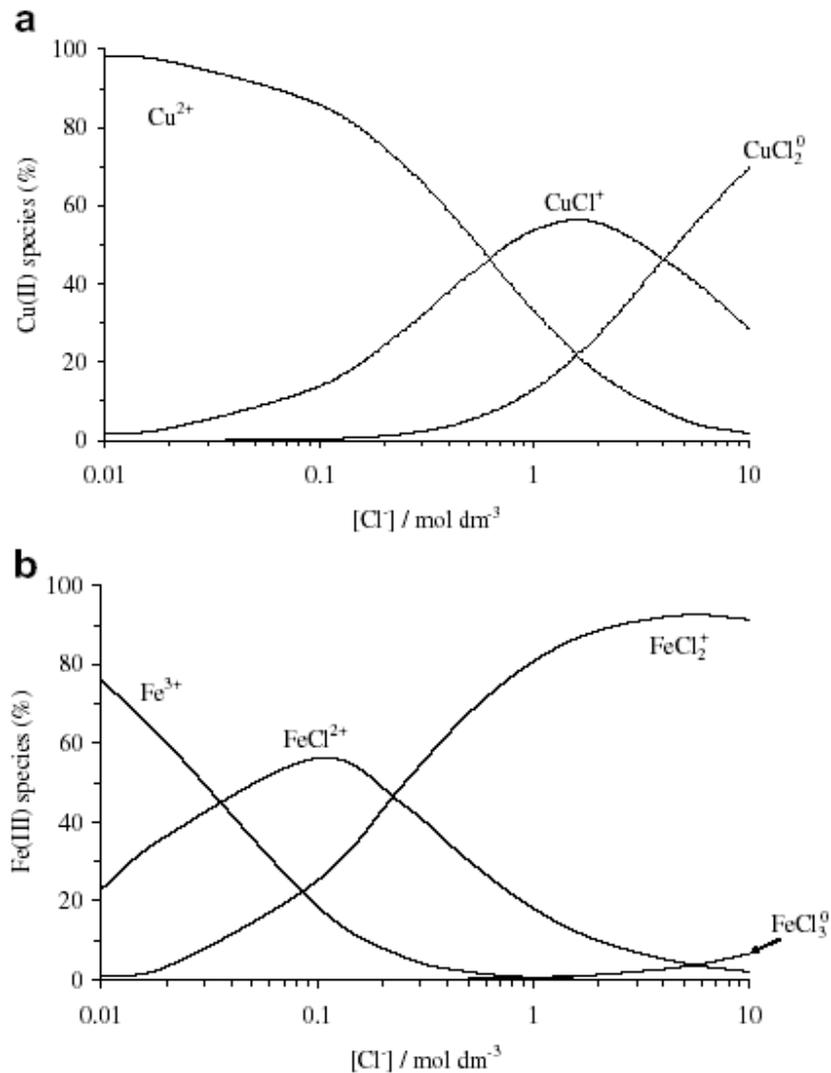


Figura 2.19 Efecto de la concentración de cloruro en la especiación de cobre (II) y hierro (III) basado en los datos de la Tabla 2.2 y de la concentración total del ión metal de  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ .

Claramente  $\text{CuCl}^+$  y  $\text{CuCl}_2$  mejoran la predominancia de las especies en concentraciones de cloruro mayores a  $0.5 \text{ mol/dm}^3$ . También indica que la razón de disolución del óxido es facilitado por la disminución en la actividad del agua tal como el incremento de la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , es importante considerar el rol de la actividad del agua y los clorocomplejos en los mecanismos de reacción de superficie.

Lundström et al.<sup>186</sup> estudiaron la cinética de reducción del ión cúprico en soluciones concentradas de cloruro cúprico con NaCl (280 g/L), a 90 °C y pH de 2. Las reacciones catódicas, bajo las condiciones estudiadas, serían: reducción de  $\text{CuCl}^+$  a  $\text{CuCl}_3^{2-}$ , reducción de  $\text{CuCl}_3^{2-}$  a cobre sólido y evolución de hidrógeno (potenciales negativos,  $< -250$  mV).

Lundström et al.<sup>187</sup> estudiaron el potencial redox de soluciones concentradas de cloruro cúprico, con concentraciones iniciales  $[\text{Cu}^{2+}] = 10, 20, 30$  y  $40$  g/L, en presencia de una solución concentrada de cloruro de sodio ( $[\text{NaCl}] = 280$  g/L) a distintas temperaturas (25, 55 y 85 °C) por 49 días. Las medidas de potencial redox obtenidas, variaron en un rango entre 0.56–0.75 V vs. Ag/AgCl (electrodo de referencia), aumentando con el aumento de la concentración total de cobre y con la temperatura. La razón de reducción de cúprico a cuproso, fue mayor a la concentración más alta, ocurrida a los 5 días, con concentración total de cobre de 40 g/L. Con concentraciones de cobre de 10, 20 y 30 g/L, el equilibrio fue alcanzado a los 20, 26 y 26 días respectivamente. La concentración total de cobre, no varió durante todas las experiencias. Este estudio sugiere que a altas concentraciones de cloruro cúprico, en ausencia de aditivos, bajas concentraciones de iones cuprosos pueden permanecer no complejos, lo que significa que estos iones no forman complejos con iones cloruros.

Kim et al.<sup>188</sup> investigaron el comportamiento de la lixiviación de láminas de cobre metálico usando cloro electro generado en el ánodo en soluciones 1 M HCl. Se estudiaron varios parámetros para comprender el mecanismo de la lixiviación de cobre. La velocidad de lixiviación de cobre aumenta con el incremento de la densidad de corriente de 10 a 40 mA/cm<sup>2</sup>, con el aumento de la velocidad de agitación de 200 a 600 rpm y con el aumento de la temperatura de 25 a 50 °C. La adición de iones  $\text{Cl}^-$  aumenta la eficiencia de la lixiviación de cobre extraordinariamente por disolución del precipitado de CuCl en la superficie de la lámina de cobre.

## 2.7. Procesos de lixiviación en medio clorurado

A nivel mundial, existen muchos procesos patentados por diferentes empresas, para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales refractarios, como es el caso de la calcopirita, utilizando medio clorurado.

En Chile, existe un proceso patentado por Minera Michilla, llamado Cuprochlor y corresponde a un sistema de tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros secundarios de cobre, que permite una mayor eficiencia en la recuperación de cobre fino respecto a los procesos de lixiviación en pilas tradicionales. El proceso consiste en modificar la etapa de aglomeración del proceso de lixiviación de minerales sulfurados. Además de agregar agua de mar y ácido sulfúrico, se adiciona cloruro de

calcio. Esto produce formación de yeso, que actúa como agente adherente de las partículas finas y gruesas, mejorando notablemente la permeabilidad del mineral aglomerado.

El cloruro de calcio se disocia lográndose altas concentraciones de ión  $\text{Cl}^-$  (sobre 100 g/L), que sumado al fierro que se está disolviendo (proveniente de pirita y calcopirita entre otros), al alto contenido de ión  $\text{Cu}^{2+}$  que se genera, a la excelente aireación del mineral aglomerado y al ácido presente, crean un ciclo autocatalítico que persistirá mientras exista ácido y proporcionará una alta eficiencia a la disolución del cobre. La mayor concentración de cloruro, permite crear condiciones oxidantes, logrando una rápida solubilización del cobre sulfurado durante la etapa de aglomerado, mejorando por ende la recuperación de cobre en la etapa de lixiviación. Los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Cu}^{2+}$  son la base de los mecanismos de óxido reducción, ya que permiten la formación de los iones complejos clorocuprosos y clorocúpricos, que actúan a su vez sobre los iones ferroso y férrico, regenerando los reactivos que oxidan los sulfuros de cobre. El proceso además involucra la necesidad de un mayor control en la etapa de lavado del orgánico cargado antes de descargarse, debido al aumento en el contenido de cloro en la solución. Se debe evitar el traspaso de cloro a la planta de electrodeposición. El proceso Cuprochlor posee ventajas significativas respecto al tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros de tipo calcosina, covelina y bornita. Además, se logra la recuperación del  $\text{Cu}$  en orden del 93 % y los tiempos de lixiviación no superan los 100 a 110 días, contra los periodos de 1 año que requieren los procesos de lixiviación bacteriana. No presenta problemas de calidad catódica ni degradación del reactivo orgánico a pesar del alto contenido de  $\text{Cl}^-$  en las soluciones. Esto se debe al adecuado funcionamiento de la etapa de lavado. Por otra parte, se logra gran estabilidad, homogeneidad y altas permeabilidades líquidas y gaseosas en el mineral apilado. El mecanismo de lixiviación permite apilar hasta 6 metros de altura sin presentar segregación de las recuperaciones del cobre insoluble a distintas profundidades. También puede trabajar a temperaturas inferiores a las mínimas aceptadas en lixiviación bacteriana, operando además agua dulce con aguas de salares, de mar y con contenidos de iones que inhiben la presencia de bacterias (alto nivel de sulfatos,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , entre otros). Por tratarse de un proceso 100% químico, permite condiciones más amplias en rango que el caso de la lixiviación bacteriana en donde aparece la necesidad de cuidados especiales. Las temperaturas mínimas pueden ser más bajas, se puede utilizar agua de mar, no se requiere aireación basal y se puede operar con niveles de contenidos arcillosos o finos inaceptables en procesos catalizados por bacterias. La aplicación del proceso Cuprochlor logra una disminución de los tiempos de lixiviación y un aumento significativo de la recuperación, lo que significa una baja en los inventarios de cobre en proceso y menor consumo de agua.<sup>189-192</sup>

El proceso CLEAR<sup>179, 193</sup> (Copper Leaching Electrowinning and Recycle) trataba concentrado de cobre, en una lixiviación de dos etapas. En la primera utilizaba una temperatura de 107 °C con una solución lixivante compuesta por cloruro cúprico, cloruro férrico, cloruro de sodio y cloruro de potasio, con el objetivo de producir ión cuproso en solución. La segunda etapa consistía en una lixiviación a 140 °C y baja presión de oxígeno. Posteriormente el cobre se obtenía por electroobtención.

El proceso CENIM-LNETI<sup>179, 194</sup> lixivía concentrados utilizando una solución lixivante compuesta por cloruro de amonio y oxígeno. El amoniaco ayuda a un fácil tratamiento por extracción por solventes el cual es regenerado al proceso de lixiviación.

El proceso CUPREX<sup>193, 195</sup> lixivía concentrados de calcopirita a presión atmosférica con solución de cloruro férrico en dos etapas, esta solución es purificada en la etapa de extracción por solventes y luego la solución concentrada en cloruro cúprico, pasa a Electrowinning.

El proceso hidrometalúrgico Intec<sup>179, 193, 196</sup> se utiliza para la extracción de cobre puro y metales preciosos a partir de concentrados de sulfuros. El proceso está basado en la deposición electrolítica del cobre en el cátodo, de grado A LME (London Metal Exchange) de pureza, a partir del electrolito purificado de cloruro de sodio-bromuro de sodio. Durante electrowinning, la mezcla de haluros  $\text{BrCl}_2^-$  (oxidante patentado como Halex) es regenerada en solución en el ánodo y muestra características lixivantes poderosas cuando es re-enviada para tratar el material entrante de concentrados. La extracción de cobre es aproximadamente de un 98.5 % y se logra de 12 a 14 horas.

El proceso CESL<sup>179, 197</sup> (Cominco Engineering Services Ltd.) trata concentrados de cobre en un autoclave utilizando soluciones cloruradas (12 g/L) a temperatura de 150 °C y alta presión. Los sólidos obtenidos (principalmente  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) después del tratamiento a alta presión, son lixiviados con solución de ácido sulfúrico, a temperatura ambiente usando soluciones recirculadas desde extracción por solventes. El porcentaje de recuperación de cobre es de un 98 % aproximadamente.

El proceso Hydrocopper<sup>198</sup> trata minerales refractarios a través de una lixiviación ácida usando iones cúpricos como oxidantes y concentraciones altas de NaCl. Luego la solución obtenida pasa a la etapa de purificación de la solución con la consecuente precipitación de óxido cuproso. Este sólido es filtrado y reducido por gas hidrógeno a polvo de cobre metálico, el cual es fundido para producir el producto final.

## CAPÍTULO III MATERIALES Y MÉTODOLÓGÍA

### 3.1. Reactivos

Todos los reactivos son utilizados directamente sin someterlo a purificación o tratamiento previo.

- ✓ Ácido sulfúrico, Merck p. a. (95-97 %).
- ✓ Ácido clorhídrico, Merck p. a. (37 %).
- ✓ Ácido nítrico, Merck p. a. (65 %).
- ✓ Sulfato de cobre pentahidratado, Merck p.a. (99 %).
- ✓ Cloruro de sodio, Merck p. a., (99.5 %).
- ✓ Cloruro cúprico hidratado, Merck p. a., (99 %).
- ✓ Cloruro férrico hidratado, Merck p. a., (99 %).
- ✓ Nitrato de sodio, Merck p. a., (99.5 %).
- ✓ Mineral de cobre proveniente de Mina Las Pintadas, Compañía Minera Carmen Bajo, Región de Atacama, Chile.
- ✓ Agua desionizada, obtenida a través de un equipo ultrapurificador de agua Millipore. Para evitar la disolución de dióxido de carbono procedente del aire, ésta se almacena en botella de vidrio herméticamente cerrada. El agua posee una conductividad igual a 0.05  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- ✓ Agua de mar natural recolectada desde la bahía San Jorge, de la ciudad de Antofagasta, Chile, a través de un colector ubicado a 200 m de la orilla costera, frente a la Universidad de Antofagasta, por la Facultad de Recursos del Mar. El agua se succiona por medio de dos succionadoras y dos bombas para luego almacenarla en un estanque con capacidad de 80  $\text{m}^3$ . Una tercera bomba succiona el agua de mar del estanque haciéndola pasar por un filtro de arena de cuarzo que detiene partículas  $\geq 50 \mu\text{m}$ . Dependiendo del uso que se le dé al agua de mar, se analiza si se desea filtrar nuevamente con filtros de polietileno de 10, 5 o 1  $\mu\text{m}$ . Para todas las experiencias de este estudio, se utiliza agua filtrada hasta 1  $\mu\text{m}$ . La composición de los principales iones presentes en el agua de mar utilizada, se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Principales iones presentes en el agua de mar de la Bahía San Jorge (Chile), en mg/L.

Na <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	K <sup>+</sup>	B <sup>+3</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
9480	1190	386	374	4.6	0.072	18765	2771	142	2.05

## 3.2. Equipos e Instrumental

### 3.2.1 Determinación de saturación

- ✓ Balanza analítica Mettler Toledo, modelo AX204, con una capacidad máxima de 220 g, una precisión de  $\pm 0.07$  mg. Posee un sistema de calibración automática debido a cambios de temperatura. (Figura 3.1)



Figura 3.1 Balanza analítica.

- ✓ Baño termostático giratorio con una velocidad de rotación de 50 rpm, de 20 L. Posee una canasta rotatoria para 10 frascos de 20, 50 y 90 mL. Trabaja con un rango de temperatura de 5 a 90 °C con una precisión de 0.1 °C. (Figura 3.2)



Figura 3.2 Baño termostático giratorio.

### 3.2.2 Determinación de propiedades

#### 3.2.2.1 Densidad

Se utiliza un densímetro Mettler Toledo, modelo DE50, el cual mide en un intervalo de 0 a 3 g/mL. La resolución es  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g/mL y precisión de  $5 \cdot 10^{-5}$  g/mL, está provisto de un termostato con control de temperatura de  $\pm 0.01$  °C. Este equipo trabaja en un intervalo de temperatura entre 4 y 70 °C y se calibra utilizando como patrón agua pura y aire. (Figura 3.3)



Figura 3.3 Densímetro.

#### 3.2.2.2 Índice de Refracción

Se utiliza un refractómetro Mettler Toledo, modelo RE40. El intervalo de medición es 1.32 a 1.7 y el intervalo de temperatura de trabajo es entre 15 y 70 °C. La resolución de este equipo es de 0.0001

y tiene una precisión de 0.0001. Tiene un control de temperatura de  $\pm 0.1$  °C. El equipo es calibrado con agua destilada como sustancia de referencia. (Figura 3.4)



*Figura 3.4 Refractómetro.*

### **3.2.2.3 Conductividad Eléctrica**

Se miden con un conductivímetro marca Orión modelo 170, que trabaja en un rango de medición de 0  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 1999  $\text{mS}/\text{cm}$  y con un rango de temperatura de -5 hasta 90 °C, con una precisión en la conductividad de  $< 0.5$  % del valor medido. Este equipo se calibra con un patrón de cloruro de potasio. La medición se realiza introduciendo el conductivímetro en el frasco que contiene la solución y registrando el valor marcado por el equipo. Lavando con agua destilada y secándolo después de cada medición. (Figura 3.5)



*Figura 3.5 Conductivímetro.*

#### 3.2.2.4 Viscosidad Cinemática

Se utiliza un viscosímetro de tipo capilar por gravedad, con capilar largo. El equipo mide viscosidades cinemáticas. Utiliza un soporte de fijación Micro-Ostwald tipo 05397, provisto de una unidad de medición automática Schott Geräte modelo AVS 310, el cual es controlado por un microprocesador y calibrado para mediciones automáticas. Posee un baño termostático Schott Geräte modelo CT 52 en la cual se regula la temperatura. La precisión del equipo es  $1 \cdot 10^{-6}$ , con un rango de trabajo entre 10 a 60 °C con refrigeración adicional. Para obtener la viscosidad absoluta, se multiplica la viscosidad cinemática por la densidad. (Figura 3.6)



Figura 3.6 Viscosímetro.

#### 3.2.2.5 pH y Eh

Se utiliza un equipo que mide pH y Eh modelo 50 Accumed, con un rango de medición para el pH de -2 a 20 y para Eh de -1800 a 1800 mV, entre -5 a 105 °C. Antes de cada uso este equipo es calibrado con soluciones buffer estándar a pH 4.01 y 7.01 o con una solución patrón de 470 mV. Para la medición de Eh se utiliza un electrodo de Ag/AgCl con una solución de KCl 3 M. (Figura 3.7)



*Figura 3.7 Equipo para medición de pH y Eh.*

### 3.2.3 Disminución de tamaño de mineral

El mineral entregado por la compañía minera, se recibió con un tamaño medio de 14 cm de diámetro aproximadamente (Figura 3.8).



*Figura 3.8 Mineral cabeza.*

Este mineral fue reducido de tamaño a través de un proceso que consta de tres equipos: chancador de mandíbula, chancador de rodillo y molino de bolas. Estos equipos pertenecen a la Planta de Procesamiento de Minerales del Departamento de Ingeniería en Minas, Universidad de Antofagasta. El objetivo es obtener un tamaño bajo malla #70 ASTM (aproximadamente 210  $\mu\text{m}$ ). (Ver Figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12)



*Figura 3.9 Chancador de Mandíbula para disminución de tamaño del mineral.*



*Figura 3.10 Mineral a distintos tamaños después de los procesos de chancado.*



*Figura 3.11 Molino de bolas para disminución de tamaño del mineral.*



*Figura 3.12 Mineral obtenido después del proceso de molienda.*

Se utilizan tamices (ASTM) para separar el mineral grueso del fino (Figura 3.13) y un agitador de tamiz analítico tipo AS 200 control (Figura 3.14).



*Figura 3.13 Mineral tamizado*



*Figura 3.14 Agitador de tamiz analítico.*

### 3.2.4 Lixiviación por agitación

Se utilizan dos reactores de vidrios enchaquetados de 3 litros exterior y 2 litros interior, provistos de tapas para evitar pérdidas por evaporación. Por la chaqueta pasa agua para control de la temperatura del test. Se usa un baño termostático con una capacidad de 6 litros y un control de la temperatura desde  $-20$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  que mantiene la temperatura al nivel deseado para la prueba. Se utiliza agitación mecánica utilizando un motor que permite control de la velocidad desde 0 hasta 1000 rpm, provisto de una barra de agitación revestida en teflón, para evitar corrosión debido a la alta concentración de cloruro presente, con un diámetro de aspa de 5 cm. (Figura 3.15)



*Figura 3.15 Sistema de lixiviación por agitación.*

Muestras periódicas de 10 mL fueron retiradas del reactor, utilizando jeringas y luego filtrando la solución con un matraz de kitasato de vidrio de 100 mL provisto de un crisol gooch de cerámica y filtros de microfibras de vidrio de porosidad fina ( $1.2\text{ }\mu\text{m}$ ) y diámetro de 24 mm. (Figura 3.16) Estas muestras de soluciones fueron almacenadas en frascos plásticos de 30 ml.



Figura 3.16 Sistema de filtración de muestras.

Una vez finalizada la prueba de lixiviación, la suspensión es filtrada utilizando un embudo buchner, bomba de vacío y un matraz de kitasato de 1 litro, para la obtención de la solución y el ripio, que después de lavarse con agua destilada, se secaba en estufa a 60°C por 1 día. (Figura 3.17)



Figura 3.17 Sistema de filtración.

### 3.3. Procedimiento Experimental

#### 3.3.1 Preparación de soluciones saturadas sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar a $\text{pH} = 2$

Con el dato de solubilidad del sistema  $\text{CuSO}_4$  + Agua a 25 °C, obtenido de Linke y Seidell<sup>76</sup>, se prepara la solución de  $\text{CuSO}_4$ , agregándole un 40 % de exceso para asegurar sobresaturación del sistema. Agua de mar ácida es preparada antes de cada prueba por adición de ácido sulfúrico al agua de mar, la cual es agitada hasta obtener un pH igual a 2, medido por pHmetro.

Para obtener el tiempo de equilibrio necesario para dejar las muestras, se preparan 6 soluciones de 20 mL, en frascos de vidrio con tapa. Estos frascos son bien sellados con teflón, para evitar pérdidas de masa, los cuales se depositan en la canasta giratoria del baño termostático, ambientado a la temperatura de 25 °C y se comienza la agitación. Pasado un cierto tiempo, se retira un frasco y se mide dos propiedades a la solución 1. En este caso, se mide densidad e índice de refracción. La solución 1 es descartada. Pasado otro tiempo más, se retira un segundo frasco (solución 2) y se miden las mismas propiedades. Este valor es comparado con el valor de la solución 1. Si son iguales, el equilibrio se ha alcanzado. Si son distintas, se procede a esperar otro tiempo más, para realizar el mismo seguimiento a ambas propiedades con el procedimiento detallado anteriormente. Para este sistema, el tiempo de equilibrio fue de 2 horas. Una vez conocido el tiempo de equilibrio del sistema, se procede a preparar 3 soluciones con iguales concentraciones para cada temperatura. Para cada temperatura de trabajo, se utiliza el dato de Linke y Seidell<sup>76</sup> de esa temperatura y se le agrega un 40 % de exceso. El baño giratorio es ambientado a la temperatura de trabajo (25, 30, 35, 40, 45 y 50 °C) y se agregan los tres frascos. Se dejan agitar por el tiempo de equilibrio, supervisando la temperatura y el nivel de agua que siempre debe cubrir todos los frascos. Cumplido ese tiempo, se detiene la agitación dejando las muestras en el baño, por un tiempo, para obtener una perfecta decantación para la posterior separación sólido-líquido. La solución saturada es retirada utilizando jeringas y filtros de jeringa, previamente ambientados a la temperatura de trabajo, para evitar mezcla de sólidos desde el frasco y precipitación de sólidos de la solución saturada. Una cantidad de solución es enviada a análisis químico y el resto se utiliza para la medición de sus propiedades. Se realiza análisis químico de cobre. Para la determinación de la concentración de cobre se utiliza el método de volumetría óxido reducción. Una vez obtenidos estos datos de análisis, se procede a la obtención de la concentración de  $\text{CuSO}_4$ . Para la medición de propiedades, se trabaja con un frasco primero mientras los otros se dejan en el baño para evitar cambios de temperatura. Estas mediciones se hacen en triplicado, para cada frasco. (Figura 3.18)



Figura 3.18 Soluciones sobresaturadas de  $\text{CuSO}_4$  + agua de Mar ácida a 25 °C.

### 3.3.2 Preparación de soluciones insaturadas sistema $\text{CuSO}_4$ + agua de mar a $\text{pH} = 2$

Conocida la concentración de saturación, para ambos sistemas, se preparan soluciones de 600 mL a distintas concentraciones insaturadas. Éstas, se determinaron en forma arbitraria, pero con un rango definido entre una y otra. A cada una de estas soluciones, se les mide propiedades físicas: densidad, índice de refracción, conductividad y viscosidad para ambos sistemas. Cada propiedad es medida en triplicado para cada temperatura estudiada (de 25 a 50 °C con intervalo de 5 °C). En la Tabla 3.2, se muestran las concentraciones de las soluciones insaturadas y en la Figura 3.19, se muestran las soluciones insaturadas.

Tabla 3.2 Concentración de soluciones insaturadas

Molalidad	g $\text{CuSO}_4$ /100 g de solución
0.1	1.571
0.25	3.837
0.40	6.001
0.55	8.070
0.70	10.049
0.85	11.946
1.00	13.764
1.15	15.508
1.35	17.727
1.50	19.316
1.65	20.845
1.80	22.317



Figura 3.19 Soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida.

### 3.3.3 Procedimiento de lixiviación por agitación del mineral de cobre

El mineral utilizado para todas las pruebas de lixiviación, tiene un tamaño de 100 % bajo malla #70 ASTM (aproximadamente bajo 210  $\mu\text{m}$ ). El mineral cabeza no posee ningún proceso previo. Las pruebas de lixiviación se realizaron en paralelo utilizando como solventes agua de mar, en un reactor, y agua pura, en otro reactor, a las mismas condiciones oxidantes. Para cada prueba realizada, se trabaja con 100 gramos de mineral y 1 litro de solución lixivante a las concentraciones indicadas para cada prueba. La temperatura de trabajo fue de 45 °C, esto debido a que el objetivo era trabajar a temperaturas moderadas, aunque de bibliografía se conoce que la calcopirita tiene una cinética rápida a altas temperaturas (> 80 °C). La velocidad de agitación es de 400 rpm, manteniendo todo el material en suspensión. La solución es añadida al reactor y una vez alcanzada la temperatura de trabajo, el mineral es agregado al reactor comenzando la agitación. Debido a la lenta cinética que presenta este mineral, determinado en experiencias previas, se determina un tiempo de duración de la prueba de 7 días, dentro de los cuales, muestras periódicas de solución fueron retiradas del reactor (10 mL). Cada muestra es analizada para cobre en solución, a través de alícuota en matriz clorhídrica y posterior lectura por Espectroscopia de Absorción Atómica (AA), obteniendo la cinética de la prueba para cada tiempo de muestreo. Se trabajó con tres diferentes ácidos: sulfúrico, clorhídrico y nítrico. En algunas pruebas se agrega cúprico, férrico, nitrato y cloruro. Una vez finalizada la prueba, ésta es filtrada para la obtención de la solución final. El sólido (ripió) es lavado con agua destilada y posteriormente secado en estufa a 60 °C por 1 día.

### 3.3.4 Caracterización del mineral

#### 3.3.4.1 Caracterización granulométrica

El análisis granulométrico se realiza utilizando un analizador de tamaño de partícula automático Microtrac modelo S3500, el cual está conectado a un computador y gracias a un software, la información es analizada. (ver Figura 3.20)



Figura 3.20 Analizador de tamaño de partícula automático Microtrac S3500.

El resultado de la distribución volumétrica de tamaño se muestra en Figura 3.21 y Tabla 3.3. Los percentiles son mostrados en la Tabla 3.4.

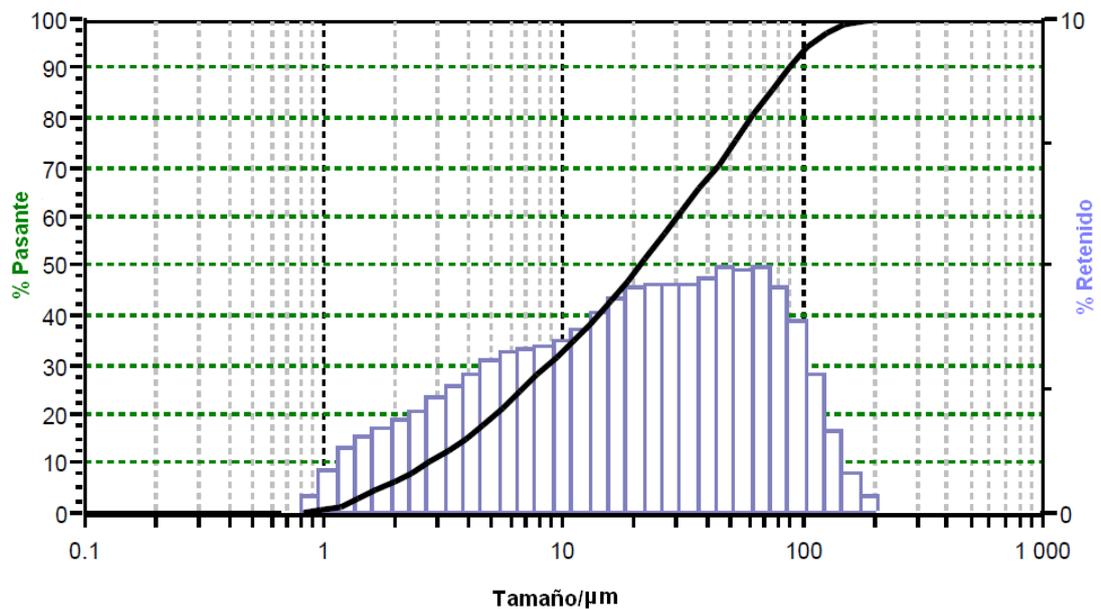


Figura 3.21 Distribución volumétrica de tamaño de partícula del mineral utilizado. Eje y muestra el porcentaje acumulado, eje secundario y, muestra el porcentaje retenido, eje x muestra el tamaño de partícula en micrómetros.

Tabla 3.3 Análisis granulométrico del mineral.

Tamaño/ $\mu\text{m}$	% Retenido	% Pasante acumulado
209.3	0.4	100
176	0.9	99.6
148	1.85	98.7
124.5	3.06	96.85
104.6	4.11	93.79
88	4.75	89.68
74	5.07	84.93
62.23	4.99	79.86
52.32	5.04	74.87
44	4.85	69.83
37	4.68	64.98
31.11	4.6	60.3
26.16	4.59	55.7
22	4.55	51.11
18.5	4.4	46.56
15.56	4.11	42.16
13.08	3.75	38.05
11	3.48	34.3
9.25	3.34	30.82
7.78	3.3	27.48
6.54	3.24	24.18
5.5	3.08	20.94
4.62	2.84	17.86
3.89	2.59	15.02
3.27	2.36	12.43
2.75	2.12	10.07
2.312	1.9	7.95
1.945	1.74	6.05
1.635	1.62	4.31
1.375	1.37	2.69
1.156	0.91	1.32
0.972	0.41	0.41
0.818	0	0

*Tabla 3.4 Percentiles de la distribución de tamaño.*

Percentiles	Tamaño/ $\mu\text{m}$
10	2.735
20	5.23
30	8.87
40	14.23
50	21.1
60	30.77
70	44.27
80	62.53
90	89.13
95	111.3

La muestra analizada presenta un 100 % bajo un tamaño de 209.3  $\mu\text{m}$  (100 % - # 70) con un  $P_{50}$  de 21.1  $\mu\text{m}$ .

#### **3.3.4.2 Caracterización química**

El mineral, contiene aproximadamente un 2.55 % de cobre total (obtenido por ataque nítrico perclórico y posterior lectura en absorción atómica), donde un 0.14 % corresponde a cobre soluble (obtenido por ataque con ácido sulfúrico y lectura en absorción atómica). El consumo de ácido en agua pura corresponde a un 0.0714 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$  de mineral, y en agua de mar, 0.0672 g  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g}$  de mineral. Para determinar el consumo de ácido, se realiza una alícuota de lixiviación y valoración con NaOH.

El resultado de análisis químico realizado a una muestra homogénea de mineral, utilizando la técnica de espectrometría de emisión atómica vía plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) y volumetría, es la que se muestra en la Tabla 3.5.

*Tabla 3.5 Resultado de análisis químico de una muestra de mineral.*

<b>Elemento</b>	<b>Cantidad</b>
Silicio (Si)	10.89 %
Aluminio ( Al)	2.82 %
Sodio (Na)	1.76%
Potasio (K)	600 mg/k
Calcio (Ca)	4.14 %
Magnesio (Mg)	0.85 %
Manganeso (Mn)	600 mg/k
Hierro (Fe)	33.57 %
Azufre (S)	3.79 %
Cobre(Total)	2.55 %
Cinc (Zn)	59 mg/k
Cromo (Cr)	150 mg/k
Níquel (Ni)	100 mg/k
Cobalto (Co)	407 mg/k
Molibdeno (Mo)	47 mg/k
Plata (Ag)	22 mg/k

#### **3.3.4.3 Caracterización por mineralogía óptica**

A través de microscopía óptica, la caracterización mineralógica es la siguiente (Tabla 3.6):

*Tabla 3.6 Caracterización del mineral utilizado, en porcentaje.*

Minerales		% Peso
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	4.71
Pirita	$\text{FeS}_2$	7.91
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	35.37
Arcilla	$\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_3$	4.12
Clorita	$(\text{Mg,Al})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{Mg}_3(\text{OH})_6$	0.55
Sericita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	3.51
Plagioclasa	$(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})\text{AlSi}_2\text{O}_8$	8.72
Anfibola	$\text{Na,Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Si,Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	3.09
Actinolita	$(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$	3.60
Granate	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	3.95
Calcita	$\text{CaCO}_3$	4.68
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	17.44
Epidota	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	2.36
Total		100.00

La distribución de minerales opacos, se muestra en la Figura 3.22.

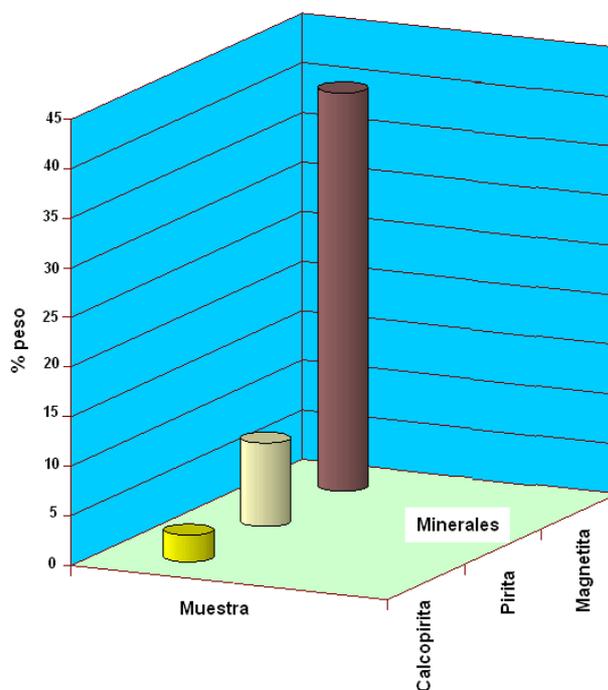


Figura 3.22 Distribución de minerales opacos.

Según este resultado, la única fuente de cobre proveniente del mineral, se encuentra como calcopirita que corresponde a un 4.71 %. El mineral que se encuentra en una gran cantidad, corresponde al óxido de hierro magnetita con un 35.37 %, seguido de un sulfuro de hierro, pirita con un 7.91 %. El resto, 52.01 %, corresponde a ganga no metálica

#### 3.3.4.4 Caracterización mineralógica por difracción de rayos X

Una muestra de mineral fue triturada para obtener muestras homogéneas y determinar las fases cristalinas utilizando un difractómetro D8 Advance con detector lineal LynxEye. (Figura 3.23 y Tabla 3.7)

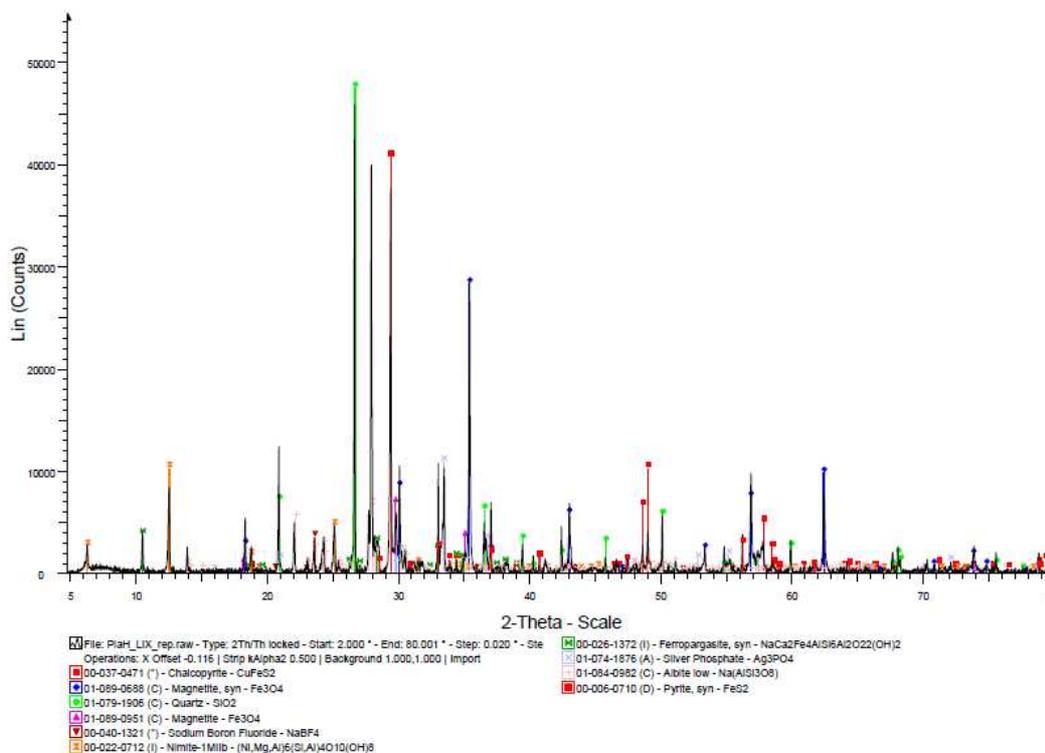


Figura 3.23 Difractograma correspondiente a la muestra de mineral.

Tabla 3.7 Fases cristalinas identificadas en el mineral.

Nombre	Fórmula
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>
Tetrafluoroborato de sodio	NaBF <sub>4</sub>
Nimita-1Mlib	(Ni,Mg,Al) <sub>6</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
Ferropargasita	NaCa <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> AlSi <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>
Fosfato de plata	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Albita	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )
Pirita	FeS <sub>2</sub>

Con este resultado, se confirma que la única fuente de cobre proveniente del mineral es calcopirita.

### 3.3.4.5 Determinación de humedad

Para la determinación de la humedad del mineral proveniente de la mina, se pesa una muestra característica de mineral (mineral húmedo) en una balanza analítica y se procede a dejar la muestra en una estufa a 90 °C hasta peso constante (1 día). Luego se pesa el mineral seco y se determina su humedad. (Ver Tabla 3.8) La humedad del mineral proveniente de la minera es de 0.09 %.

Tabla 3.8 Humedad del mineral.

Masa mineral húmedo/g	Masa mineral seco/g	% humedad
99.92	99.83	0.09

### 3.3.4.6 Determinación de la densidad aparente del mineral

Se utiliza un densímetro de golpe modelo ETD-1020, Electrolab, para la determinación de la densidad aparente del mineral utilizando una probeta de 100 ml. (Ver Figura 3.24). Se pesa una muestra característica del mineral y se agrega a la probeta. La probeta se ajusta en el equipo y se determinan los golpes de acomodamiento de la muestra en la probeta para que se compacten y determinar el volumen que ocupa el mineral. La densidad aparente determinada fue de 2.008 g/mL.



Figura 3.24 Equipo para medición densidad aparente.

## CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Propiedades Agua de Mar

Se miden las propiedades de densidad,  $\rho$ , índice de refracción,  $n_D$ , viscosidad,  $\eta$ , y conductividad eléctrica,  $\kappa$ , de agua de mar natural y agua destilada a distintas temperaturas en un rango de 15 a 50 °C con un intervalo de 5 °C. Los datos obtenidos se muestran en las siguientes tablas y figuras.

Tabla 4.1 Densidad de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura.

T/°C	Densidad/g/ml	
	Experimental	De bibliografía <sup>199</sup>
	Agua de mar	Agua destilada
15	1.02565	0.99910
20	1.02445	0.99821
25	1.02302	0.99705
30	1.02125	0.99565
35	1.01938	0.99404
40	1.01764	0.99222
45	1.01538	0.99022
50	1.01295	0.98805

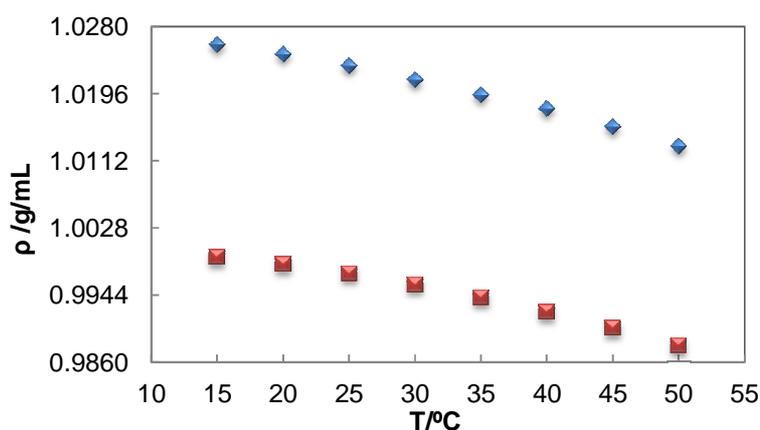


Figura 4.1 Densidad (g/mL) en función de la temperatura (°C) de:  $\blacklozenge$ , agua de mar y  $\blacksquare$ , agua pura<sup>199</sup>.

Tabla 4.2 Índice de refracción de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura.

T/°C	Índice de refracción	
	Experimental	De bibliografía <sup>200</sup>
	Agua de mar	Agua destilada
15	1.3399	1.3334
20	1.3393	1.3330
25	1.3387	1.3325
30	1.3381	1.3319
35	1.3373	1.3312
40	1.3366	1.3305
45	1.3358	1.3298
50	1.3350	1.3289

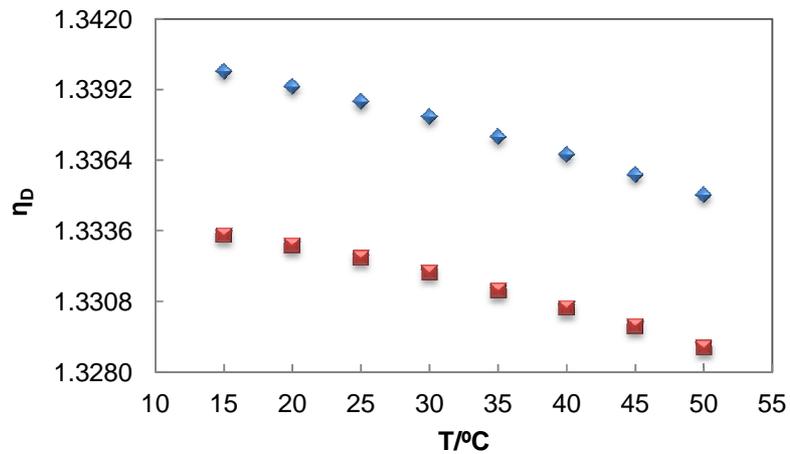
Figura 4.2 Índice de refracción en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura<sup>200</sup>.

Tabla 4.3 Viscosidad absoluta de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura.

T/°C	Viscosidad/cp	
	Experimental	Experimental
	Agua de mar	Agua pura
15	1.2020	1.1386
20	1.0745	1.0020
25	0.9640	0.8902
30	0.8536	0.7975
35	0.7725	0.7195
40	0.7026	0.6530
45	0.6424	0.5960
50	0.5909	0.5469

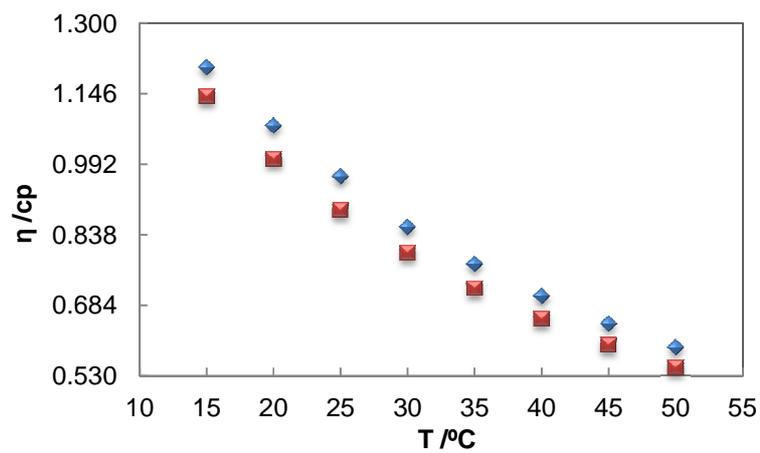


Figura 4.3 Viscosidad absoluta (cp) en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura.

Tabla 4.4 conductividad eléctrica de agua de mar natural y de agua pura en función de la temperatura.

T/°C	Conductividad/mS/cm	
	Experimental	De bibliografía <sup>201</sup>
	Agua de mar	Agua pura
15	40.10	0.0010
20	44.90	0.0011
25	49.75	0.0013
30	54.77	0.0014
35	59.50	0.0015
40	64.70	0.0017
45	70.00	0.0018
50	75.50	0.0019

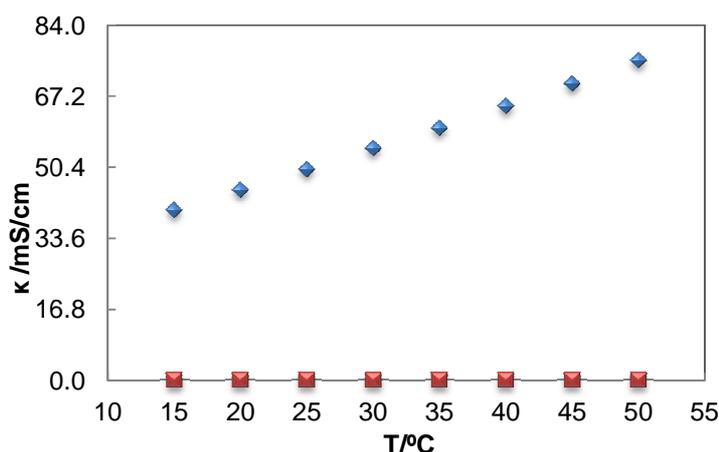


Figura 4.4 Conductividad eléctrica en función de la temperatura (°C) de: ♦, agua de mar y ■, agua pura<sup>201</sup>.

Las cuatro propiedades físicas estudiadas del agua de mar son mayores que las del agua pura, debido a la totalidad de sales presentes que afectan notoriamente las propiedades físicas. Las curvas de densidad, índice de refracción y viscosidad presentan un comportamiento según el cual sus valores disminuyen con el aumento de la temperatura. Las curvas de densidad y de índice de refracción, son casi lineales con pendientes negativas, en cambio las curvas de viscosidad, presentan un comportamiento de función decreciente exponencial. La densidad del agua de mar es mayor que la densidad del agua pura, debido a que el agua de mar posee muchas más sales que el agua pura lo que implica una mayor masa en un mismo volumen. Su porcentaje de diferencia entre ambos sistemas, corresponde a un 2.5 %. Para el caso del índice de refracción, el agua de

mar presenta valores levemente mayores que los del agua pura, con un porcentaje de diferencia de un 0.5 %. Para el caso de la viscosidad, el porcentaje de diferencia entre agua de mar natural y el agua pura, es de un 6.9 %. Para las medidas de conductividad eléctrica, se aprecia una conductividad constante sin efecto de la temperatura para el agua pura. En cambio para las medidas con agua de mar natural, se aprecia un aumento de la conductividad al aumentar la temperatura. Esto se debe a que los iones comienzan a movilizarse con más velocidad a temperaturas altas. Entre ambos sistemas, el porcentaje de diferencia corresponde a un 99.99 %.

## 4.2. Sistema $\text{CuSO}_4$ y Agua de Mar a $\text{pH} = 2$

### 4.2.1 Solubilidad y propiedades físicas

Los datos de solubilidad del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, son obtenidos, así como también, sus propiedades a distintas temperaturas desde 25 hasta 50 °C con un intervalo de 5 °C (datos en triplicado). Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4.5. Se añaden los datos medidos de pH final de la solución, una vez alcanzado el equilibrio.

Tabla 4.5 Datos de solubilidad y propiedades del sistema  $\text{CuSO}_4$  + Agua de mar a  $\text{pH} = 2$  a distintas temperaturas obtenidos experimentalmente

T/°C	s/g $\text{CuSO}_4$ /100 g solución	$\rho$ /g/ml	$n_D$	$\eta$ /cp	$\kappa$ /mS/cm	pH final
25	18.06	1.22699	1.3731	2.2987	71.45	2.3
25	18.08	1.22714	1.3732	2.3302	71.35	2.3
25	17.98	1.22704	1.3731	2.3210	71.35	2.3
30	18.84	1.23906	1.3745	2.1889	78.70	2.2
30	19.47	1.24064	1.3749	2.2272	79.30	2.2
30	19.36	1.24114	1.3749	2.2214	79.20	2.2
35	20.75	1.25759	1.3770	2.1457	86.10	2.1
35	20.55	1.25975	1.3773	2.1566	86.10	2.1
35	20.62	1.25874	1.3773	2.1029	86.15	2.1
40	21.83	1.27433	1.3803	2.0867	94.10	2.0
40	21.90	1.27271	1.3801	2.0762	94.25	2.1
40	21.90	1.27331	1.3801	2.1521	93.90	2.0
45	23.31	1.29411	1.3824	2.0438	101.45	1.9
45	23.38	1.29336	1.3821	2.0671	101.60	1.9
45	23.31	1.29140	1.3819	2.0545	101.55	1.9
50	24.64	1.30867	1.3843	1.9989	108.50	1.8
50	24.92	1.31109	1.3841	2.0324	109.10	1.8
50	24.94	1.31385	1.3857	2.0305	109.30	1.8

Este sistema fue comparado con el sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua. Los datos de solubilidad y de densidad de obtuvieron de bibliografía<sup>76</sup>. Las demás propiedades fueron medidas experimentalmente (datos en triplicado). Estos resultados, se muestran en la Tabla 4.6.

*Tabla 4.6 Datos de solubilidad y propiedades del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua a distintas temperaturas.*

T/°C	s/g $\text{CuSO}_4$ /100 g solución <sup>76</sup>	$\rho$ /g/ml <sup>76</sup>	$\eta_D$	$\eta$ /cp	$\kappa$ /mS/cm
25	18.20	1.21110	1.3689	2.2157	52.90
25	18.20	1.21110	1.3688	2.2157	52.90
25	18.20	1.21110	1.3688	2.2145	52.90
30	19.40	1.23200	1.3714	2.1165	60.69
30	19.40	1.23200	1.3712	2.1161	60.69
30	19.40	1.23200	1.3710	2.1162	60.69
35	20.74	1.24980	1.3734	2.0306	68.92
35	20.74	1.24980	1.3735	2.0306	68.92
35	20.74	1.24980	1.3734	2.0306	68.92
40	22.30	1.26200	1.3756	1.9680	76.86
40	22.30	1.26200	1.3756	1.9680	76.86
40	22.30	1.26200	1.3755	1.9680	76.86
45	23.95	1.27400	1.3782	1.9322	85.29
45	23.95	1.27400	1.3782	1.9320	85.29
45	23.95	1.27400	1.3783	1.9323	85.29
50	25.30	1.29900	1.3808	1.9056	93.92
50	25.30	1.29900	1.3807	1.9059	93.92
50	25.30	1.29900	1.3808	1.9026	93.92

Estos dos sistemas son comparados, lo que se puede apreciar en las siguientes figuras. En las figuras se consideran los promedios de los puntos experimentales medidos para cada temperatura.

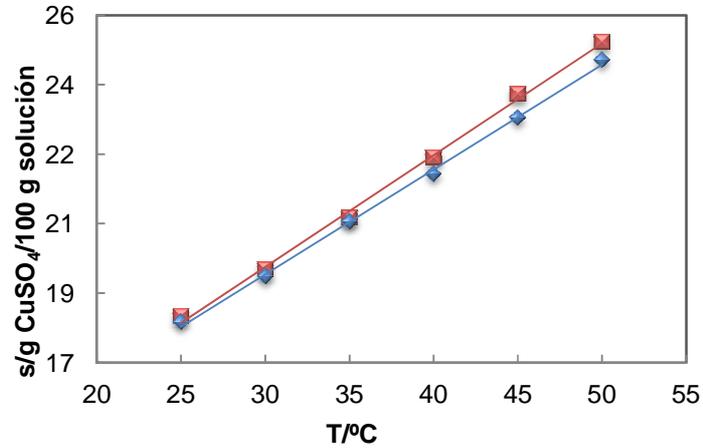


Figura 4.5 Curvas de solubilidades del sistema:  $\blacksquare$ ,  $\text{CuSO}_4$  + agua y  $\blacklozenge$ ,  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, a distintas temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

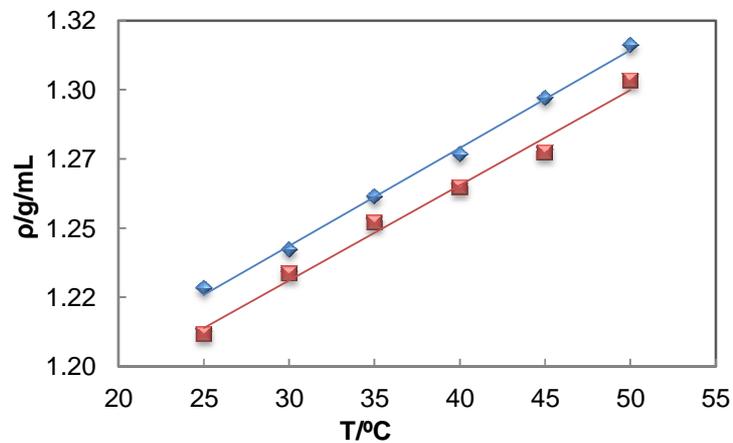


Figura 4.6 Densidad ( $\text{g/mL}$ ) del sistema:  $\blacksquare$ ,  $\text{CuSO}_4$  + agua y  $\blacklozenge$ ,  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, a distintas temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

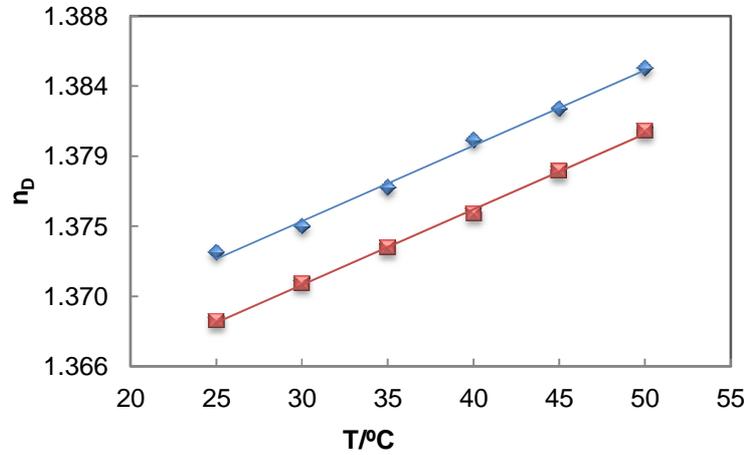


Figura 4.7 Índice de refracción del sistema: ■,  $\text{CuSO}_4 + \text{agua}$  y ♦,  $\text{CuSO}_4 + \text{agua de mar ácida}$ , a distintas temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

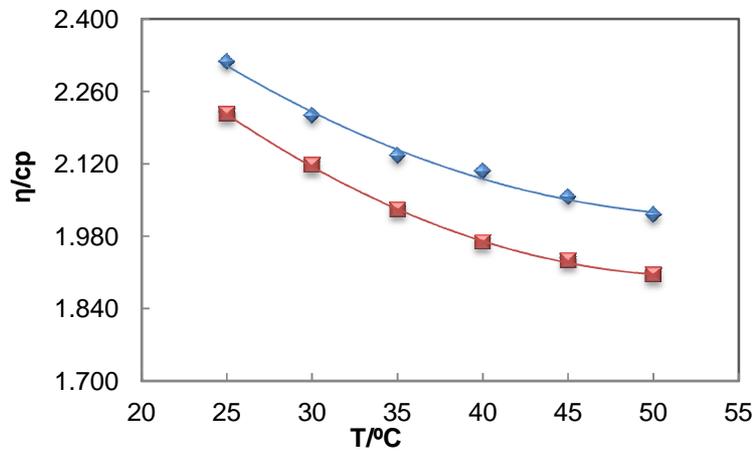


Figura 4.8 Viscosidad (cp) del sistema: ■,  $\text{CuSO}_4 + \text{agua}$  y ♦,  $\text{CuSO}_4 + \text{agua de mar ácida}$ , a distintas temperaturas ( $^\circ\text{C}$ ). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

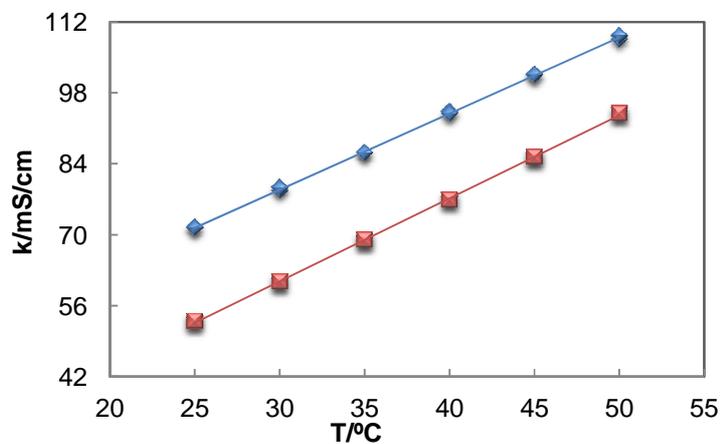


Figura 4.9 Conductividad eléctrica del sistema: ■,  $\text{CuSO}_4$  + agua y ♦,  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ). Las líneas — y — corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

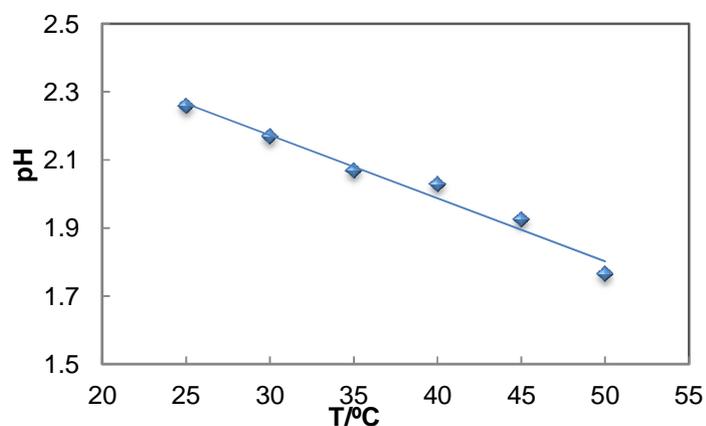


Figura 4.10 pH final de la solución saturada del sistema ♦,  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas concentraciones de  $\text{CuSO}_4$  (%).

Los datos de solubilidad del sistema sulfato de cobre con agua de mar ácida (Figura 4.5), son levemente menores que los del sistema en agua pura. Esto se debe a que el agua de mar posee mayor cantidad de sales, por lo tanto se necesita menor cantidad de  $\text{CuSO}_4$  para saturar la solución. Ambos sistemas presentan un comportamiento lineal en el rango de temperatura estudiado y son directamente proporcionales, sus valores presentan mayor diferencia a medida

que aumenta la temperatura y por lo tanto la concentración de sulfato de cobre. Analizando el sistema  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  de Linke<sup>76</sup>, se aprecia que a mayor temperatura, se necesita más sulfato de cobre para saturar la solución a una concentración constante de ácido sulfúrico, lo que está de acuerdo con el resultado obtenido en esta tesis. El porcentaje de diferencia entre ambos sistemas, con respecto al agua de mar corresponde a un 1.5 %.

Los datos obtenidos de las propiedades físicas para el sistema sulfato de cobre con agua de mar ácida, en el rango estudiado, son mayores que los datos obtenidos para el sistema con agua pura. Para ambos sistemas, los datos de densidad (Figura 4.6), índice de refracción (Figura 4.7) y conductividad eléctrica (Figura 4.9) presentan un comportamiento en el que sus valores aumentan con la temperatura. Los datos presentan un comportamiento casi lineal. Los datos de viscosidad (Figura 4.8) presentan una tendencia decreciente a medida que aumenta la temperatura, debido a que los iones se comienzan a mover más rápidamente, lo que produce una menor resistencia a fluir.

El porcentaje de diferencia entre los sistemas, con respecto al sistema de sulfato de cobre con agua de mar es: 1 % para la densidad, 0.3 % para el índice de refracción, 5.3 % para la viscosidad y 19.5 % para la conductividad.

De la Figura 4.10, se puede ver una clara tendencia de disminución del pH en las soluciones saturadas a medida que aumenta la concentración de  $\text{CuSO}_4$  y al aumentar la temperatura. Esto se puede explicar debido a que la disolución acuosa de sulfato de cobre tiene reacción ácida, proceso llamado hidrólisis de las sales<sup>202</sup>. Esto se puede ver en la siguiente ecuación:



En la ecuación 28 se puede ver que se forma ácido sulfúrico, el cual se presenta muy disociado y energético y el hidróxido cúprico, poco disociado y base débil, por lo tanto la reacción será ácida.

En la Tabla 4.7 se aprecian los porcentajes de diferencia entre las propiedades medidas y los sistemas estudiados. Al comparar las propiedades de los sistemas (1) y (2), podemos observar que la gran diferencia entre el agua pura y el agua de mar, disminuye al agregar  $\text{CuSO}_4$ , debido a que se está saturando el agua de mar con menor cantidad de sulfato de cobre en comparación con agua pura, que necesita mayor cantidad. Esto agrega más sales al sistema de agua pura, lo que se ve reflejado en una diferencia menor en las propiedades, ya que las salinidades se asemejan más en estos sistemas. Se puede apreciar además, que se mantiene el orden de diferencia entre

sistema (1) y (2), esto es que la mayor diferencia la mantiene la conductividad, seguida por la viscosidad, densidad y por último, la que presenta menor diferencia, es el índice de refracción.

Tabla 4.7 Porcentajes de diferencias entre (1) sistemas  $\text{CuSO}_4$  con agua y con agua de mar y (2) agua pura y agua de mar.

Sistemas	% Diferencias				
	s	$\rho$	$n_D$	$\eta$	$\kappa$
(1) $\text{CuSO}_4$ + agua y $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida	1.5	1.0	0.3	5.3	19.6
(2) Agua pura y agua de mar	-	2.5	0.5	6.9	99.9

#### 4.2.2 Soluciones insaturadas

Para el sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, se trabajó con 12 concentraciones insaturadas y se midió sus propiedades a cada concentración y temperatura de trabajo. Cada medición se realizó por triplicado, salvo conductividad que se midió en duplicado debido a la cantidad mayor de muestra necesaria para la medición. Los datos obtenidos son los que se muestran en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8 Datos obtenidos del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas concentraciones de insaturación y temperatura.

T/°C	Molalidad	$\rho/\text{g/ml}$	$n_D$	$\eta/\text{cp}$	$\kappa/\text{mS/cm}$
25	0.1	1.03923	1.3418	1.0428	55.20
25		1.03923	1.3418	1.0428	55.00
25		1.03924	1.3418	1.0428	
30		1.03753	1.3412	0.9277	59.90
30		1.03753	1.3412	0.9277	62.60
30		1.03752	1.3412	0.9277	
35		1.03568	1.3407	0.8386	67.30
35		1.03568	1.3407	0.8387	66.80
35		1.03569	1.3407	0.8388	
40		1.03363	1.3398	0.7672	72.20
40		1.03363	1.3399	0.7675	73.30
40		1.03363	1.3398	0.7673	
45		1.03150	1.3390	0.6851	78.40
45		1.03150	1.3390	0.6851	79.00
45		1.03150	1.3391	0.6851	
50		1.02945	1.3383	0.6380	83.80
50	1.02945	1.3383	0.6382	83.80	
50	1.02945	1.3382	0.6383		
25	0.25	1.06270	1.3459	1.1326	59.60
25		1.06270	1.3458	1.1326	59.70
25		1.06270	1.3458	1.1326	
30		1.06087	1.3452	1.0228	65.20
30		1.06085	1.3451	1.0228	65.30
30		1.06086	1.3451	1.0228	
35		1.05888	1.3445	0.9061	70.80

35		1.05888	1.3445	0.9061	70.90
35		1.05887	1.3444	0.9061	
40		1.05674	1.3437	0.8222	76.70
40		1.05674	1.3437	0.8222	77.20
40		1.05675	1.3437	0.8222	
45		1.05453	1.3428	0.7490	82.60
45		1.05453	1.3428	0.7490	83.20
45		1.05453	1.3428	0.7490	
50		1.05207	1.3424	0.6920	88.50
50		1.05208	1.3424	0.6922	88.80
50		1.05208	1.3425	0.6924	
<hr/>					
25		1.08574	1.3498	1.2503	62.70
25		1.08574	1.3497	1.2503	63.00
25		1.08574	1.3497	1.2503	
30		1.08396	1.3491	1.1000	68.70
30		1.08395	1.3491	1.1000	68.80
30		1.08396	1.3491	1.1000	
35		1.08176	1.3485	1.0053	74.30
35		1.08176	1.3485	1.0053	74.50
35		1.08177	1.3484	1.0053	
40	0.4	1.07958	1.3475	0.9153	80.50
40		1.07957	1.3475	0.9153	81.10
40		1.07959	1.3475	0.9153	
45		1.07724	1.3469	0.8246	87.00
45		1.07724	1.3469	0.8246	87.40
45		1.07725	1.3469	0.8246	
50		1.07470	1.3459	0.7470	93.40
50		1.07470	1.3459	0.7467	93.40
50		1.07469	1.3458	0.7459	
<hr/>					
25		1.10844	1.3536	1.3502	65.20
25		1.10845	1.3536	1.3503	65.60
25		1.10845	1.3536	1.3505	
30		1.10642	1.3529	1.2297	71.30
30		1.10642	1.3529	1.2297	71.90
30		1.10642	1.3529	1.2299	
35		1.10423	1.3522	1.1006	78.10
35		1.10423	1.3522	1.1004	78.70
35		1.10424	1.3521	1.1006	
40	0.55	1.10189	1.3515	0.9884	84.80
40		1.10190	1.3514	0.9884	84.80
40		1.10190	1.3515	0.9883	
45		1.09955	1.3507	0.9062	91.60
45		1.09955	1.3507	0.9061	91.80
45		1.09956	1.3506	0.9061	
50		1.09689	1.3497	0.8223	97.00
50		1.09687	1.3498	0.8223	97.50
50		1.09689	1.3498	0.8225	
<hr/>					
25		1.13083	1.3574	1.4829	67.30
25		1.13082	1.3574	1.4832	67.40
25		1.13082	1.3574	1.4836	
30		1.12863	1.3566	1.3443	74.00
30		1.12862	1.3567	1.3446	74.40
30		1.12865	1.3567	1.3445	
35		1.12639	1.3560	1.2050	80.90
35		1.12639	1.3560	1.2049	81.40
35		1.12640	1.3562	1.2049	
40	0.7	1.12435	1.3552	1.0896	87.70
40		1.12431	1.3552	1.0896	88.50
40		1.12432	1.3552	1.0899	
45		1.12179	1.3545	0.9912	94.50
45		1.12177	1.3545	0.9909	95.60
45		1.12172	1.3546	0.9908	
50		1.11891	1.3539	0.9025	100.60
50		1.11896	1.3538	0.9024	101.30

50		1.11899	1.3538	0.9023	
25		1.15299	1.3611	1.6308	69.60
25		1.15299	1.3611	1.6308	69.60
25		1.15298	1.3612	1.6307	
30		1.15069	1.3603	1.4685	76.40
30		1.15070	1.3602	1.4687	76.40
30		1.15069	1.3603	1.4685	
35		1.14831	1.3598	1.3165	82.90
35		1.14830	1.3597	1.3163	83.30
35		1.14833	1.3597	1.3164	
40	0.85	1.14577	1.3590	1.1928	90.30
40		1.14575	1.3590	1.1927	90.50
40		1.14581	1.3590	1.1929	
45		1.14328	1.3582	1.0751	96.90
45		1.14328	1.3583	1.0755	97.30
45		1.14331	1.3582	1.0752	
50		1.14050	1.3578	0.9781	103.40
50		1.14051	1.3578	0.9778	104.20
50		1.14053	1.3577	0.9780	
25		1.17482	1.3647	1.8029	70.80
25		1.17479	1.3647	1.8029	70.80
25		1.17479	1.3648	1.8026	
30		1.17246	1.3641	1.6260	77.90
30		1.17247	1.3642	1.6262	78.20
30		1.17248	1.3642	1.6263	
35		1.16999	1.3633	1.4314	84.60
35		1.17005	1.3634	1.4315	84.60
35		1.17002	1.3634	1.4313	
40	1	1.16744	1.3627	1.2861	92.00
40		1.16742	1.3625	1.2860	93.00
40		1.16741	1.3626	1.2862	
45		1.16489	1.3617	1.1661	99.20
45		1.16488	1.3617	1.1664	99.90
45		1.16489	1.3617	1.1674	
50		1.16193	1.3610	1.0703	105.90
50		1.16191	1.3610	1.0691	106.60
50		1.16198	1.3610	1.0690	
25		1.19638	1.3683	1.9934	71.00
25		1.19639	1.3683	1.9934	71.60
25		1.19640	1.3683	1.9933	
30		1.19397	1.3674	1.7803	78.70
30		1.19395	1.3675	1.7812	78.30
30		1.19393	1.3674	1.7812	
35		1.19143	1.3668	1.5930	85.30
35		1.19142	1.3668	1.5934	85.40
35		1.19143	1.3668	1.5937	
40	1.15	1.18881	1.3662	1.4344	92.90
40		1.18868	1.3661	1.4345	93.60
40		1.18879	1.3661	1.4346	
45		1.18612	1.3651	1.2867	100.70
45		1.18612	1.3652	1.2867	100.90
45		1.18615	1.3652	1.2872	
50		1.18331	1.3644	1.1673	107.80
50		1.18330	1.3645	1.1666	107.80
50		1.18339	1.3645	1.1672	
30		1.22319	1.3723	2.0068	78.7
30		1.22311	1.3722	2.0067	79.2
30		1.22300	1.3723	2.0065	
35		1.22072	1.3714	1.7925	84.9
35	1.35	1.22074	1.3713	1.7906	86.0
35		1.22074	1.3713	1.7901	
40		1.21828	1.3707	1.6302	93.9
40		1.21835	1.3706	1.6301	94.4
40		1.21831	1.3707	1.6303	

45		1.21554	1.3696	1.4488	101.1
45		1.21553	1.3696	1.4492	102.2
45		1.21552	1.3697	1.4490	
50		1.21270	1.3689	1.3053	109.8
50		1.21268	1.3689	1.3053	110.2
50		1.21268	1.3689	1.3119	
40		1.23952	1.3740	1.7565	95.0
40		1.23951	1.3740	1.7563	95.6
40		1.23950	1.3740	1.7562	
45	1.5	1.23714	1.3732	1.6055	102.4
45	1.5	1.23711	1.3732	1.6068	103.2
45	1.5	1.23716	1.3732	1.6076	
50	1.5	1.23446	1.3725	1.4424	110.8
50	1.5	1.23445	1.3725	1.4410	111.3
50	1.5	1.23450	1.3725	1.4433	
45		1.25948	1.3768	1.7548	103.2
45		1.25948	1.3769	1.7553	103.7
45		1.25948	1.3768	1.7551	
50	1.65	1.25587	1.3760	1.5769	111.1
50	1.65	1.25586	1.3759	1.5767	111.8
50	1.65	1.25592	1.3759	1.5762	
50		1.27299	1.3790	1.7079	111.5
50	1.8	1.27300	1.3790	1.7085	112.1
50	1.8	1.27302	1.3790	1.7088	

Estos datos fueron graficados en función de la temperatura para cada concentración de insaturación. Además se incluyen en la figura los datos de saturación para observar las tendencias de cada propiedad.

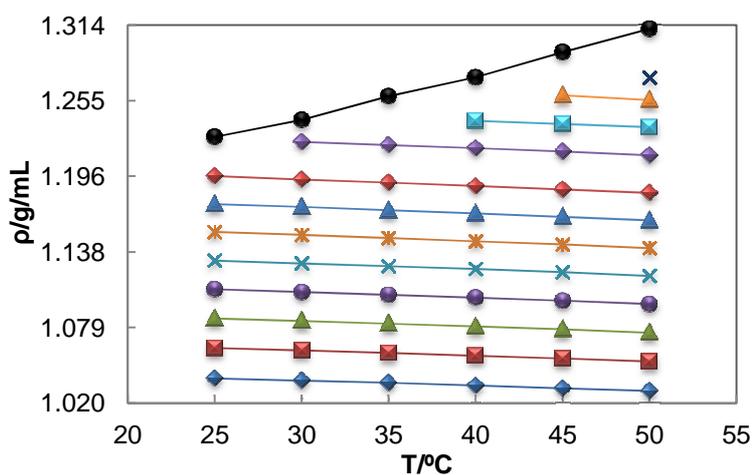


Figura 4.11 Densidad (g/mL) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones:  $\blacklozenge$ , 0.1 m;  $\blacksquare$ , 0.25 m;  $\blacktriangle$ , 0.4 m;  $\bullet$ , 0.55 m;  $\times$ , 0.7 m;  $\ast$ , 0.85 m;  $\blacktriangle$ , 1 m;  $\blacklozenge$ , 1.15 m;  $\blacklozenge$ , 1.35 m;  $\blacksquare$ , 1.5 m;  $\blacktriangle$ , 1.65 m;  $\times$ , 1.8 m y  $\bullet$ , concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

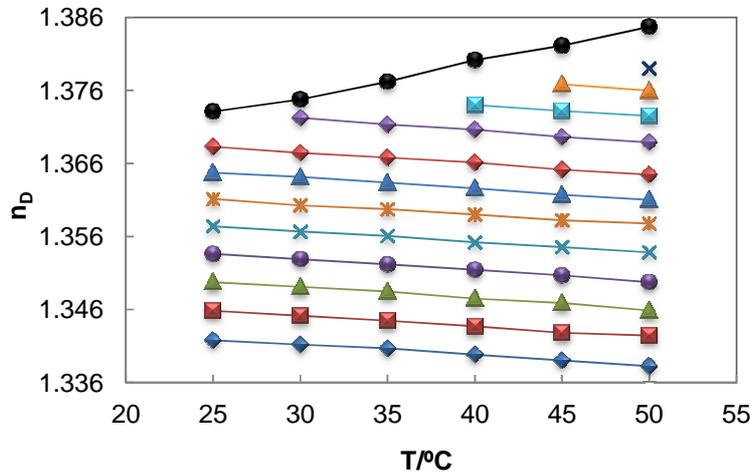


Figura 4.12 Índice de refracción de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones:  $\blacklozenge$ , 0.1 m;  $\blacksquare$ , 0.25 m;  $\blacktriangle$ , 0.4 m;  $\bullet$ , 0.55 m;  $\times$ , 0.7 m;  $\ast$ , 0.85 m;  $\blacktriangle$ , 1 m;  $\blacklozenge$ , 1.15 m;  $\blacklozenge$ , 1.35 m;  $\blacksquare$ , 1.5 m;  $\blacktriangle$ , 1.65 m,  $\times$ , 1.8 m y  $\bullet$ , concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

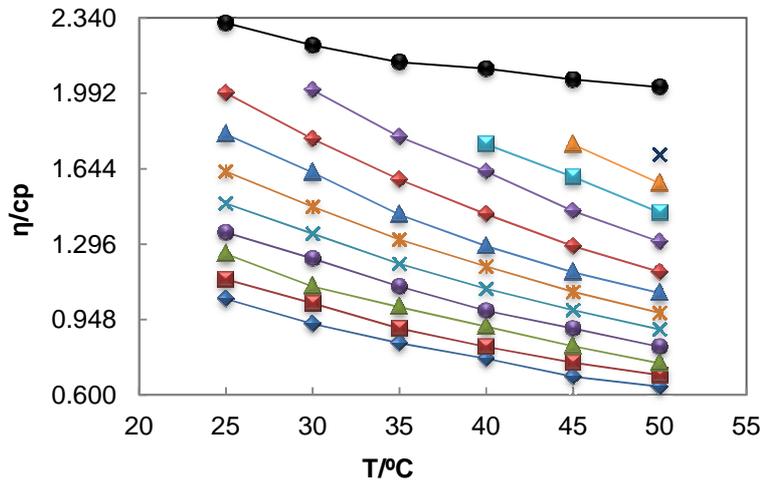


Figura 4.13 Viscosidad (cp) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones:  $\blacklozenge$ , 0.1 m;  $\blacksquare$ , 0.25 m;  $\blacktriangle$ , 0.4 m;  $\bullet$ , 0.55 m;  $\times$ , 0.7 m;  $\ast$ , 0.85 m;  $\blacktriangle$ , 1 m;  $\blacklozenge$ , 1.15 m;  $\blacklozenge$ , 1.35 m;  $\blacksquare$ , 1.5 m;  $\blacktriangle$ , 1.65 m,  $\times$ , 1.8 m y  $\bullet$ , concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

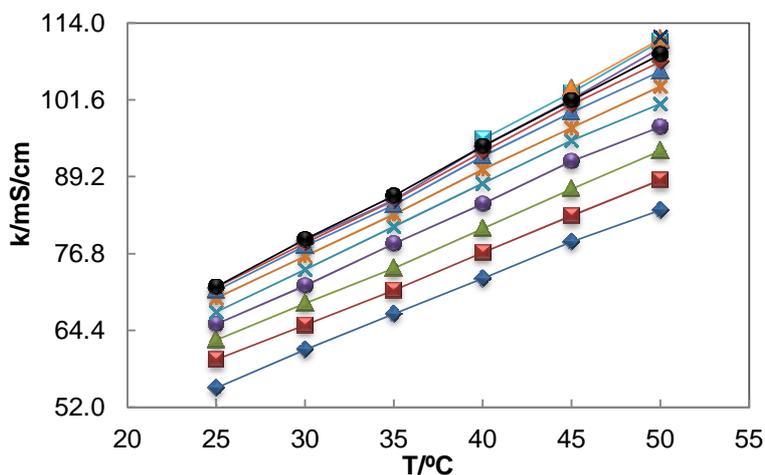


Figura 4.14 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida a distintas temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ) y distintas concentraciones:  $\blacklozenge$ , 0.1 m;  $\blacksquare$ , 0.25 m;  $\blacktriangle$ , 0.4 m;  $\bullet$ , 0.55 m;  $\times$ , 0.7 m;  $\ast$ , 0.85 m;  $\blacktriangle$ , 1 m;  $\blacklozenge$ , 1.15 m;  $\blacklozenge$ , 1.35 m;  $\blacksquare$ , 1.5 m;  $\blacktriangle$ , 1.65 m;  $\times$ , 1.8 m y  $\bullet$ , concentración de saturación. Las líneas corresponden a las líneas de tendencia de los puntos experimentales.

En Figuras 4.11 y 4.12, se aprecia que para todas las concentraciones insaturadas, a medida que aumenta la temperatura, la propiedad disminuye y obviamente, a mayor concentración, la propiedad es mayor para cada temperatura. La tendencia pareciera ser lineal. La viscosidad (Figura 4.13) muestra el mismo comportamiento pero con una tendencia exponencial negativa. A mayor temperatura la viscosidad es menor. La conductividad (Figura 4.14) presenta una tendencia lineal proporcional a la temperatura. Se aprecia que no existe mayor diferencia entre las concentraciones 1 molal y la concentración de saturación entre 25 y 35  $^{\circ}\text{C}$ . Esto podría explicarse ya que a mayores concentraciones, los iones comienzan a entorpecer su movimiento lo que produciría una disminución de la conductividad. A medida que aumenta la temperatura,  $> 35^{\circ}\text{C}$  se aprecia un leve aumento en la conductividad con respecto al punto de saturación. Esto podría deberse a error experimental en la medición de la propiedad o a que el equipo tiene incertidumbre en la medición. Para las propiedades de densidad, Índice de refracción y viscosidad, se aprecia que los datos de insaturación tienden hacia el punto de saturación, lo que es coherente. En la conductividad, esto no se aprecia nítidamente.

#### 4.2.2.1 Correlación de propiedades en la insaturación

Los datos de insaturación fueron correlacionados utilizando la regla de Othmer<sup>67</sup> según la siguiente ecuación:

$$\log Y_R = A_0 + B_0 \cdot \log Y_{H_2O} \quad (29)$$

Donde  $Y_R$  representa la razón entre el valor experimental de la propiedad física  $Y$  (en este caso, densidad (g/mL), índice de refracción, viscosidad (cp) y conductividad (mS/cm)) y la propiedad física del agua ( $Y_{H_2O}$ ) a la misma temperatura. Los parámetros  $A_0$  y  $B_0$ , están en función de la fuerza iónica del sulfato de cobre y es independiente de la temperatura. Las ecuaciones para los parámetros son:

$$A_0 = A_1 \cdot I + A_2 \cdot I^2 + A_3 \cdot I^3 \quad (30)$$

$$B_0 = B_1 \cdot I + B_2 \cdot I^2 + B_3 \cdot I^3 \quad (31)$$

La fuerza iónica del agua de mar no fue considerada, debido a que este solvente no cambia durante el experimento. Para ecuaciones 30 y 31, sólo la fuerza iónica del sulfato de cobre fue considerada.  $I$  es igual a 4 veces la molalidad debido a que el sulfato de cobre es un electrolito 2-2. Los valores de los parámetros, para las cuatro propiedades medidas, son mostrados en la Tabla 4.9. El promedio de la desviación absoluta (AAD) para el ajuste, también es mostrado en esta Tabla.

Tabla 4.9 Valores de los parámetros para las ecuaciones 30 y 31 para densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida.

Propiedad	Ecuación 30			Ecuación 31			AAD*
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$B_1$	$B_2$	$B_3$	
$\rho$ /g/mL	0.014700	0.000377	-0.000079	0.301624	-0.134641	0.014860	0.0004
$n_D$	-0.004637	0.003872	-0.000307	0.055215	-0.031231	0.002446	0.0002
$\eta$ /mPa·s	0.076370	-0.004364	0.000606	0.031678	-0.012952	0.002182	0.0095
$\kappa$ /mS·cm <sup>-1</sup>	0.209209	-0.071011	0.006853	-0.071222	0.031434	-0.003293	0.6866

\* AAD=  $|\sum(s^{\text{exp}} - s^{\text{cal}})/n|$ , donde n es el número de datos experimentales.

La ecuación 29, ajusta satisfactoriamente los datos, con un AAD de 0.0004 g/mL, 0.0002, 0.0095 cp y 0.6866 mS/cm, para los valores experimentales de la densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad, respectivamente.

Además se utiliza la ecuación de Casteel-Amis<sup>89</sup> para correlacionar los datos de conductividad, con el objetivo de mejorar el ajuste. La ecuación es:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{max}} = \left(\frac{m}{\mu}\right)^{\alpha} \cdot \exp\left[\beta \cdot (m - \mu)^2 - \alpha \cdot \frac{m - \mu}{\mu}\right] \quad (32)$$

Donde  $\kappa$  representa la conductividad específica como una función de la molalidad  $m$ ,  $\kappa_{max}$  es la conductividad específica máxima a la molalidad  $\mu$  y los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$ , no tienen significado físico. Esos parámetros son ajustados usando los datos experimentales. Los valores para cada parámetro como una función de la temperatura, son mostrados en la Tabla 4.10. La ecuación 32 ajusta satisfactoriamente con un AAD de 0.1990 mS/cm.

Tabla 4.10 Parámetros para la ecuación de conductividad 32.

T <sup>o</sup> C	$\mu$ /mol/kg	$\alpha$	$\beta \cdot 10^{-4}$	$\kappa_{max}$ /mS/cm	AAD*
25	1.230035	0.030458	-0.164831	71.385623	0.1325
30	1.293895	0.008102	-0.169161	78.992560	0.0875
35	1.24117	-0.01209	-0.20286	85.65181	0.1304
40	1.41272	-0.00315	-0.15803	95.00693	0.2684
45	1.448106	-0.015416	-0.168948	104.150466	0.4051
50	1.68568	0.01906	-0.09918	111.46559	0.1700

\* AAD=  $|\sum(s^{exp} - s^{cal})/n|$ , donde n es el número de datos experimentales.

Las propiedades físicas medidas (íconos) y correlacionadas (líneas), para las soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida, son graficadas en las Figuras 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 y 4.19. En estas gráficas se aprecian los valores medidos de insaturación y el dato medido en la saturación (valor a la más alta concentración), que fue extrapolado usando ecuaciones de Othmer y Casteel – Amis, para apreciar la tendencia. Estos valores de saturación extrapolados, fueron comparados con los datos experimentales. (Ver Tabla 4.11) Para una mejor

visualización de los datos, Figura 4.15 y 4.16, sólo muestra dos y tres temperaturas, respectivamente.

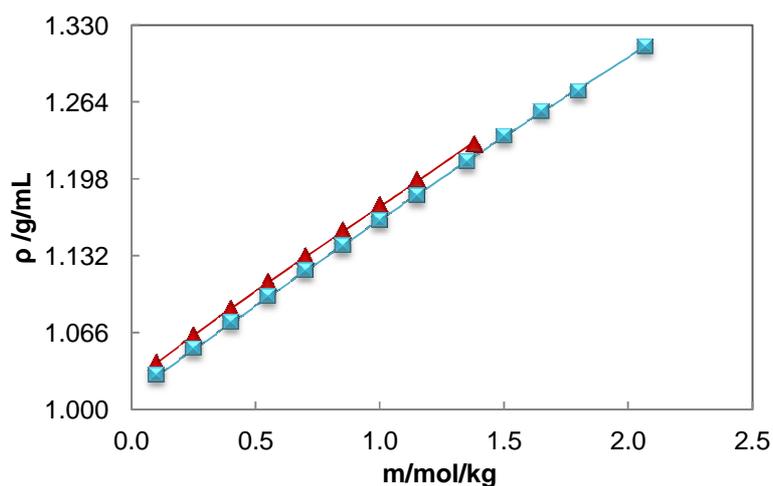


Figura 4.15 Densidad (g/mL) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración ( $m$ ) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. ( $\blacktriangle$ ,  $-$ , 25 °C,  $\blacksquare$ ,  $-$ , 50 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).

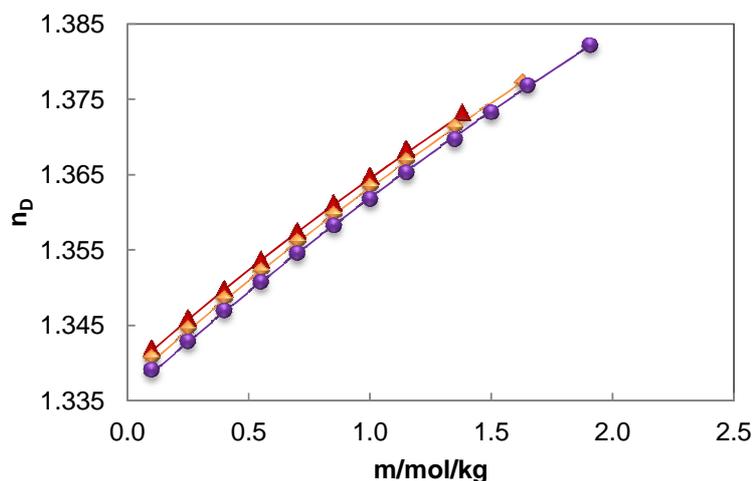


Figura 4.16 Índice de refracción de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración ( $m$ ) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. ( $\blacktriangle$ ,  $-$ , 25 °C,  $\blacklozenge$ ,  $-$ , 35 °C,  $\bullet$ ,  $-$ , 45 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).

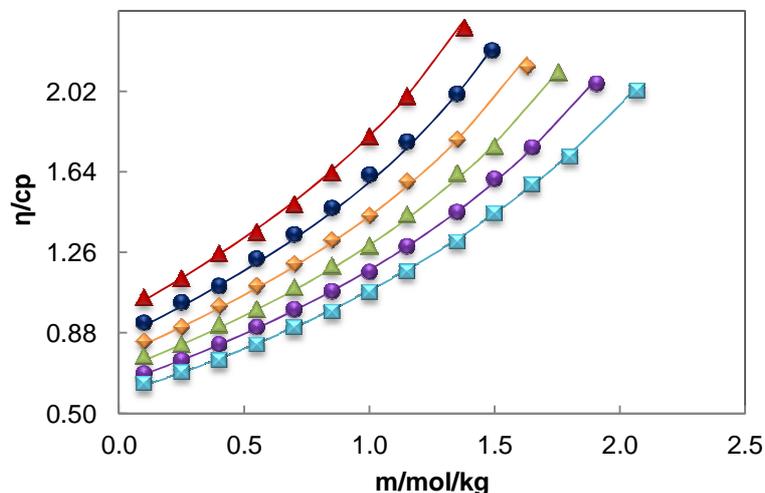


Figura 4.17 Viscosidad (cp) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración ( $m$ ) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. ( $\blacktriangle$ ,  $-$ , 25 °C,  $\bullet$ ,  $-$ , 30 °C  $\blacklozenge$ ,  $-$ , 35 °C,  $\blacktriangle$ ,  $-$ , 40 °C,  $\bullet$ ,  $-$ , 45 °C,  $\blacksquare$ ,  $-$ , 50 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).

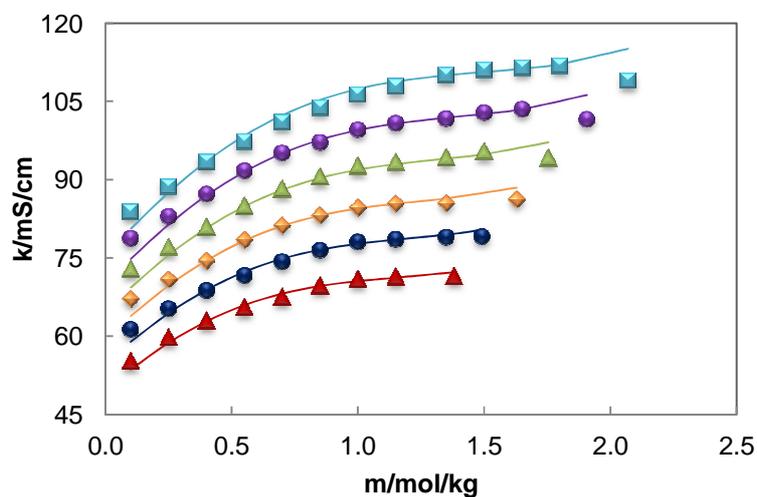


Figura 4.18 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema  $\text{CuSO}_4$  + agua de mar ácida en función de la concentración ( $m$ ) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 29. ( $\blacktriangle$ ,  $-$ , 25 °C,  $\bullet$ ,  $-$ , 30 °C  $\blacklozenge$ ,  $-$ , 35 °C,  $\blacktriangle$ ,  $-$ , 40 °C,  $\bullet$ ,  $-$ , 45 °C,  $\blacksquare$ ,  $-$ , 50 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).

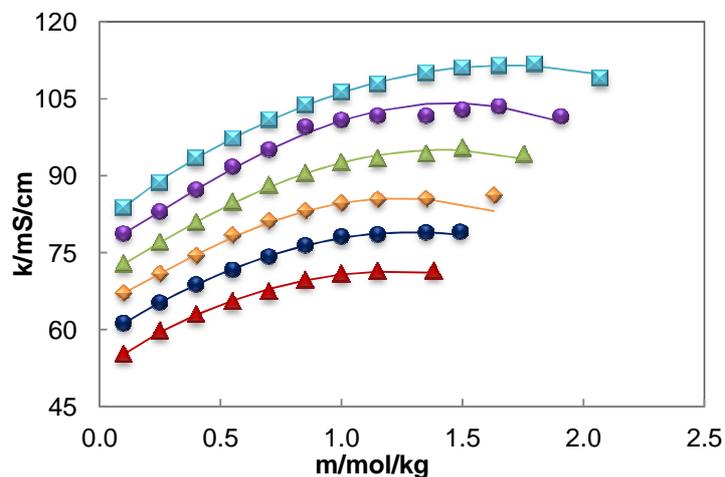


Figura 4.19 Conductividad (mS/cm) de soluciones insaturadas del sistema CuSO<sub>4</sub> + agua de mar ácida en función de la concentración (m) a distintas temperaturas. Los iconos corresponden a los valores experimentales y las líneas corresponden a los datos obtenidos usando la ecuación 32. (▲, —, 25 °C, ●, —, 30 °C, ◆, —, 35 °C, ▲, —, 40 °C, ●, —, 45 °C, ■, —, 50 °C). Se incluye el dato de saturación (valor a más alta concentración).

Tabla 4.11 Valores experimentales y calculados de densidad (g/mL), índice de refracción y viscosidad (cp) utilizando ecuación 29, y conductividad (mS/cm) utilizando ecuación 29 y 32, para soluciones saturadas del sistema CuSO<sub>4</sub> + agua de mar ácida a distintas temperaturas.

T/°C	m/mol/kg	ρ/g/mL		n <sub>D</sub>		η/cp		κ/mS/cm		
		Exp.	Ec. 29 Calc.	Exp.	Ec. 29 Calc.	Exp.	Ec. 29 Calc.	Exp.	Ec. 29 Calc.	Ec. 32 Calc.
25	1.3808	1.22706	1.22983	1.3731	1.3730	2.317	2.358	71.38	72.25	71.10
30	1.4910	1.24028	1.24419	1.3748	1.3749	2.212	2.223	79.07	80.36	78.47
35	1.6293	1.25869	1.26247	1.3772	1.3773	2.135	2.182	86.12	88.46	83.12
40	1.7545	1.27345	1.27838	1.3802	1.3794	2.105	2.115	94.08	97.19	93.28
45	1.9069	1.29296	1.29587	1.3821	1.3821	2.055	2.078	101.53	106.22	100.58
50	2.0698	1.31120	1.31120	1.3847	1.3848	2.021	2.036	108.97	115.09	109.80
AAD*			0.00305		0.0002		0.025		3.07	1.08

\* AAD= |Σ(s<sup>exp</sup> - s<sup>cal</sup>)/n|, donde n es el número de datos experimentales.

Las propiedades físicas tienen una directa relación con la concentración molal del sulfato de cobre a una temperatura fija. Los valores de insaturación, muestran una clara tendencia hacia el punto de saturación, lo que se puede ver en Figuras, 4.15–4.19. , muestran una clara tendencia hacia el punto de saturación. Los datos de conductividad, alcanzan un valor máximo (ver Figuras 4.19) y luego disminuye hasta la concentración de saturación, lo que demuestra un comportamiento típico de sales en solución, ya que al aumentar la concentración de iones en el sistema, su movilidad disminuye, afectando la conductividad. Para una concentración fija de sulfato de cobre, los valores de densidad, índice de refracción y viscosidad, disminuyen con el aumento de la temperatura, opuesto al comportamiento que muestra la conductividad. Los valores calculados usando ecuación 29, muestran un buen ajuste a los valores experimentales para todas las propiedades medidas. Esta misma ecuación, se utiliza para extrapolar el dato de saturación. Este ajuste también es satisfactorio, exceptuando para el dato de conductividad. Para esta propiedad, se utiliza la ecuación 32, que mejora considerablemente el ajuste utilizando el dato de saturación (Comparar Figura 4.18 y Figura 4.19).

Los datos de saturación extrapolados según ecuación 29, tienen un AAD de 0.00305 g/mL, 0.0002, 0.025 cp y 3.07 mS/cm, para los valores experimentales de la densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad, respectivamente. Los datos de saturación para la conductividad, utilizando ecuación 32, tiene un AAD de 1.08, mucho más bajo que utilizando la ecuación 29 para esta misma propiedad.

Los resultados obtenidos del sistema  $\text{CuSO}_4$  en agua de mar ácida para el sistema saturado e insaturado, fueron publicados en Journal of Chemical Engineering Data el año 2012. El artículo se muestra en el anexo. Además, parte de este trabajo con sulfato de cobre en agua de mar, fue presentado en los congresos Equifase 2012-Chile y VI Congreso Brasileiro de Termodinámica Aplicada-Brasil en el año 2011.

### 4.3. Lixiviación de mineral de cobre

Se realizan varias pruebas de lixiviación utilizando diferentes soluciones lixiviantes a 45 °C, 7 días y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. Los sistemas estudiados, son los que se detallan a continuación:

- Sistema 1:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ ) +  $\text{Cu}^{2+}$  (5 g/L)
- Sistema 2:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ )
- Sistema 3:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH = 0.5)
- Sistema 4: HCl (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ ) +  $\text{Fe}^{3+}$  (5 g/L)
- Sistema 5: HCl (pH = 0.5) +  $\text{Fe}^{3+}$  (5 g/L)
- Sistema 6: HCl (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ ) +  $\text{Cu}^{2+}$  (5 g/L)
- Sistema 7: HCl (pH = 0.5) +  $\text{Cu}^{2+}$  (5 g/L)
- Sistema 8: HCl (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ )
- Sistema 9: HCl (pH = 0.5)
- Sistema 10:  $\text{HNO}_3$  (pH = 0.5) + NaCl (10 g/L  $\text{Cl}^-$ )
- Sistema 11:  $\text{HNO}_3$  (pH = 0.5)
- Sistema 12:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M)
- Sistema 13:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M)

Estas pruebas se eligieron, después de una extensiva lectura de la revisión de la literatura relacionada a la lixiviación de calcopirita. El tipo de ácido fue estudiado a un pH de 0.5 (excepto en pruebas con nitrato). En algunos casos se utiliza adición de cloruro (NaCl se añade en una concentración de 16 g/L o 0.27 M, lo que es igual a 10 g/L de cloruro). En algunas pruebas, se adiciona iones oxidantes como férrico (5 g/L o 0.09 M), cúprico (5 g/L o 0.08 M) y nitrato (diferentes concentraciones). El resultado del análisis de cobre en solución, determinado cada cierto tiempo, se utiliza para obtener la curva de porcentaje de cobre en función del tiempo de lixiviación, en horas. El porcentaje de cobre recuperado, se obtiene de la razón entre el cobre presente en solución, al tiempo que se obtiene la muestra, y el cobre presente en el mineral (cobre inicial).

En la Tabla 4.12, se muestra los sistemas estudiados junto con las propiedades de pH y conductividad medidas al inicio y término de la prueba de lixiviación, junto con el porcentaje final de cobre recuperado, densidad y viscosidad de la solución final.

Tabla 4.12 Propiedades de las soluciones lixiviantes iniciales y finales junto con el porcentaje de recuperación de cobre después de 7 días de lixiviación de los sistemas estudiados.

Nº	Sistema	Inicial		Final		$\rho$ / g/mL	$\eta$ / cp	Rec %Cu
		pH	$\kappa$ / mS/cm	pH	$\kappa$ / mS/cm			
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl + Cu <sup>2+</sup> + agua de mar	0.5	93.1	2.7	81.4	1.04425	0.73743	19.4
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl + Cu <sup>2+</sup> + agua pura	0.5	61.5	2.7	44.8	1.02308	0.67498	17.3
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl + agua de mar	0.5	95.0	1.6	78.7	1.03956	0.70879	23.9
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl + agua pura	0.5	65.8	1.5	39.7	1.01520	0.67045	19.6
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + agua de mar	0.5	73.0	1.3	57.4	1.02624	0.68816	28.8
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + agua pura	0.5	40.0	1.2	14.5	1.00318	0.64911	17.8
4	HCl + NaCl + Fe <sup>3+</sup> + agua de mar	0.5	97.1	0.5	95.9	1.04747	0.75590	32.5
	HCl + NaCl + Fe <sup>3+</sup> + agua pura	0.5	68.9	0.5	64.8	1.02665	0.68973	36.2
5	HCl+Fe <sup>3+</sup> + agua de mar	0.5	134.3	0.7	108.0	1.05059	0.76843	17.8
	HCl+Fe <sup>3+</sup> + agua pura	0.5	134.0	0.5	87.0	1.02184	0.69581	16.7
6	HCl + NaCl + Cu <sup>2+</sup> + agua de mar	0.5	91.7	3.0	82.7	1.04192	0.72225	16.6
	HCl + NaCl + Cu <sup>2+</sup> + agua pura	0.5	63.6	2.7	47.4	1.01955	0.68713	24.9
7	HCl+Cu <sup>2+</sup> + agua de mar	0.5	116.4	1.2	115.3	1.03828	0.72207	7.9
	HCl+Cu <sup>2+</sup> + agua pura	0.5	104.0	0.9	77.9	1.01442	0.67694	5.9
8	HCl + NaCl + agua de mar	0.5	103.4	1.4	84.5	1.03636	0.71969	25.7
	HCl + NaCl + agua pura	0.5	54.3	3.3	35.8	1.00761	0.64492	36.8
9	HCl + agua de mar	0.5	72.0	2.6	58.7	1.02252	0.69723	37.4
	HCl + agua pura	0.5	39.1	1.9	15.2	0.99829	0.61958	27.6
10	HNO <sub>3</sub> + NaCl + agua de mar	0.5	101.2	1.3	88.4	1.04277	0.71942	28.2
	HNO <sub>3</sub> + NaCl + agua pura	0.5	53.1	3.2	37.5	1.01059	0.63275	33.7
11	HNO <sub>3</sub> + agua de mar	0.5	67.5	3.9	55.8	1.02209	0.68919	16.3
	HNO <sub>3</sub> + agua pura	0.5	31.3	2.7	9.3	0.99693	0.62771	5.9
12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	-0.8	423.0	-0.03	191.0	1.17280	1.17320	99.9
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	-0.7	406.0	0.1	181.0	1.14630	1.07412	91.4
13	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + agua de mar	-0.6	323.0	0.1	155.0	1.12425	1.04595	27.9
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + agua pura	-0.4	331.0	-0.2	117.0	1.09792	0.92277	14.8

Con respecto a las propiedades medidas a la solución al finalizar la prueba de lixiviación, todos los sistemas en agua de mar presentan un mayor valor de la propiedad que el mismo sistema en agua pura, como era de esperarse.

### 4.3.1 Sistemas con ácido sulfúrico

Se estudia la lixiviación de sistemas que contienen ácido sulfúrico, cloruro de sodio y cúprico. Estas pruebas se realizaron a pH = 0.5, por 7 días, a 45 °C y con una razón sólido líquido de 100 g en 1 litro de solución. En las Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se ven las comparaciones de las curvas cinéticas de recuperación de cobre de los sistemas 1, 2 y 3, utilizando agua de mar y agua pura.

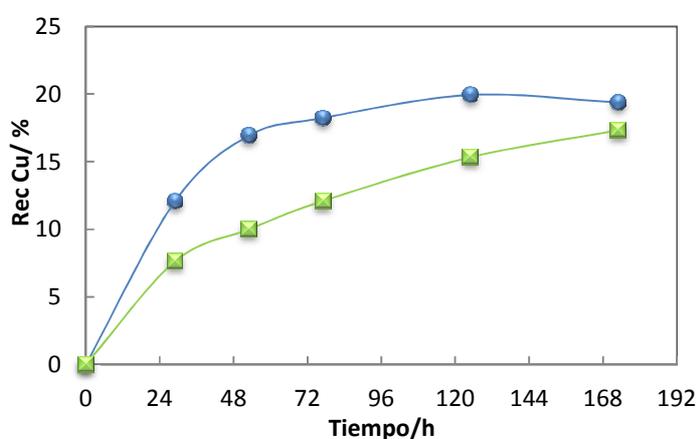


Figura 4.20 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $H_2SO_4$  (pH = 0.5) + NaCl (16 g/L) +  $Cu^{2+}$  (5 g/L) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura.

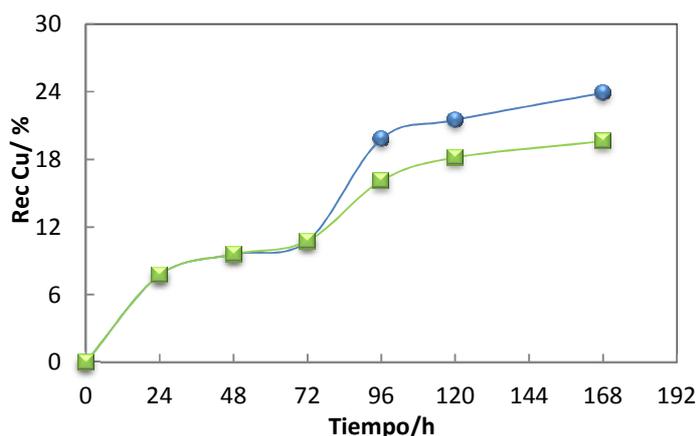


Figura 4.21 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $H_2SO_4$  (pH = 0.5) + NaCl (16 g/L) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura.

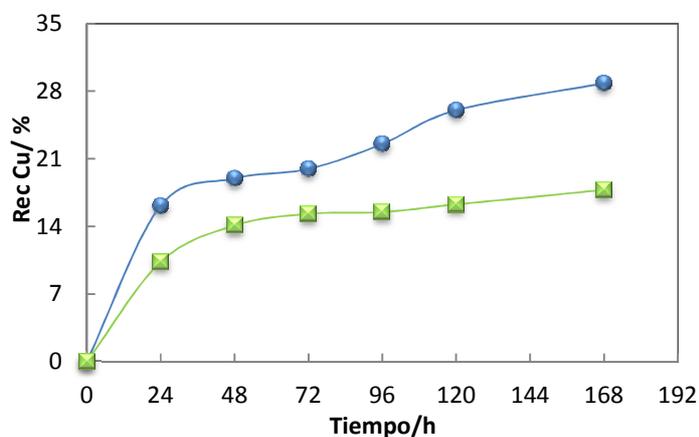


Figura 4.22 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución, para el sistema  $H_2SO_4$  ( $pH = 0.5$ ) utilizando como solvente ●, agua de mar y ■, agua pura.

La recuperación de cobre, al tiempo de lixiviación, para soluciones con agua de mar y agua pura, respectivamente, fue de un 19.4 % y 17.3 % para el sistema  $H_2SO_4 + NaCl + Cu^{2+}$ ; 23.9 % y 19.6 % para el sistema  $H_2SO_4 + NaCl$ ; y 28.8 % y 17.8 % para el sistema  $H_2SO_4$ . El agua de mar presenta un efecto positivo en los tres sistemas ya que se obtiene una mejor recuperación que con agua pura. El sistema 3 presenta la mayor diferencia. En promedio, para los tres sistemas, se mejora en un 6 % la recuperación de cobre usando agua de mar.

En la Figura 4.23 y 4.24, se puede ver una comparación de estos tres sistemas usando como solventes agua de mar y agua pura. La recuperación máxima de cobre, en el tiempo de lixiviación utilizado, se obtiene del sistema  $H_2SO_4$  a  $pH = 0.5$  en agua de mar.

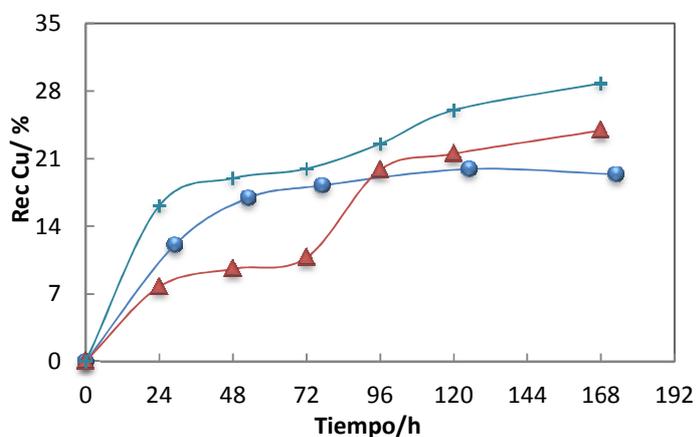


Figura 4.23 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas en agua de mar: ●,  $H_2SO_4 + NaCl + Cu^{2+} +$  agua de mar, ▲,  $H_2SO_4 + NaCl +$  agua de mar, +,  $H_2SO_4 +$  agua de mar.

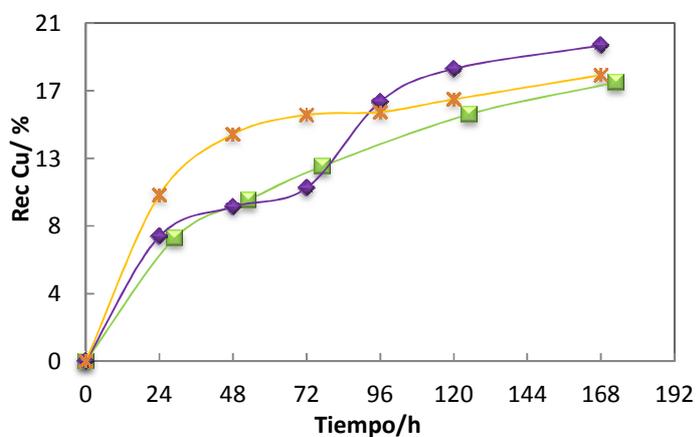


Figura 4.24 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas en agua pura: ▲,  $H_2SO_4 + NaCl + Cu^{2+} +$  agua pura, ◆,  $H_2SO_4 + NaCl +$  agua pura, ✱,  $H_2SO_4 +$  agua pura.

Según estos resultados, a las concentraciones utilizadas, el uso de agua de mar presenta un mejor resultado que el uso de agua pura, para todos los sistemas estudiados con ácido sulfúrico. Según el porcentaje de recuperación de cobre en solución, agregar más aditivos como NaCl o  $Cu^{2+}$ , en las

concentraciones estudiadas, no mejora la recuperación de cobre. La adición de ión cúprico mejora la cinética del sistema<sup>126, 128, 138</sup>. La razón de oxidación de la calcopirita por una solución de cloruro cúprico, es dependiente de la concentración de cúprico<sup>138</sup>. En este caso, como no se probaron distintas concentraciones de este ión, puede ser que 5 g/L no haya sido suficiente para reaccionar con el mineral como un oxidante fuerte, por lo que su adición no mejoró la extracción de cobre, solo fue necesario acidez. Es lo mismo que puede haber ocurrido para NaCl. Autores coinciden que la adición de NaCl mejora la extracción de cobre desde calcopirita<sup>128, 133, 140, 142</sup>. Utilizando balance de masa, se puede obtener la concentración total de cloruro en la solución inicial. El sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+}$  presenta 0.6 M  $\text{Cl}^-$  en agua de mar y 0.27 M  $\text{Cl}^-$  en agua pura; el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  presenta 0.5 M  $\text{Cl}^-$  en agua de mar y 0.17 M en agua pura; y el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presenta 0.34 M  $\text{Cl}^-$  en agua de mar y 0 M en agua pura. Al comparar los sistemas donde se añade NaCl con los que no presentan este reactivo, se ve un efecto negativo en la recuperación de cobre. Podría deberse a que la concentración de NaCl agregada es muy alta, basta con la concentración de cloruro que presenta el agua de mar natural para obtener el mejor resultado. En los sistemas con agua pura, claramente la concentración de cloruro es muy baja ( $> 0.27$  M) en comparación con lo experimentado por otros autores<sup>128, 133</sup>. Además comparando el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  con el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{agua de mar}$ , debería esperarse algún resultado similar, pero no se muestra así, debido principalmente a la concentración distinta de ión cloruro ( $[\text{Cl}^-]$  en el primer sistema que corresponde a la mitad del segundo sistema).

Es necesaria mayor variación de las concentraciones de ión cúprico y del ión cloruro para determinar mayores efectos en el sistema.

Con respecto a las propiedades medidas al inicio (conductividad) y al final (pH, conductividad, densidad y viscosidad), existe una correspondencia en sus valores. El sistema que presenta mayores valores en sus propiedades, es  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua de mar}$ , así como el que presenta menores valores es  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{agua}$ .

#### 4.3.2 Sistemas con ácido clorhídrico

Se estudia la lixiviación de sistemas que contienen ácido clorhídrico, cloruro de sodio, férrico y cúprico. Estas pruebas se realizaron a  $\text{pH} = 0.5$ , por 7 días, a  $45^\circ\text{C}$  y con una razón sólido líquido de 100 g en 1 litro de solución. En las Figuras 4.25-4.30 se pueden ver los resultados de los sistemas 4-9, utilizando agua de mar y agua pura.

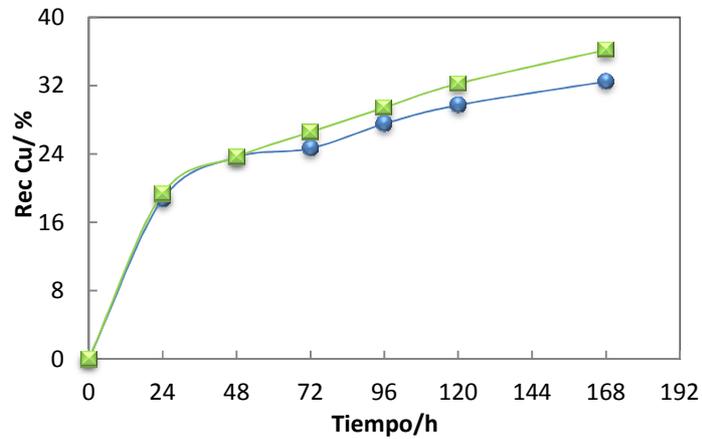


Figura 4.25 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura.

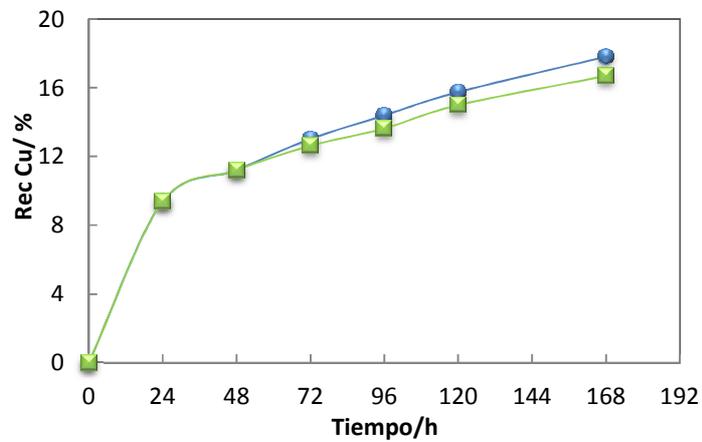


Figura 4.26 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura.

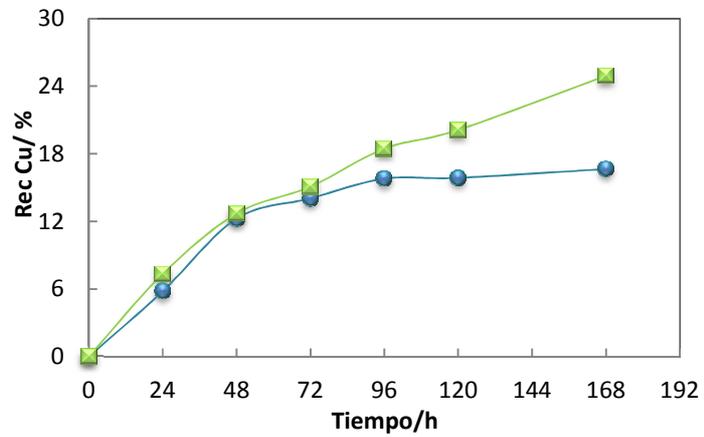


Figura 4.27 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $HCl + NaCl + Cu^{2+} +$  agua de mar, ■,  $HCl + NaCl + Cu^{2+} +$  agua pura.

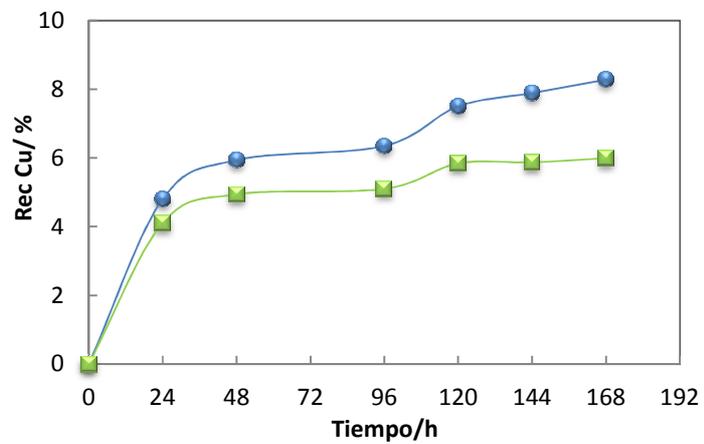


Figura 4.28 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $HCl + Cu^{2+} +$  agua de mar, ■,  $HCl + Cu^{2+} +$  agua pura.

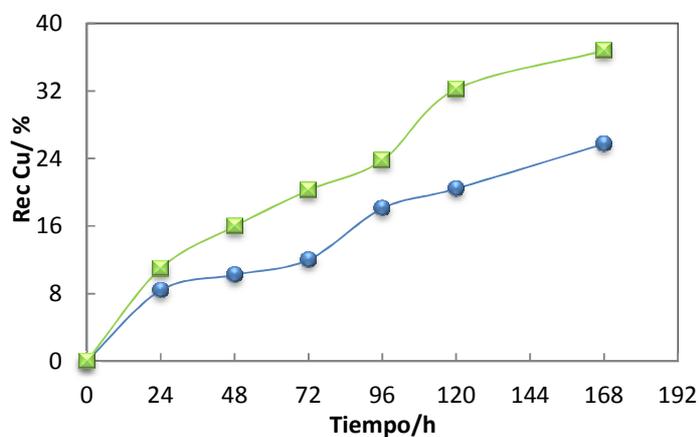


Figura 4.29 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + agua de mar, ■, HCl + NaCl + agua pura.

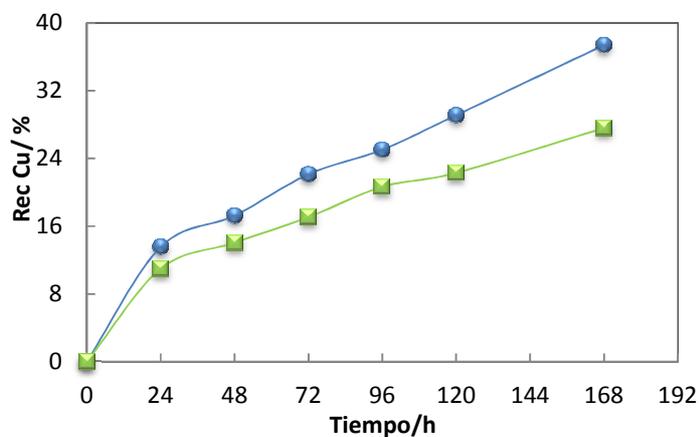


Figura 4.30 Comparación de curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura.

La recuperación de cobre, al tiempo de lixiviación utilizado, para soluciones con agua de mar y agua pura, respectivamente, fue de un 32.5 % y 36.2 % para el sistema HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$ ; 17.8 % y 16.7 % para el sistema HCl +  $\text{Fe}^{3+}$ ; 16.6 % y 24.9 % para el sistema HCl + NaCl +  $\text{Cu}^{2+}$ ; 7.9 % y

5.9 % para el sistema HCl + Cu<sup>2+</sup>; 25.7 % y 36.8 % para el sistema HCl + NaCl; y 37.4 % y 27.6 % para el sistema HCl. En estos sistemas, el efecto del agua de mar es diferente.

Para los sistemas que tienen ión férrico en el lixiviante, no se aprecia una mayor diferencia entre el uso de agua de mar y agua pura. El sistema HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup>, muestra que el agua pura presenta una mayor recuperación de cobre que el sistema con agua de mar, con un porcentaje de diferencia de 3.7 % Cu final, lo que puede estar dentro el rango de incertidumbre del análisis químico. El sistema HCl + Fe<sup>3+</sup>, muestra que el agua de mar obtiene un mejor resultado que el agua pura, con un porcentaje de diferencia de 1.1 % Cu final, lo que también puede estar dentro de la incertidumbre del análisis químico. Según estos resultados, el uso de agua de mar no tiene un efecto significativo en la recuperación de cobre en solución.

El sistema HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup>, muestra un mejor resultado utilizando agua pura como solvente, con un porcentaje de diferencia entre ambos (agua de mar y agua pura) de un 8.3 % Cu final. Esto podría indicar que la presencia de NaCl o cloruro, es importante en el sistema, pero una gran concentración de éste, no presenta una mejor recuperación. Lo contrario se aprecia en el sistema HCl + Cu<sup>2+</sup>, donde el mejor resultado se aprecia en el sistema con agua de mar, con un porcentaje de diferencia entre ambos sistemas de un 2.0 % Cu final, valor pequeño de diferencia.

El sistema HCl + NaCl, presenta un buen resultado al usar como solvente agua pura, con un porcentaje de diferencia entre ambos sistemas de 11.0 % Cu final.

El sistema HCl, presenta un mejor resultado utilizando agua de mar como solvente, con un porcentaje de diferencia entre ambos sistemas de 9.8 % Cu final.

Con respecto a la conductividad de la solución inicial, el sistema que presenta el mayor valor es HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, parecido al valor del mismo sistema en agua pura; y el que presenta menor valor es HCl + agua pura. Los sistemas que presentan mayor valor en la solución final para las propiedades medidas son: pH, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, conductividad, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, densidad y viscosidad, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar; y menor valor: pH, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar y el mismo sistema en agua pura, conductividad, densidad y viscosidad, HCl + agua pura. No se aprecia una correspondencia entre las propiedades y la recuperación de cobre desde el mineral.

En la Figura 4.31, se puede ver una comparación de los sistemas HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> y HCl + Fe<sup>3+</sup> con agua de mar y agua pura.

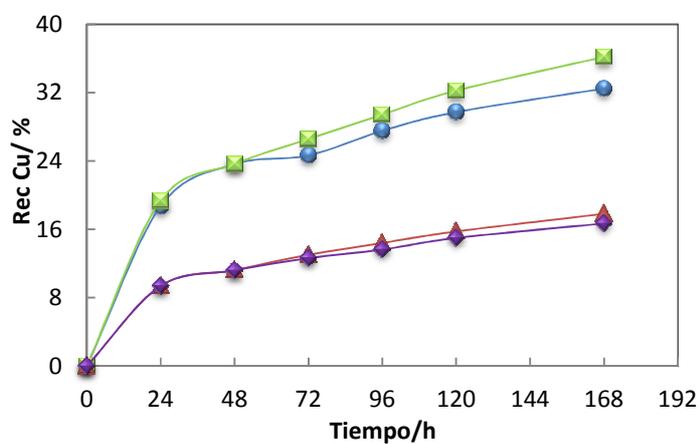


Figura 4.31 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ▲, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura.

No se aprecia una gran diferencia entre el uso de agua de mar y agua pura, pero si, se obtiene una mejor recuperación de cobre en solución, en el tiempo de lixiviación, al utilizar el sistema HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup>. Al agregar NaCl al sistema HCl + Fe<sup>3+</sup>, la recuperación de cobre aumenta en un 17.1 % Cu promedio.

En la Figura 4.32, se puede ver una comparación de los sistemas HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> y HCl + Cu<sup>2+</sup> con agua de mar y agua pura.

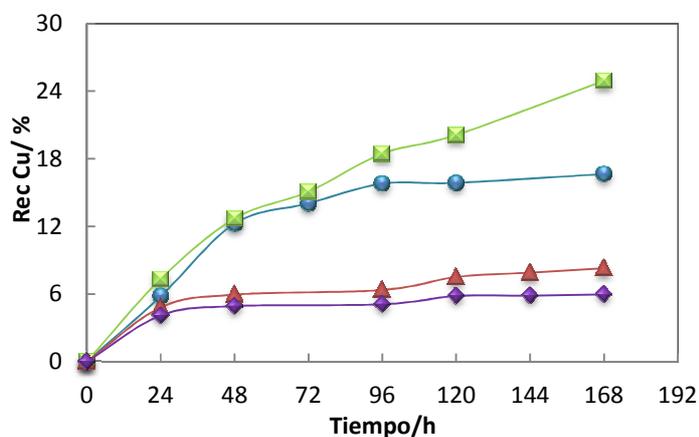


Figura 4.32 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura.

No se aprecia una gran diferencia entre el uso de agua de mar y agua pura en el sistema HCl + Cu<sup>2+</sup>, pero sí en el sistema HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup>. Al agregar NaCl al sistema HCl + Cu<sup>2+</sup>, se obtiene una mejor recuperación de cobre en solución, en el tiempo de lixiviación, aumentando en un 8.8 % Cu promedio para el sistema con agua de mar, y un 19.0 % Cu final para el sistema con agua pura.

En la Figura 4.33, se puede ver una comparación de los sistemas HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> y HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> con agua de mar y agua pura.

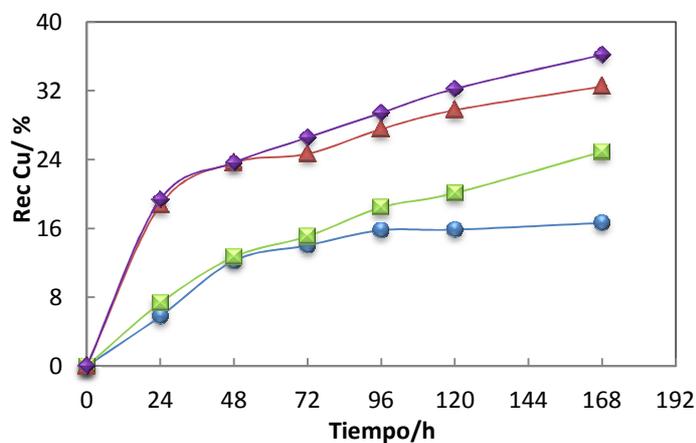


Figura 4.33 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura.

Al comparar estos sistemas, claramente se obtiene un mejor resultado de recuperación de cobre en solución al añadir al sistema HCl + NaCl el ión férrico, mejorando la recuperación en un 15.9 % Cu final para el sistema con agua de mar, y un 11.3 % Cu final para el sistema con agua pura. En los sistemas estudiados y en el tiempo de lixiviación de este estudio, el ión cúprico no presenta buenos resultados. Esto podría explicarse ya que el ión férrico es más fácilmente reducido a ferroso que el ión cúprico a cuproso, según los potenciales estándar de cada una de las cuplas.

En la Figura 4.34, se puede ver una comparación de los sistemas HCl + Cu<sup>2+</sup> y HCl + Fe<sup>3+</sup>, en agua de mar y agua pura.

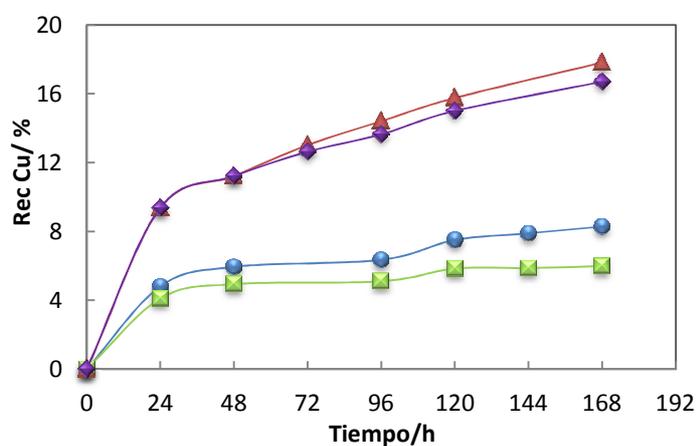


Figura 4.34 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ◆, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura.

Al comparar estos sistemas, claramente se obtiene un mejor resultado de recuperación de cobre en solución al añadir al sistema HCl el ión férrico, mejorando la recuperación en un 9.9 % Cu final para el sistema con agua de mar, y un 10.8 % Cu final para el sistema con agua pura. Se mantiene el resultado presentado en la Figura 4.33, donde el ión férrico es mejor oxidante que el ión cúprico a las condiciones estudiadas.

En la Figura 4.35, se puede ver una comparación de los sistemas HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> y HCl + NaCl, en agua de mar y agua pura.

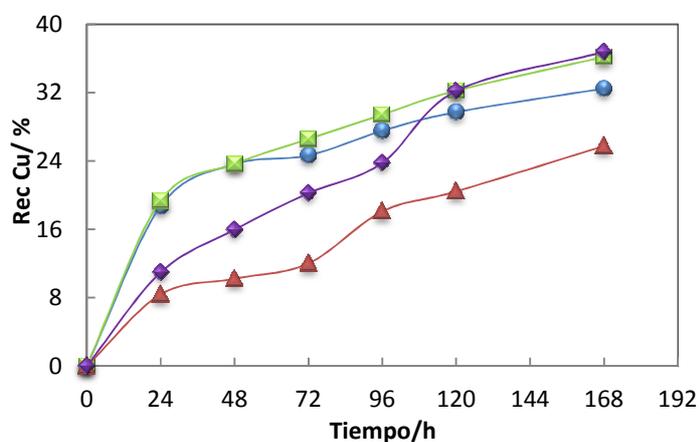


Figura 4.35 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura.

En esta figura se aprecia que el agua de mar en el sistema HCl + NaCl presenta el peor resultado. Se aprecia un resultado similar en los último puntos de análisis, donde el sistema HCl + NaCl + agua pura se aproxima a los resultados obtenidos en el sistema HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura. Esto podría indicar que si aumentamos el tiempo de lixiviación, basta con HCl + NaCl + agua pura, para obtener mejores resultados. El agua de mar, en estos sistemas, no presenta buenos resultados.

En la Figura 4.36, se muestra una comparación entre los sistemas HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> y HCl + NaCl, para agua de mar y agua pura.

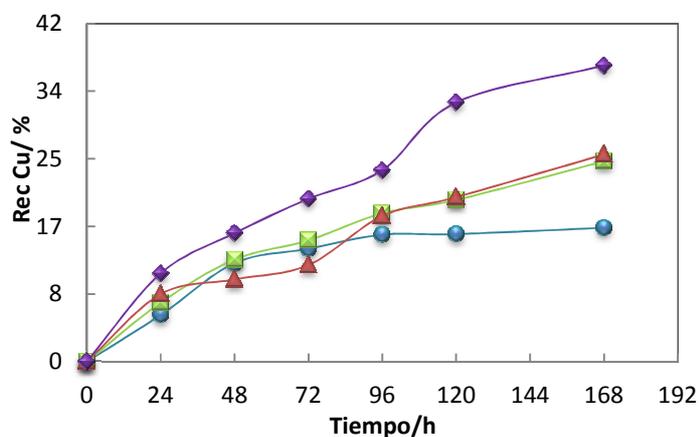


Figura 4.36 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura.

El mejor resultado se obtiene usando el sistema HCl + NaCl + agua pura. Al agregar iones cúpricos al sistema, la cinética se vuelve más lenta. Se obtienen resultados similares, al utilizar el sistema HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura y HCl + NaCl + agua de mar. El ión cúprico y la alta concentración de cloruro, disminuyen la recuperación de cobre desde el sólido. Se obtiene un mejor resultado trabajando con el sistema HCl + NaCl + agua de mar que con el sistema HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar. El ión cúprico interfiere en la recuperación de cobre desde el mineral. Además se aprecia que una mayor concentración de cloruro (> 10 g/L en solución) es perjudicial para el sistema, lo que se demuestra en los sistemas HCl + NaCl + agua de mar y HCl + NaCl + agua pura.

En la Figura 4.37, se muestra una comparación entre los sistemas HCl + NaCl y HCl, para agua de mar y agua pura.

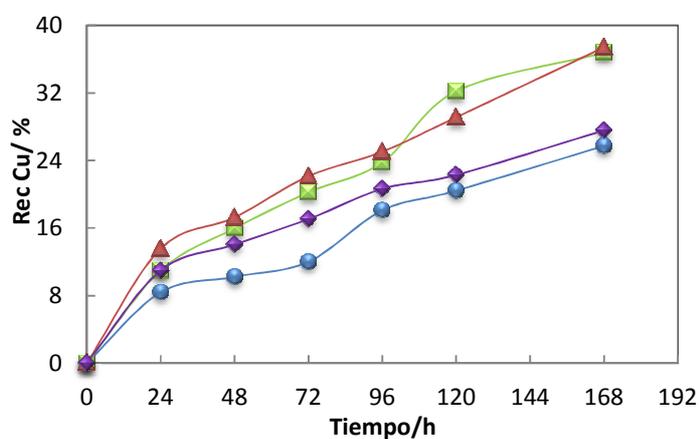


Figura 4.37 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + agua de mar, ■, HCl + NaCl + agua pura, ▲, HCl + agua de mar, ◆, HCl + agua pura.

El mejor resultado lo presentan los sistemas HCl + NaCl + agua pura y HCl + agua de mar, lo que concuerda debido al aporte del cloruro presente en el agua de mar. El peor resultado lo presenta el sistema HCl + NaCl + agua de mar, donde se confirma que una alta concentración de cloruro, tiene un efecto negativo en la recuperación de cobre. Al elegir el mejor sistema, se propone HCl + agua de mar, ya que sería más barato que HCl + NaCl + agua pura.

En la Figura 4.38, se muestra una comparación entre los sistemas HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup>; HCl + NaCl; HCl + Fe<sup>3+</sup> y HCl, para agua de mar y agua pura.

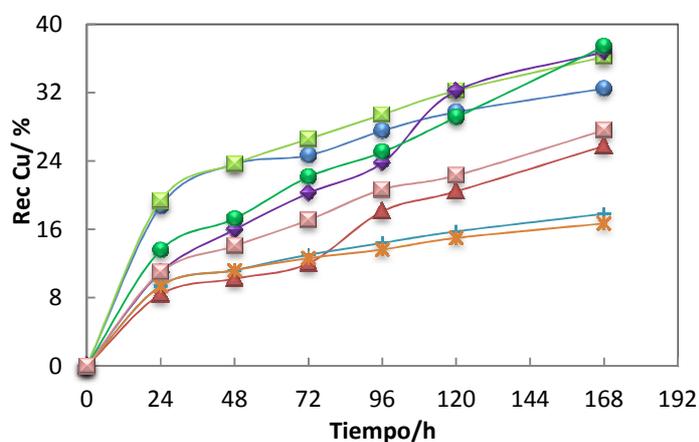


Figura 4.38 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ◆, HCl + NaCl + agua pura, ⊕, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar, \*, HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura, ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura.

Al comparar todos estos sistemas, se aprecia un resultado positivo similar en HCl + agua de mar, HCl + NaCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura y HCl + NaCl + agua pura. Claramente, para obtener el mismo resultado, se debería elegir el sistema HCl + agua de mar debido a que no es necesario la adición de otros reactivos. Se aprecia una tendencia similar, en los sistemas HCl + agua pura y HCl + NaCl + agua de mar. Los sistemas que presentan el peor resultado, son HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua de mar y HCl + Fe<sup>3+</sup> + agua pura. Si se añade iones férricos al sistema HCl + agua de mar o HCl + agua pura, la cinética del sistema se vuelve más lenta.

En la Figura 4.39, se muestra una comparación entre los sistemas HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup>; HCl + NaCl; HCl + Cu<sup>2+</sup> y HCl, para agua de mar y agua pura.

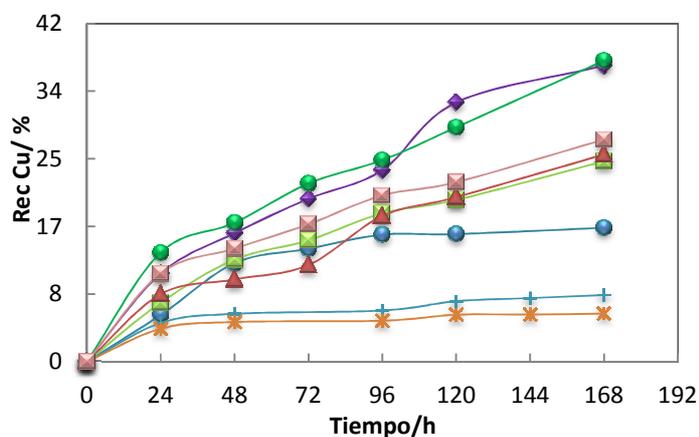


Figura 4.39 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, ■, HCl + NaCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ▲, HCl + NaCl + agua de mar, ▼, HCl + NaCl + agua pura, +, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar, \*, HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura, ●, HCl + agua de mar, ■, HCl + agua pura.

Al comparar todos estos sistemas, se aprecia un resultado positivo similar en HCl + NaCl + agua pura y HCl + agua de mar. Claramente, para obtener el mismo resultado, se debería elegir este último sistema, debido a que no es necesaria la adición de otros reactivos. Los sistemas que presentan el peor resultado, son HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua de mar y HCl + Cu<sup>2+</sup> + agua pura. Si se añaden iones cúpricos al sistema HCl + agua de mar o HCl + agua pura, la cinética del sistema se vuelve más lenta.

#### 4.3.3 Sistemas con ácido nítrico

Se estudia la lixiviación de sistemas que contienen ácido nítrico y cloruro de sodio. Estas pruebas se realizaron a pH = 0.5, por 7 días, a 45 °C y con una razón sólido líquido de 100 g en 1 litro de solución. En las Figuras 4.40 y 4.41 se pueden ver los resultados de los sistemas 10 y 11, utilizando agua de mar y agua pura.

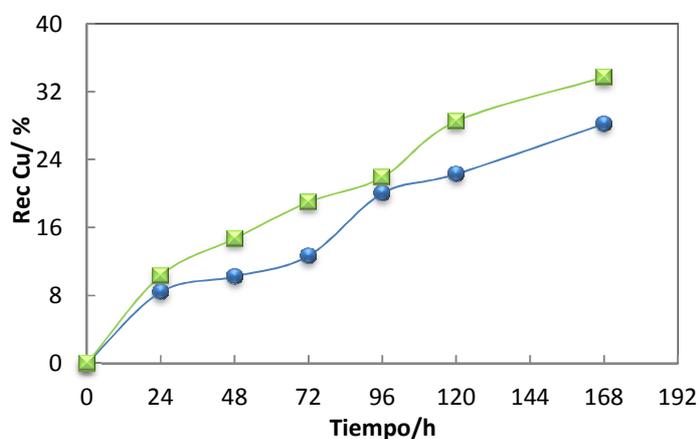


Figura 4.40 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , ■,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$ .

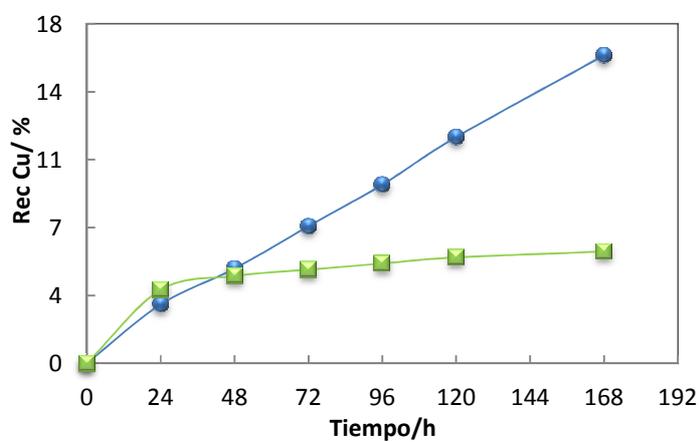


Figura 4.41 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $\text{HNO}_3 + \text{agua de mar}$ , ■,  $\text{HNO}_3 + \text{agua pura}$

La recuperación de cobre, al tiempo de lixiviación, para soluciones con agua de mar y agua pura, respectivamente, fue de un 28.2 % y 33.7 % para el sistema  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$ ; y un 16.3 % y 5.9 % para el sistema  $\text{HNO}_3$ .

En la Figura 4.42, se muestra una comparación entre los sistemas  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$  y  $\text{HNO}_3$  para agua de mar y agua pura.

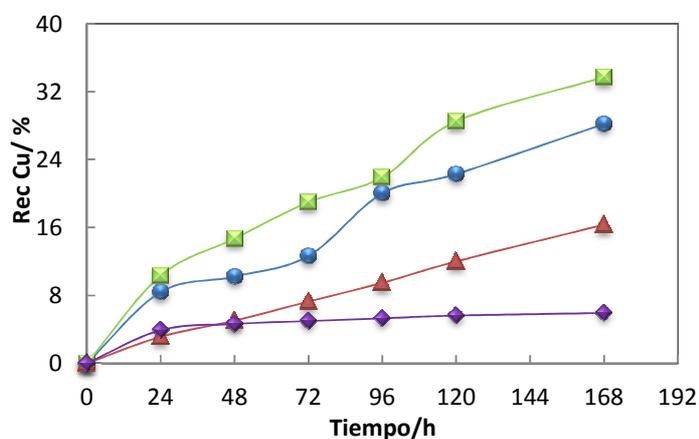


Figura 4.42 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , ■,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$ , ▲,  $\text{HNO}_3 + \text{agua de mar}$ , ◆,  $\text{HNO}_3 + \text{agua pura}$ .

En la Figura 4.40, se aprecia que se obtiene un mejor resultado al trabajar con  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  que el mismo sistema en agua de mar, con un porcentaje de cobre final de diferencia de 5.5 %. Para el caso de trabajar sólo con ácido nítrico (Figura 4.41), la diferencia es mucho mayor, obteniendo un mejor resultado al utilizar agua de mar en vez de agua pura, con un porcentaje de cobre final de diferencia de 10.4 %.

Utilizando balance de masa, se puede obtener la concentración total de cloruro en la solución inicial. El sistema  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$  presenta 0.5 M  $\text{Cl}^-$  en agua de mar y 0.17 M  $\text{Cl}^-$  en agua pura; el sistema  $\text{HNO}_3 + \text{agua de mar}$  presenta 0.34 M  $\text{Cl}^-$  en agua de mar y 0 M en agua pura.

De la Figura 4.42, se ve que al agregar NaCl al sistema  $\text{HNO}_3 + \text{agua pura}$ , se mejora el porcentaje de recuperación de cobre en solución en un 27.2 %. Al agregar NaCl al sistema  $\text{HCl} + \text{agua de mar}$ , se mejora el porcentaje de recuperación de cobre en solución en un 11.9 %. Comparando el sistema  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  y  $\text{HNO}_3 + \text{agua de mar}$ , se aprecia que el porcentaje de recuperación de cobre es inversamente proporcional a la concentración de cloruro inicial.

Con respecto a la conductividad de la solución inicial, el sistema que presenta el mayor valor es  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$  y el que presenta menor valor es  $\text{HNO}_3 + \text{agua pura}$ . Los sistemas que presentan mayor valor en la solución final para las propiedades medidas son: pH,  $\text{HNO}_3 + \text{agua de mar}$ , conductividad, densidad y viscosidad,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$  y menor valor: pH,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , conductividad, densidad y viscosidad,  $\text{HNO}_3 + \text{agua pura}$ .

#### 4.3.4 Comparación entre sistemas

##### 4.3.4.1 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

En la Figura 4.43, se comparan las curvas de recuperación de cobre en solución de los sistemas  $H_2SO_4$  a pH = 0.5 y concentración 0.32 M; y  $H_2SO_4$  a pH negativo y concentración 1 M, en agua de mar y agua pura, a 45 °C, 7 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g en 1 L de solución.

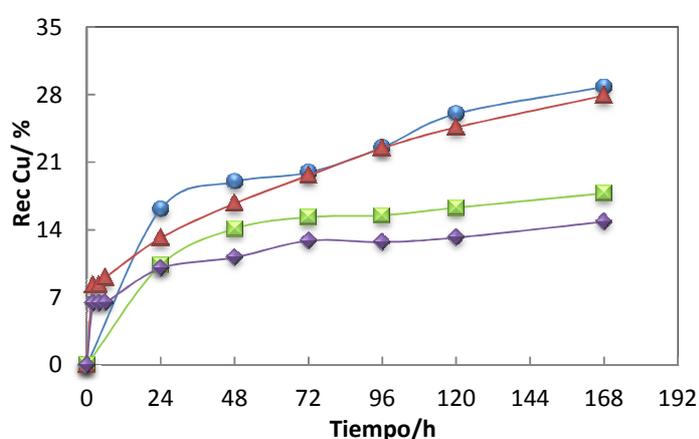


Figura 4.43 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el sistema. ●,  $H_2SO_4$  (0.32 M) + agua de mar, ■,  $H_2SO_4$  (0.32 M) + agua pura, ▲,  $H_2SO_4$  (1 M) + agua de mar, ◆,  $H_2SO_4$  (1 M) + agua pura.

En la Figura 4.43, se aprecia que la concentración de ácido sulfúrico no es una variable muy determinante para obtener una buena recuperación. Al trabajar con  $H_2SO_4$  a una concentración de 0.32 M con agua de mar, se logra resultados similares que al trabajar con  $H_2SO_4$  a una concentración de 1 M con agua de mar. Esto indica que una concentración mayor a 0.32 M no es necesaria para obtener mejores resultados. El efecto contrario, o sea disminuir la concentración de ácido en el sistema, no fue estudiado. Con respecto a los sistemas con agua pura, al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, se obtiene un efecto negativo en la recuperación de cobre en solución. Para el sistema  $H_2SO_4$  (0.32 M), al trabajar con agua de mar como solvente, se aumenta el porcentaje de recuperación de cobre en solución a un 11.0 % Cu final. Para el sistema  $H_2SO_4$  (1 M), al trabajar con agua de mar como solvente, se aumenta el porcentaje de recuperación de cobre en solución a un 13.1 % Cu final. En estos sistemas, el agua de mar presenta un efecto positivo.

Los valores de las propiedades medidas del sistema con ácido concentrado, son mayores que el sistema a pH de 0.5.

#### 4.3.4.2 Efecto del tipo de ácido

En la Figura 4.44, se comparan las curvas de recuperación de cobre en solución de los sistemas  $H_2SO_4$ , HCl y  $HNO_3$ , en agua de mar y agua pura, a pH = 0.5, a 45 °C, 7 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g en 1 L de solución.

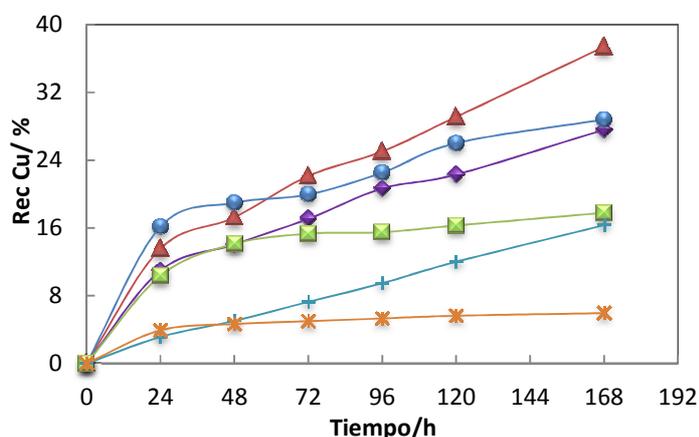


Figura 4.44 Efecto del tipo de ácido en el sistema, a pH = 0.5: ●,  $H_2SO_4$  + agua de mar, ■,  $H_2SO_4$  + agua pura, ▲, HCl + agua de mar, ◆, HCl + agua pura, +,  $HNO_3$  + agua de mar, \*,  $HNO_3$  + agua pura.

Se aprecia que el mejor resultado se obtiene usando HCl + agua de mar, seguido por  $H_2SO_4$  + agua de mar y HCl + agua pura. Al comparar estos tres ácidos, el utilizar  $HNO_3$ , no presenta buenos resultados en los rangos estudiados. Para los sistemas con agua de mar, al utilizar HCl, se mejora un 8.9 % Cu final que utilizando  $H_2SO_4$  y un 21.1 % Cu final que utilizando  $HNO_3$ . Para los sistemas con agua pura, al utilizar HCl, se mejora un 9.8 % Cu final que utilizando  $H_2SO_4$  y un 21.7 % Cu final que utilizando  $HNO_3$ .

La Figura 4.44 muestra que el HCl es el ácido más eficiente que los otros utilizados. Esto se puede deber a la actividad del ión cloruro, el cual incrementa la actividad del ión hidrógeno<sup>105</sup>. Además el ión cloruro aportado por HCl parece afectar la velocidad de reacción del sistema, ya que claramente HCl + agua de mar presenta el mejor resultado de recuperación de cobre.

#### 4.3.4.3 Efecto del tipo de ácido en un sistema con cloruro de sodio

En la Figura 4.45, se comparan las curvas de recuperación de cobre en solución de los sistemas  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ ,  $\text{HCl} + \text{NaCl}$  y  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl}$ , en agua de mar y agua pura, a  $\text{pH} = 0.5$ ,  $[\text{NaCl}] = 16 \text{ g/L}$ , a  $45^\circ\text{C}$ , 7 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g en 1 L de solución.

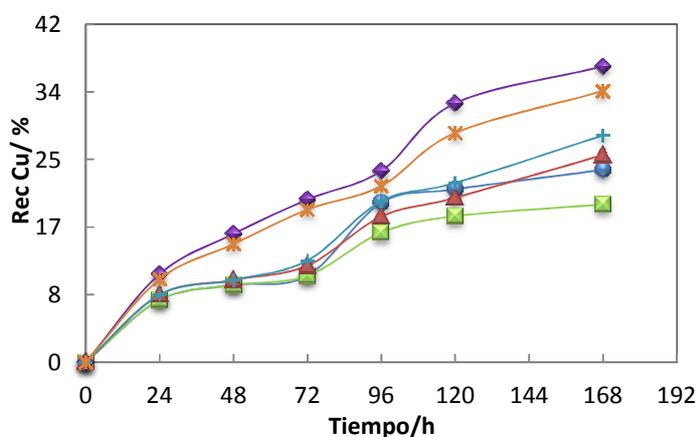


Figura 4.45 Efecto del tipo de ácido en un sistema con  $\text{NaCl}$ . ●,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , ■,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$ , ▲,  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , ◆,  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{agua pura}$ , +,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua de mar}$ , \*,  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$ .

El mejor sistema se obtiene utilizando  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  (36.8 % Cu final) seguido por  $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  (33.7 % Cu final). Aquí también se aprecia que la mezcla agua de mar y  $\text{NaCl}$  produce una lenta cinética. El peor resultado es el obtenido por el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{agua pura}$  con un 19.6 % Cu final. El ácido nítrico presenta mejores resultados acompañado del cloruro de sodio que en ausencia de éste.

#### 4.3.4.4 Efecto del tipo de ácido en un sistema con cloruro de sodio y cúprico

En la Figura 4.46, se comparan las curvas de recuperación de cobre en solución de los sistemas  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+}$  y  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+}$ , en agua de mar y agua pura, a  $\text{pH} = 0.5$ ,  $[\text{NaCl}] = 16 \text{ g/L}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ g/L}$ , a  $45^\circ\text{C}$ , 7 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g en 1 L de solución.

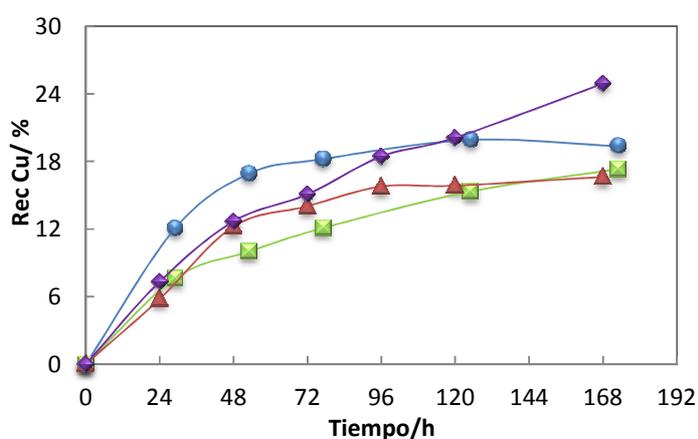


Figura 4.46 Efecto del tipo de ácido en un sistema con NaCl y  $\text{Cu}^{2+}$ : ●,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua de mar}$ , ■,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua pura}$ , ▲,  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua de mar}$ , ◆,  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua pura}$ .

El mejor resultado se obtiene con el sistema  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua pura}$  (25 % Cu final), seguido por el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua de mar}$  (19.4 % Cu final). Un resultado similar presentan las curvas cinéticas del sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua pura}$  y  $\text{HCl} + \text{NaCl} + \text{Cu}^{2+} + \text{agua de mar}$ .

#### 4.3.5 Sistemas con nitrato

Sokić et al.<sup>154</sup> realizan un análisis termodinámico de las reacciones que podrían ocurrir en un sistema como este y dentro de los resultados obtenidos, se obtienen muy buenas recuperaciones de cobre en solución desde calcopirita. Por este motivo, se estudia la lixiviación de sistemas que contienen ácido sulfúrico y nitrato de sodio, pero a condiciones distintas a lo estudiado por estos autores. Estas pruebas se realizaron con una concentración 1 M de ácidos sulfúrico y 1 M de nitrato de sodio, en agua de mar y agua pura, por 7 días, a 45 °C, con una razón sólido líquido de 100 g en 1 L de solución. En las Figuras 4.47 y 4.48 se pueden ver las curvas de recuperación de cobre en solución de los sistemas 12 y 13.

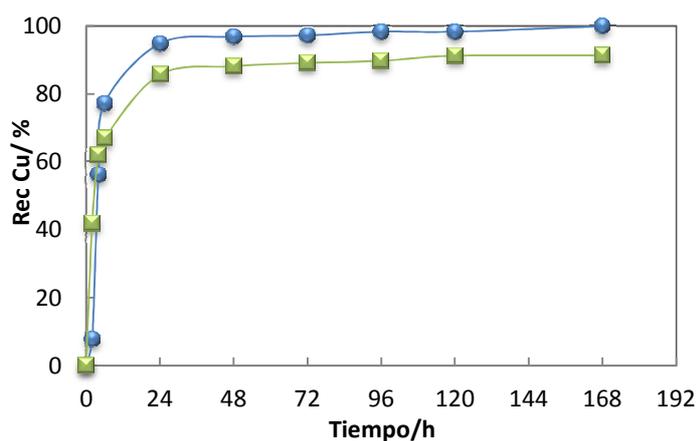


Figura 4.47 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) + agua de mar, ■,  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) + agua pura.

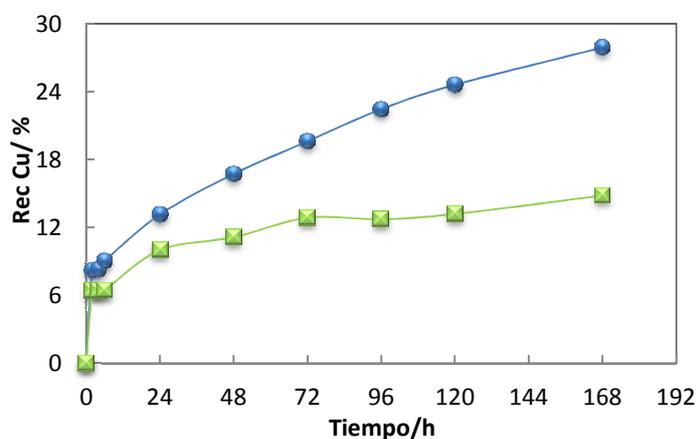


Figura 4.48 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + agua de mar, ■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) + agua pura.

Para el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub>, la recuperación de cobre, al tiempo de lixiviación, para soluciones con agua de mar y agua pura, respectivamente, fue de un 99.9 % y 91.4 %, y para el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, fue de un 27.9 % y 14.8 %. El agua de mar presenta un efecto positivo en ambos sistemas ya que se obtiene una mayor recuperación que utilizando agua pura como solvente (8.5 % más, para el sistema 12 y un 13.1 % más, para el sistema 13).

Con respecto a la conductividad de la solución inicial, el sistema que presenta el mayor valor es H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + agua de mar, y el que presenta menor valor es H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + agua de mar. Los sistemas que presentan mayor valor en la solución final para las propiedades medidas son: pH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + agua de mar, conductividad, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + agua de mar, densidad, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + agua de mar y viscosidad, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + agua pura; y menor valor: pH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaNO<sub>3</sub> + agua de mar y conductividad, densidad y viscosidad, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + agua pura.

En la Figura 4.49, se puede ver una comparación de estos dos sistemas.

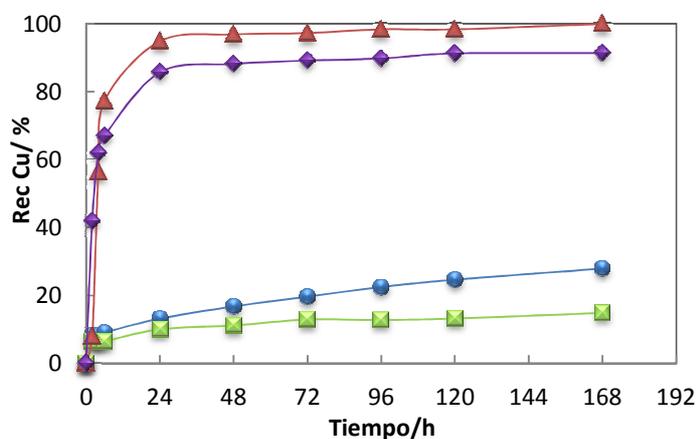


Figura 4.49 Comparación de las curvas de recuperación de cobre en solución para los sistemas: ●,  $H_2SO_4$  (1 M) + agua de mar, ■,  $H_2SO_4$  (1 M) + agua pura, ▲,  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) + agua de mar, ◆,  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) + agua pura.

Se aprecia que el mejor sistema es el que tiene  $H_2SO_4$  +  $NaNO_3$  + agua de mar. Al agregar  $NaNO_3$  al sistema de  $H_2SO_4$  concentrado, se mejora la recuperación de cobre en un 72 % Cu final, para el sistema con agua de mar, y un 76.6 % Cu final, para el sistema con agua pura.

Utilizando el tiempo de lixiviación de 7 días, el sistema  $H_2SO_4$  +  $NaNO_3$  ha presentado los valores más altos de recuperación de cobre desde calcopirita, de todos los sistemas estudiados. Por lo tanto se decide seguir estudiando este sistema.

Los sistemas estudiados, son los que se detallan a continuación:

- Sistema 14:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 45 °C, 3 días.
- Sistema 15:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 40 °C, 3 días.
- Sistema 16:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 35 °C, 3 días.
- Sistema 17:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 30 °C, 3 días.
- Sistema 18:  $H_2SO_4$  (0.5 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 45 °C, 3 días.
- Sistema 19:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (0.5 M) a 45 °C, 3 días.
- Sistema 20:  $H_2SO_4$  (0.25 M) +  $NaNO_3$  (1 M) a 45 °C, 3 días.
- Sistema 21:  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (0.25 M) a 45 °C, 3 días.
- Sistema 22:  $H_2SO_4$  (0.5 M) +  $NaNO_3$  (0.5 M) a 45 °C, 5 días.

- Sistema 23: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 M) + KNO<sub>3</sub> (0.5 M) a 45 °C, 5 días.
- Sistema 24: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) a 45 °C, 5 días.
- Sistema 25: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) + NaNO<sub>3</sub> (1 M) a 45 °C, 5 días, solución sintética con NaCl.

En la Tabla 4.13, se muestra los sistemas estudiados junto con las propiedades medidas al inicio y término de la prueba de lixiviación, junto con el porcentaje final de cobre recuperado.

*Tabla 4.13 Propiedades de las soluciones lixiviantes iniciales y finales junto con el porcentaje de recuperación de cobre de los sistemas estudiados con nitrato.*

Nº	Sistema	T/ °C	Inicial				Final			
			pH	κ/ mS/cm	pH	κ/ mS/cm	ρ/ g/ml	η/ cp	Rec %Cu	
14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	45	-1.2	468.0	-0.2	266.4	1.18137	1.16432	78.8	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	45	-0.9	434.0	-0.1	264.4	1.15336	1.06311	60.3	
15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	40	-0.7	334.0	-0.3	201.8	1.14958	1.11966	65.3	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	40	-0.6	334.0	-0.2	226.0	1.12943	0.99171	45.6	
16	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	35	-0.6	352.0	-0.2	235.0	1.15375	1.22159	62.4	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	35	-0.5	343.0	-0.2	237.3	1.12854	1.07443	36.2	
17	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	30	-0.5	405.0	-0.4	291.0	1.15376	1.32852	57.1	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	30	-0.5	412.0	-0.3	308.0	1.13082	1.19068	35.9	
18	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	45	-0.3	321.0	-0.1	193.7	1.12373	0.91862	66.5	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	45	-0.2	306.0	-0.1	174.1	1.10035	0.83349	51.4	
19	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 0.5M + agua de mar	45	-0.9	463.0	-0.5	268.8	1.13049	1.00398	77.3	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 0.5M + agua pura	45	-0.8	459.0	-0.4	269.0	1.10629	0.91929	47.4	
20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	45	-0.3	237.0	0.6	157.5	1.09912	0.83667	54.6	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	45	-0.3	205.0	0.6	117.9	1.07604	0.78347	42.1	
21	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 0.25M + agua de mar	45	-0.9	465.0	-0.3	252.2	1.11413	0.96771	68.6	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 0.25M + agua pura	45	-0.7	453.0	-0.2	245.3	1.08903	0.86674	43.1	
22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + NaNO <sub>3</sub> 0.5M + agua de mar	45	-0.5	297.5	-0.04	181.4	1.10864	0.88382	16.0	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + NaNO <sub>3</sub> 0.5M + agua pura	45	-0.3	272.1	0.2	123.3	1.07307	0.80621	50.8	
23	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + KNO <sub>3</sub> 0.5M + agua de mar	45	-0.5	309.0	-0.2	195.7	1.10880	0.85288	16.0	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M + KNO <sub>3</sub> 0.5M + agua pura	45	-0.3	278.0	-0.1	139.7	1.07736	0.76577	49.1	
24	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua de mar	45	-1.2	468.0	-0.6	258.0	1.15638	1.03233	79.3	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + agua pura	45	-0.9	434.0	-0.6	256.6	1.13482	0.98470	62.2	
25	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M + NaNO <sub>3</sub> 1M + solución sintética	45	-1.0	471.0	-0.5	251.3	1.15202	1.02784	75.7	

#### 4.3.5.1 Efecto de la temperatura

Se estudia el sistema  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en agua de mar y agua pura a diferentes temperaturas, desde 30 a 45 °C con un intervalo de 5 °C. A 25 °C, se realizó una prueba preliminar, obteniéndose muy baja recuperación de cobre por lo que el resultado no se incluye en esta tesis. De la Figura 4.47, se determina que un tiempo de 72 horas (3 días), será suficiente para las siguientes pruebas. La razón sólido líquido sigue siendo 100 g en 1 L de solución.

En la Figura 4.50, se ven las curvas de recuperación de cobre en función del tiempo, a distintas temperaturas para el sistema estudiado.

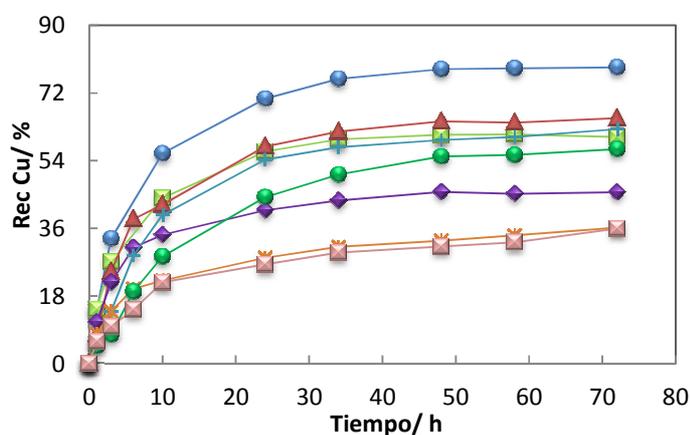


Figura 4.50 Efecto de la temperatura para el sistema  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M). ●, 45 °C, agua de mar, ■, 45 °C, agua pura, ▲, 40 °C, agua de mar, ◆, 40 °C, agua pura, +, 35 °C, agua de mar, \*, 35 °C, agua pura, ●, 30 °C, agua de mar, ■, 30 °C, agua pura.

Se confirma el resultado obtenido por Sokić et al.<sup>154</sup> donde la temperatura tiene una fuerte influencia en la lixiviación. El mejor resultado se aprecia a 45 °C para el sistema  $H_2SO_4$  +  $NaNO_3$  + agua de mar. Resultados similares se pueden distinguir a 40 °C con agua de mar, 45 °C con agua pura, y 35 °C con agua de mar. Los peores resultados se obtienen utilizando el sistema a 35 °C en agua pura y 30 °C en agua pura (resultados muy parecidos). Si comparamos el solvente a una misma temperatura, el agua de mar presenta para todos los casos, un significativo efecto en el sistema. Debido a estos resultados, se concluye seguir realizando las pruebas de lixiviación a 45 °C.

A 45 °C y utilizando agua de mar como solvente, se aumenta en un 18.5 % Cu final que utilizando agua pura, a 40 °C, se aumenta en un 19.7 % Cu final, a 35 °C, se aumenta en un 26.2 % Cu final y a 30 °C, se aumenta en un 21.1 % Cu final.

Para el sistema con agua de mar, el aumentar la temperatura desde 30 a 45 °C, aumenta la recuperación de cobre en solución en un 21.8 %, y para el sistema en agua pura, el aumento es de un 24.4 %.

Con respecto a las propiedades medidas, éstas son mostradas en las Figuras 4.51-4.54. Para todas las pruebas realizadas, el pH y la conductividad fueron medidos al inicio y finalización de la prueba. Densidad y viscosidad fueron medidos solamente al final.

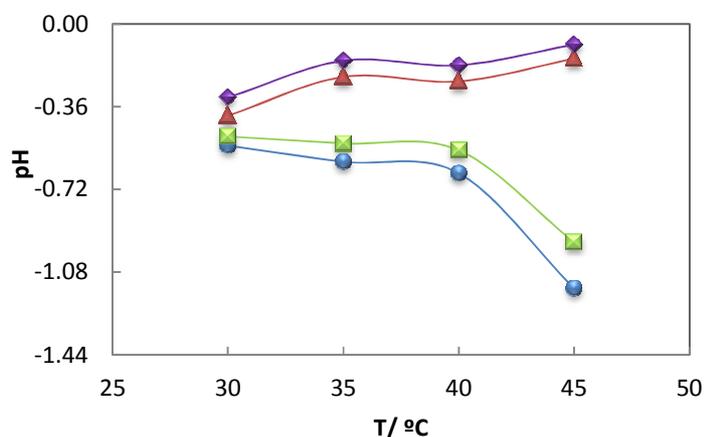


Figura 4.51 pH en función de la temperatura (°C) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en:  
●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

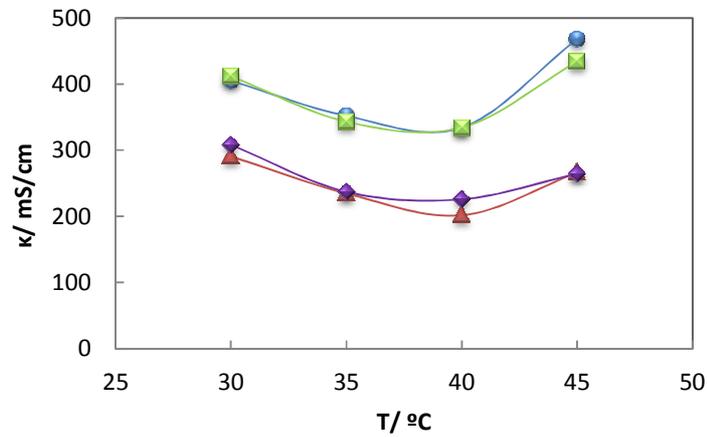


Figura 4.52 Conductividad (mS/cm) en función de la temperatura (°C) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

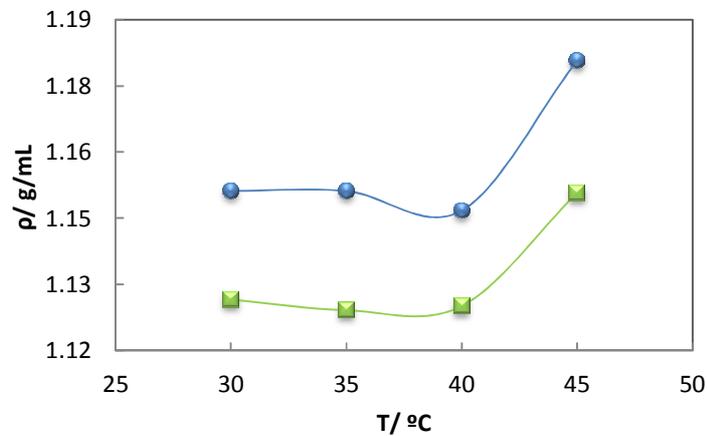


Figura 4.53 Densidad (g/mL) en función de la temperatura (°C) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final; ■, agua pura, final.

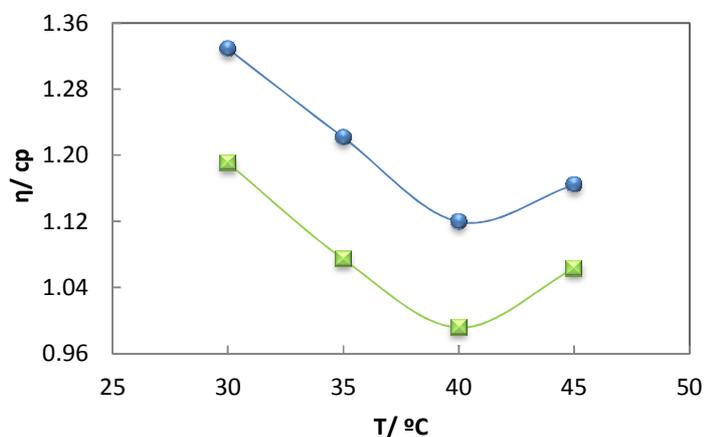


Figura 4.54 Viscosidad (cp) en función de la temperatura (°C) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final; ■, agua pura, final.

De la Figura 4.51, se aprecia que existe una correspondencia entre los datos del sistema agua de mar y agua pura para las soluciones iniciales y finales (líneas paralelas). El pH del sistema en agua pura tiende a ser levemente menos ácido para todas las temperaturas estudiadas. El pH inicial disminuye levemente con el aumento de la temperatura desde 30 a 40 °C, pero disminuye abruptamente a 45 °C. El pH final muestra un comportamiento distinto donde aumenta su valor con la temperatura.

De la Figura 4.52, se sigue apreciando que existe una correspondencia entre los datos del sistema agua de mar y agua pura para las soluciones iniciales y finales (líneas paralelas casi similares). La conductividad inicial disminuye con el aumento de la temperatura desde 30 a 40 °C, pero aumenta a 45 °C. Lo mismo ocurre con la conductividad final. Entre las conductividades iniciales y finales, se ve un comportamiento casi paralelo.

La Figura 4.53, muestra las densidades de las soluciones finales. Desde 30 a 40 °C tiende a disminuir levemente su valor pero a 45 °C, aumenta. Este comportamiento se aprecia de igual manera en los sistemas con agua de mar y con agua pura.

La Figura 4.54, muestra el comportamiento de las viscosidades de las soluciones finales. De 30 a 40 °C, disminuye su valor con el aumento de la temperatura, pero a 45 °C, aumenta.

#### 4.3.5.2 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico

Debido a que la concentración 1 M es demasiado concentrada para un nivel industrial, se procede a disminuir la concentración de ácido sulfúrico para determinar su efecto en el sistema. Se estudia el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M, 0.5 M y 0.25 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M) en agua de mar y agua pura. Esta prueba se realiza a 45 °C, 3 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. En la Figura 4.55, se muestra los resultados.

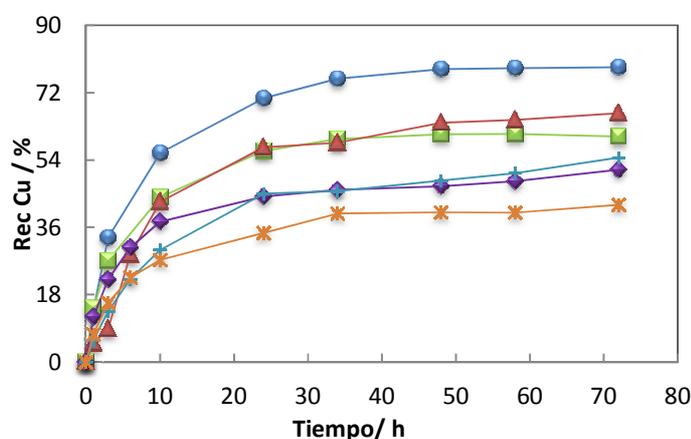


Figura 4.55 Efecto de la concentración de ácido manteniendo la concentración de  $\text{NaNO}_3$  en 1 M, a 45 °C. ●,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$ , agua de mar, ■,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$ , agua pura, ▲,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$ , agua de mar, ◆,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.5\text{M}$ , agua pura, +,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.25\text{M}$ , agua de mar, \*,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.25\text{M}$ , agua pura.

De la Figura 4.55, se determina que se obtiene mejores resultados utilizando alta concentración de ácido en agua de mar. Resultados similares presenta el sistema con 0.5 M en agua de mar y 1 M en agua pura; lo mismo ocurre con los sistemas 0.5 M en agua pura y 0.25 M con agua de mar. El peor sistema es el que tiene una concentración de 0.25 M de ácido y agua pura. El agua de mar tiene un efecto positivo en los sistemas estudiados. Para los sistemas que utilizan agua de mar como solvente, el disminuir la concentración de ácido de 1 M a 0.25 M, tiene como consecuencia disminuir el porcentaje de recuperación de cobre en un 24.2 % Cu final; y para los sistemas en agua pura, el porcentaje disminuye a un 18.3 % Cu final. El sistema con una concentración de 0.25 M, igual presenta mejores resultados de recuperación de cobre en solución que los sistemas estudiados en los puntos anteriores (sin nitrato). Esto concuerda con lo expuesto por Havlík<sup>9</sup> y

Sokić et al.<sup>154</sup> donde el potencial de oxidación de iones nitrato, aumenta con el aumento de la acidez, por lo tanto esta variable es muy significativa en el sistema.

En las Figuras 4.56-4.59 se muestran las propiedades medidas para estos sistemas.

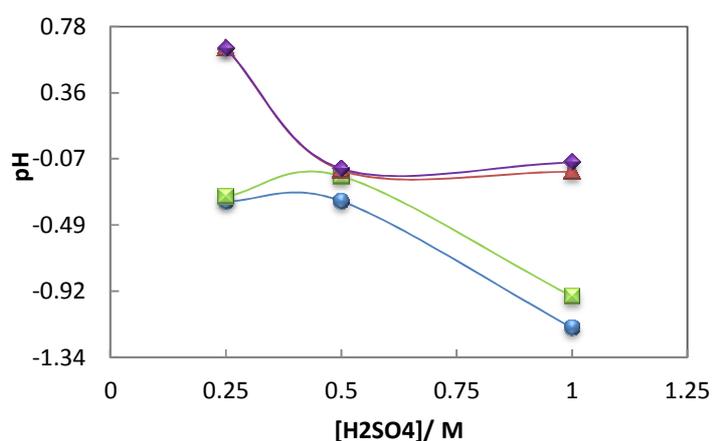


Figura 4.56 pH en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

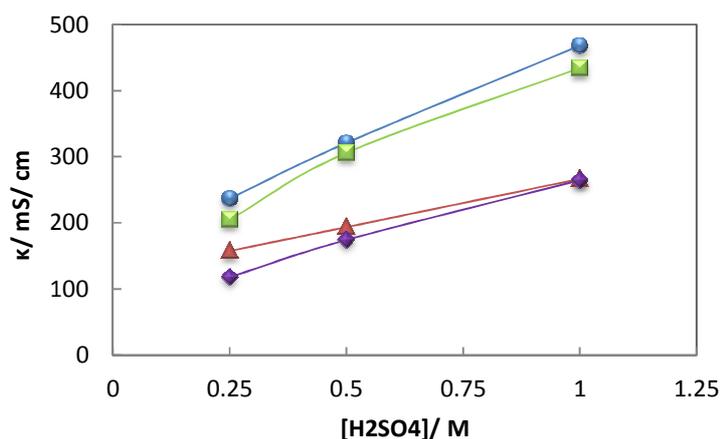


Figura 4.57 Conductividad ( $mS/cm$ ) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

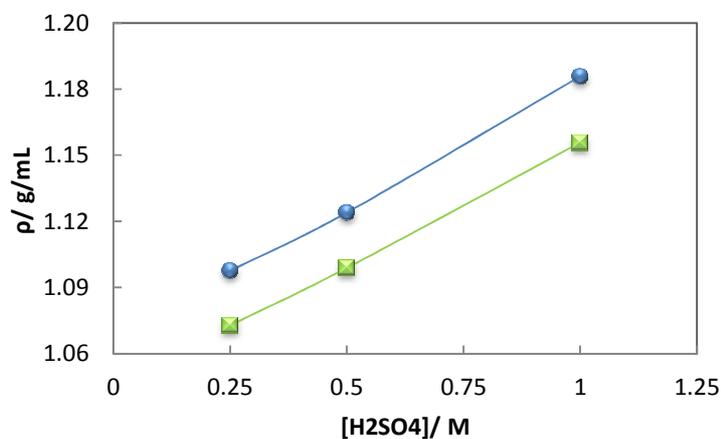


Figura 4.58 Densidad (g/mL) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

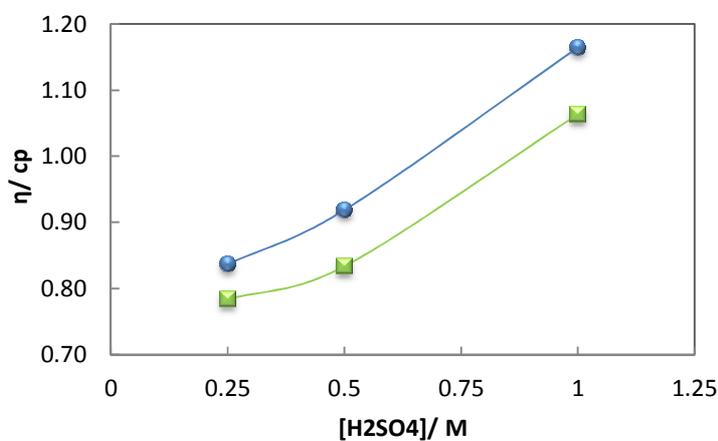


Figura 4.59 Viscosidad (cp) en función de la concentración de ácido sulfúrico (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

En la Figura 4.56, se ve que ambos sistemas, con agua de mar y con agua pura, presentan similar comportamiento en las medidas de pH de las soluciones iniciales y finales. Claramente a una concentración de 1 M de  $H_2SO_4$ , el pH inicial de las soluciones son las más ácidas. El sistema en agua de mar presenta valores más ácidos que el mismo sistema en agua pura. Comparando los sistemas a las concentraciones de 0.25 y 0.5 M, se aprecia que a esta última concentración, el pH

es un poco más básico que a una concentración menor de ácido. Las medidas de pH de las soluciones finales, tienen valores casi idénticos para los sistemas en agua de mar y agua pura. La tendencia es que el valor de pH es más básico a una concentración inicial menor de ácido mientras que a las otras dos concentraciones (0.5 y 1 M), son valores más ácidos debido a que existe mayor acidez al inicio de la prueba he indicaría que no existe un consumo total de iones hidrógenos.

Con respecto a las medidas de conductividad de las soluciones iniciales y finales (Figura 4.57), se ve un comportamiento muy parecido entre los sistemas en agua pura y agua de mar. Como se espera, las conductividades aumentan con la concentración de ácido debido a la mayor cantidad de iones presentes en el sistema. Las densidades y viscosidades mantienen la tendencia de que a mayor concentración de ácido, mayor es el valor de la propiedad. Además el sistema con agua de mar presenta valores mayores de densidad y viscosidad, que en agua pura, lógicamente.

#### 4.3.5.3 Efecto de la concentración de nitrato de sodio

Se estudia el efecto de la disminución de la concentración de nitrato de sodio en el sistema. Se estudia el sistema  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M, 0.5 M y 0.25 M) en agua de mar y agua pura. Esta prueba se realiza a 45 °C, 3 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. En la Figura 4.60, se muestra los resultados.

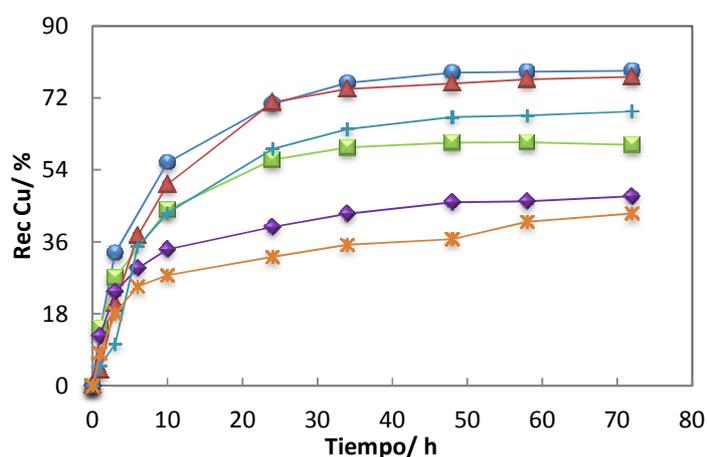


Figura 4.60 Efecto de la concentración de nitrato de sodio manteniendo la concentración de  $H_2SO_4$  en 1 M, a 45 °C. ●,  $NaNO_3$  = 1 M, agua de mar, ■,  $NaNO_3$  = 1 M, agua pura, ▲,  $NaNO_3$  = 0.5 M, agua de mar, ◆,  $NaNO_3$  = 0.5 M, agua pura, +,  $NaNO_3$  = 0.25 M, agua de mar, \*,  $NaNO_3$  = 0.25 M, agua pura.

El sistema con 1 M de nitrato de sodio en agua de mar presenta una similitud en su comportamiento con el sistema 0.5 M de nitrato de sodio en agua de mar, siendo estos dos sistemas los que presentan el mejor resultado, seguido por el sistema 0.25 M en agua de mar. De esta figura, se ve que una concentración de 0.5 M de nitrato en un solvente de agua de mar, es suficiente para que el sistema funcione efectivamente. El agua de mar, nuevamente presenta efectos positivos en los sistemas estudiados, por lo tanto es importante estudiar el efecto del cloruro en el sistema, que podría estar beneficiando la cinética.

Para los sistemas que utilizan agua de mar como solvente, el disminuir la concentración de nitrato de sodio de 1 M a 0.25 M, tiene como consecuencia disminuir el porcentaje de recuperación de cobre en un 10.2 % Cu final; y para los sistemas en agua pura, el porcentaje disminuye a un 17.2 % Cu final. El sistema con una concentración de 0.25 M en agua de mar, presenta mejores resultados de recuperación de cobre en solución que el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.25 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M) en agua de mar.

En las Figuras 4.61-4.64 se muestran las propiedades medidas para estos sistemas.

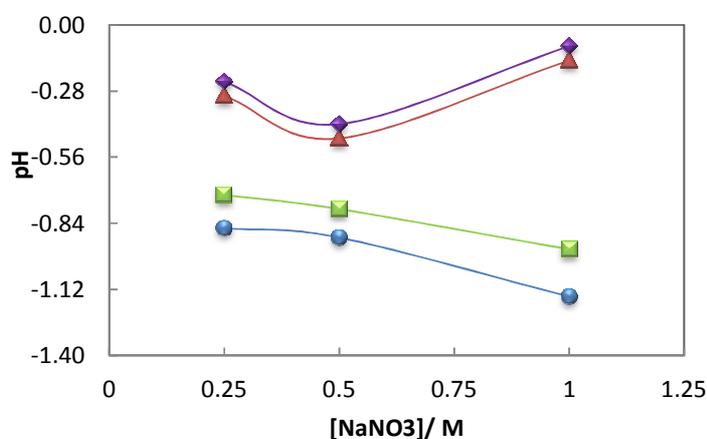


Figura 4.61 pH en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) +  $\text{NaNO}_3$  en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

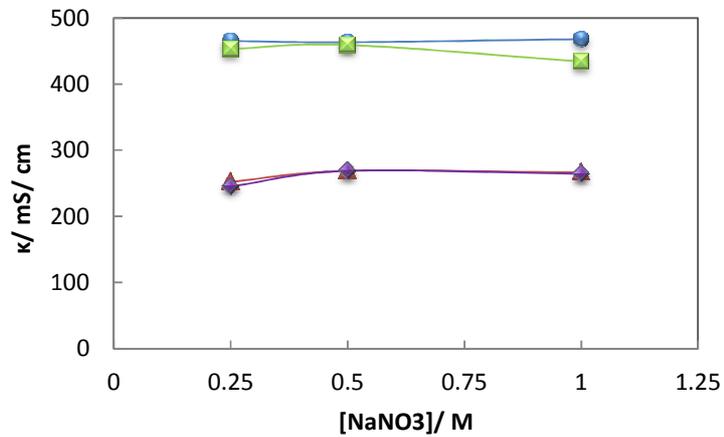


Figura 4.62 Conductividad (mS/cm) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

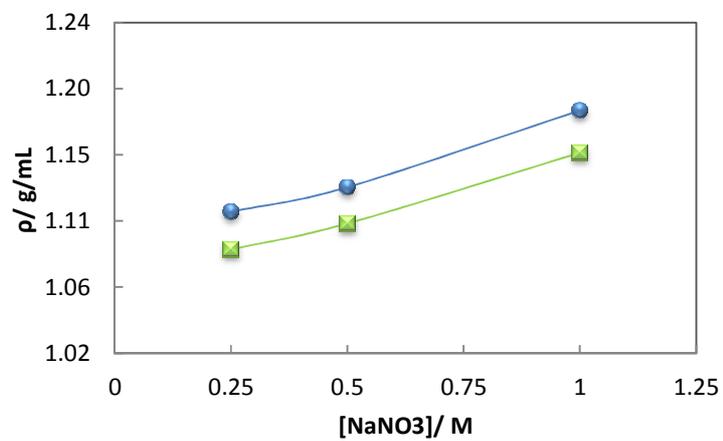


Figura 4.63 Densidad (g/mL) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

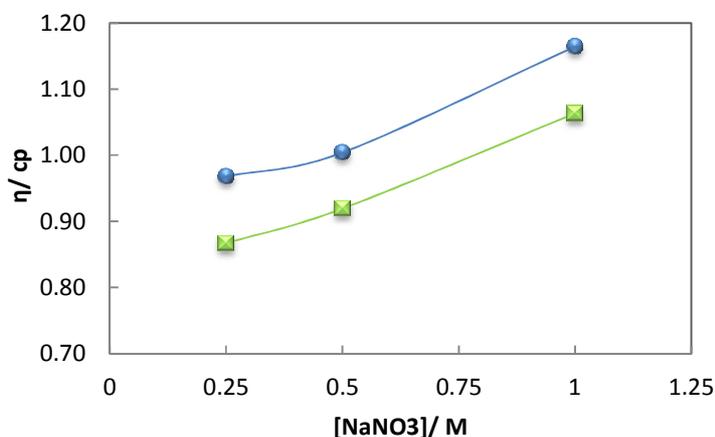


Figura 4.64 Viscosidad (cp) en función de la concentración de nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4 + NaNO_3$  (1 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

La Figura 4.61 muestra el comportamiento del pH en las soluciones iniciales y finales con agua de mar y agua pura. Para las soluciones iniciales, a medida que aumenta la concentración de nitrato, disminuye el pH. Para las soluciones finales, al disminuir la concentración de nitrato de sodio desde 0.25 M a 0.5 M, el pH disminuye su valor, pero luego al aumentar el nitrato a 1 M, el pH aumenta.

Las conductividades entre los sistemas de agua de mar y agua pura (Figura 4.62), presentan valores muy parecidos. No se aprecia una gran diferencia entre los valores de conductividad de los sistemas a diferentes concentraciones de nitrato.

Se mantiene la tendencia de que a mayor concentración de nitrato de sodio, la densidad y viscosidad presentan valores mayores (Figuras 4.63 y 4.64).

#### 4.3.5.4 Efecto de la concentración de ácido y nitrato

Se estudia el efecto de la disminución de la concentración de ácido sulfúrico y de nitrato de sodio en el sistema. Se estudia el sistema  $H_2SO_4$  (0.5 M) +  $NaNO_3$  (0.5 M) en agua de mar y agua pura. Estos resultados son comparados con el sistema  $H_2SO_4$  (1 M) +  $NaNO_3$  (1 M) en agua de mar y agua pura. Esta prueba se realiza a 45 °C, 5 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. En la Figura 4.65, se muestra los resultados.

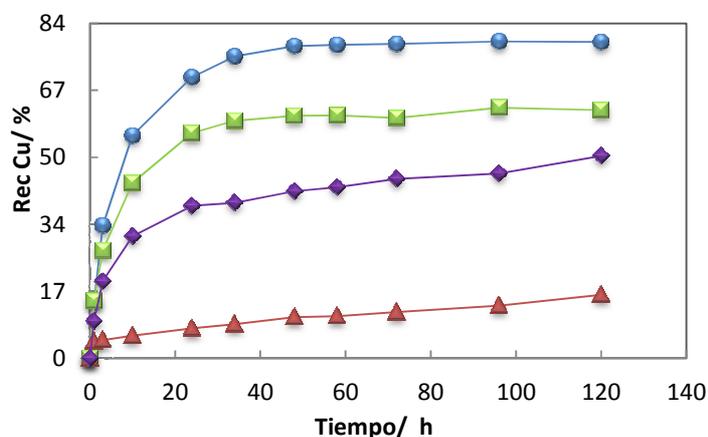


Figura 4.65 Efecto de la variación de concentración en la solución lixivante, ●,  $H_2SO_4 = 1 M$  y  $NaNO_3 = 1 M$ , agua de mar, ■,  $H_2SO_4 = 1 M$  y  $NaNO_3 = 1 M$ , agua pura, ▲,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua de mar, ◆,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua pura.

Al disminuir la concentración de ácido y nitrato, disminuye la recuperación de cobre en solución. Para el sistema en agua de mar, disminuye el porcentaje de recuperación de cobre a un 62.8 % Cu final y para el sistema en agua pura, disminuye en un 9.5 % Cu final. Además, el agua de mar tiene un efecto negativo en el sistema, provocando una recuperación muy baja de cobre en solución. De resultados anteriores, la acidez del sistema estudiado, es una variable más importante que la concentración de nitrato. Al disminuir la concentración de ácido a la mitad, de 1 M a 0.5 M, la cinética disminuye y el solvente agua de mar se vuelve menos efectivo, debido a la gran cantidad de iones presentes que están interactuando.

En las Figuras 4.66-4.69 se muestran las propiedades medidas para estos sistemas.

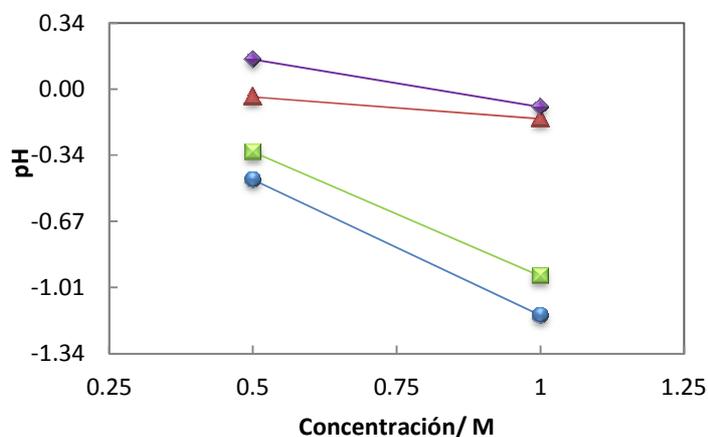


Figura 4.66 pH en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

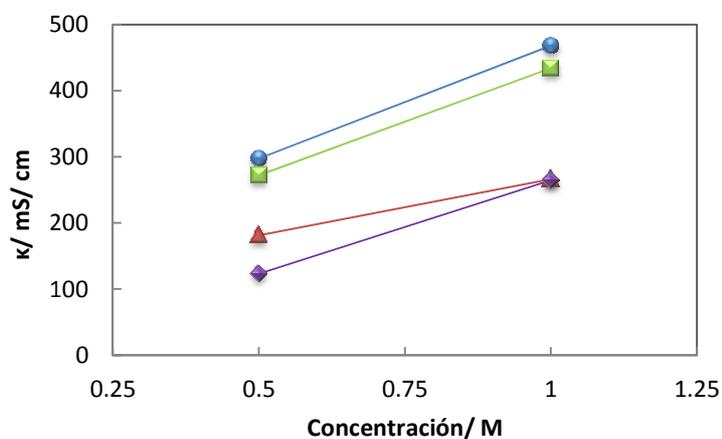


Figura 4.67 Conductividad ( $mS/cm$ ) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

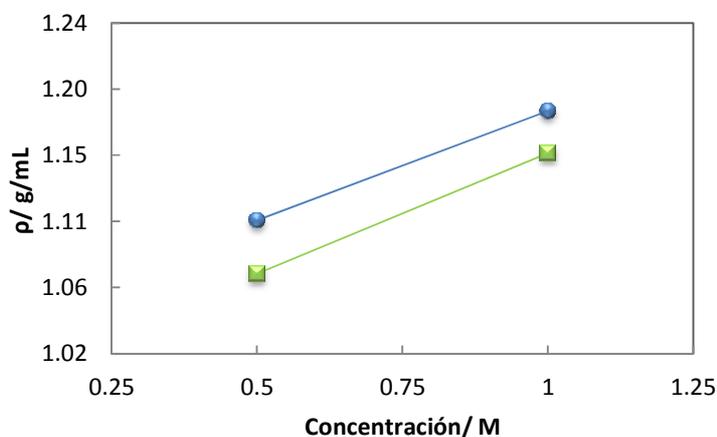


Figura 4.68 Densidad (g/mL) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

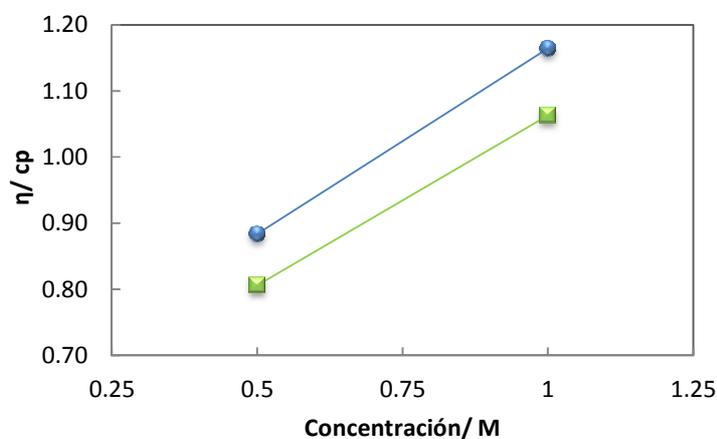


Figura 4.69 Viscosidad (cp) en función de la concentración de ácido sulfúrico y nitrato de sodio (M) de los sistemas  $H_2SO_4$  (1-0.5 M) +  $NaNO_3$  (1-0.5 M) en: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

En la Figura 4.66 se ve que una concentración de  $H_2SO_4$  y  $NaNO_3$  de 1 M, presenta valores más ácidos de pH que a una concentración de ambos de 0.5 M, donde la gran diferencia en los valores de pH se ve en las soluciones iniciales.

En la Figura 4.67, 4.68 y 4.69, se muestra que a mayor concentración de reactivos, mayor es el valor de su propiedad medida al inicio y final de la prueba.

#### 4.3.5.5 Efecto del tipo de nitrato

Se estudia el efecto de cambiar el tipo de nitrato utilizado. Se estudia el sistema  $H_2SO_4$  (0.5 M) +  $KNO_3$  (0.5 M) en agua de mar y agua pura, y sus resultados se comparan con el sistema  $H_2SO_4$  (0.5 M) +  $NaNO_3$  (0.5 M) en agua de mar y pura. Esta prueba se realiza a 45 °C, 5 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. En la Figura 4.70, se ven las curvas obtenidas.

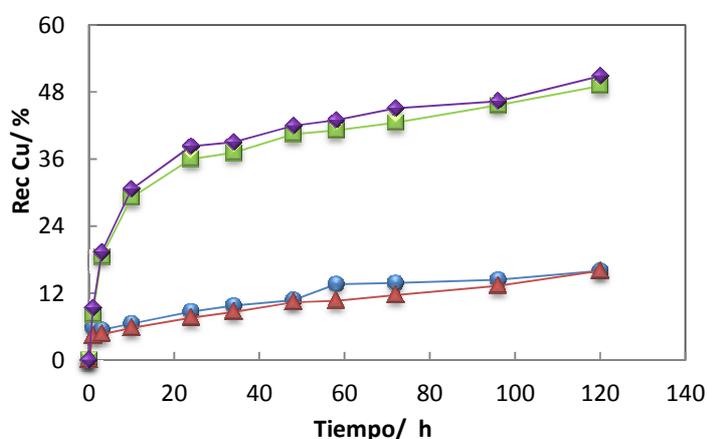


Figura 4.70 Efecto del tipo de nitrato utilizado en la solución lixiviante, ●,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $KNO_3 = 0.5 M$ , agua de mar, ■,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $KNO_3 = 0.5 M$ , agua pura, ▲,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua de mar, ◆,  $H_2SO_4 = 0.5 M$  y  $NaNO_3 = 0.5 M$ , agua pura.

Claramente, no existe ningún efecto en el tipo de nitrato que se agrega al sistema. Las curvas en agua de mar tienen un comportamiento casi idéntico para los dos sistemas estudiados, lo mismo que se ve para los sistemas con agua pura.

En las Figuras 4.71-4.74 se muestran una comparación de los datos medidos de las propiedades para estos sistemas.

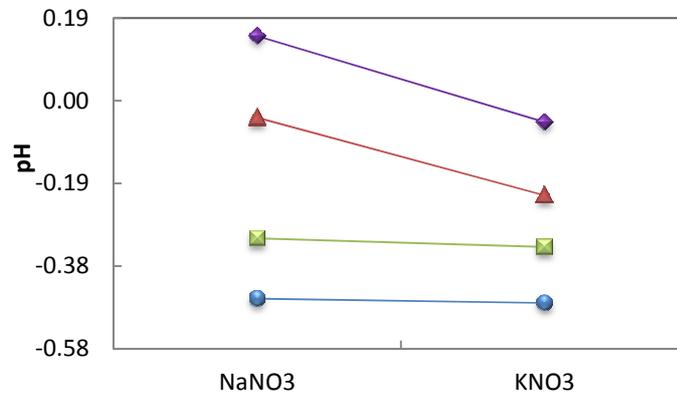


Figura 4.71 pH en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

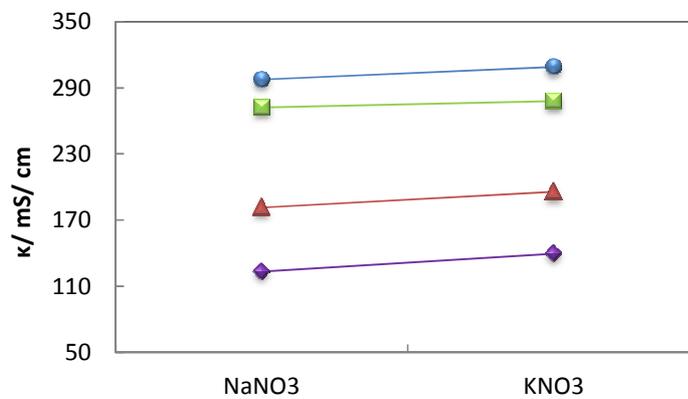


Figura 4.72 Conductividad ( $\text{mS/cm}$ ) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, inicio; ■, agua pura, inicio; ▲, agua de mar, final; ◆, agua pura, final.

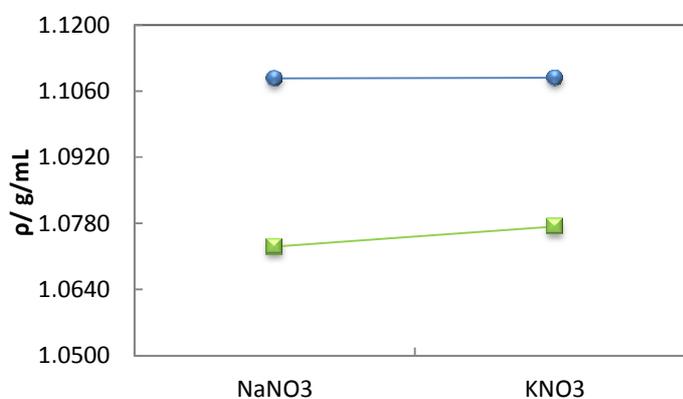


Figura 4.73 Densidad (g/mL) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

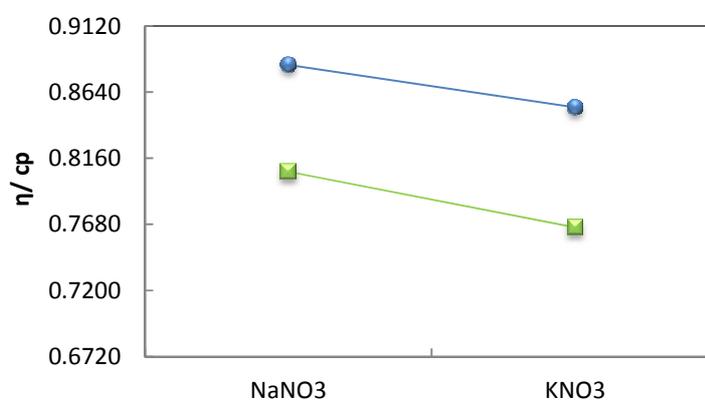


Figura 4.74 Viscosidad (cp) en función del tipo de fuente de nitrato utilizado ( $\text{NaNO}_3$  o  $\text{KNO}_3$ ) de los sistemas: ●, agua de mar, final y ■, agua pura, final.

En la Figura 4.71, se muestra que los pH de las soluciones iniciales, son casi idénticos para los sistemas con  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$ . Se aprecia una diferencia en las soluciones finales, donde el pH final es más ácido en el sistema con  $\text{KNO}_3$ .

Las conductividades de los sistemas con  $\text{KNO}_3$ , presentan valores mayores que los de los sistemas con  $\text{NaNO}_3$  para las soluciones iniciales y finales (Figura 4.72).

Las densidades de las soluciones finales son mayores en el sistema con  $\text{KNO}_3$ , lo opuesto al comportamiento de las viscosidades (Figuras 4.73 y 4.74).

#### 4.3.5.6 Efecto de solución salina sintética

Para determinar si el cloruro de sodio en el agua de mar, es la sal importante en los sistemas con nitrato y ácido, se prepara una solución sintética de agua de mar mezclando agua pura con  $\text{NaCl}$  a la misma salinidad que presenta el agua de mar, o sea 35 g/L de  $\text{NaCl}$ . Esta solución se utiliza como solvente en una prueba de lixiviación en un sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M). El resultado de esta prueba se compara con el mismo sistema en agua de mar. Esta prueba se realiza a 45 °C, 5 días de lixiviación y razón sólido líquido de 100 g de mineral en 1 L de solución. El resultado se ve en la Figura 4.75.

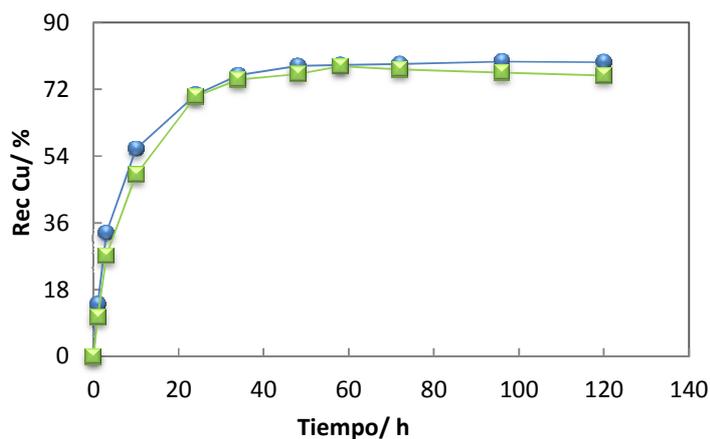


Figura 4.75 Comparación entre las curvas de recuperación de cobre en solución utilizando: ●,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ M}$  y  $\text{NaNO}_3 = 1 \text{ M}$ , agua de mar natural, ■,  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \text{ M}$  y  $\text{NaNO}_3 = 1 \text{ M}$ , solución compuesta por  $\text{NaCl}$  (35 g/L) con agua destilada a la misma fuerza iónica que la del agua de mar.

De la Figura 4.75, se ve que las curvas son prácticamente idénticas por lo que se puede comprobar que la sal  $\text{NaCl}$  presente en el agua de mar aporta los iones que favorecen en ciertos sistemas la lixiviación de calcopirita utilizando nitrato como oxidante en un medio ácido.

En las Figuras 4.76-4.79 se muestran las propiedades medidas para estos sistemas.

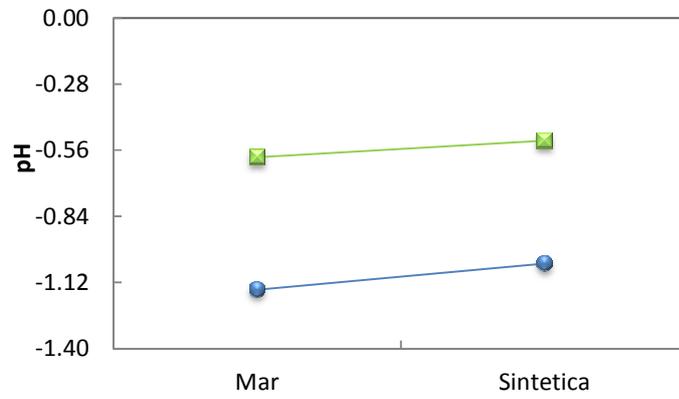


Figura 4.76 pH en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) de los sistemas: ●, inicio y ■, final.

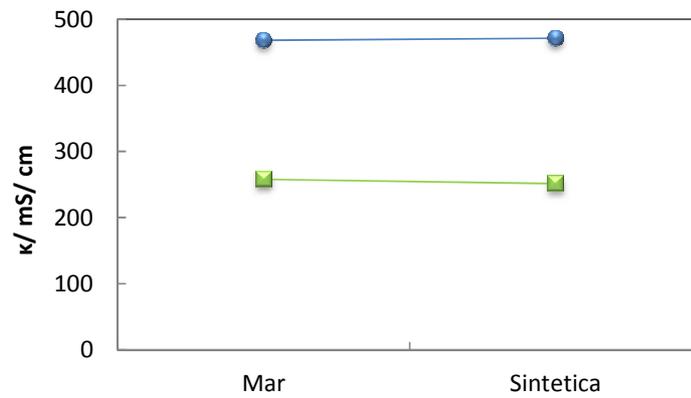


Figura 4.77 Conductividad (mS/cm) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) de los sistemas: ●, inicio y ■, final.

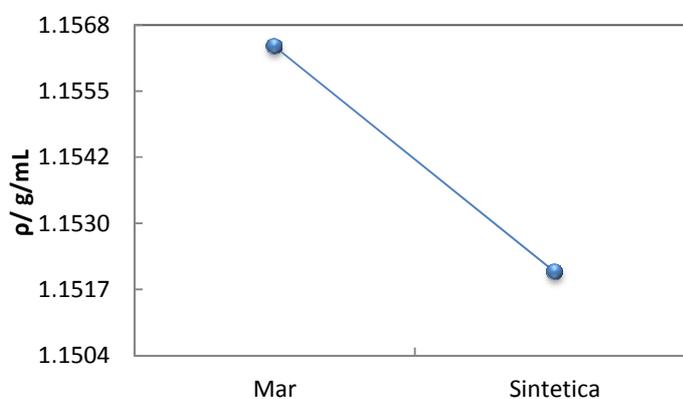


Figura 4.78 Densidad (g/mL) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) medido a las soluciones finales.

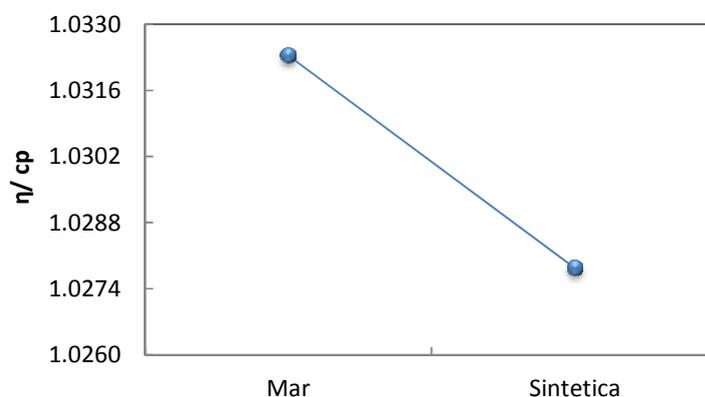


Figura 4.79 Viscosidad (cp) en función del tipo de solvente utilizado (agua de mar natural o solución sintética) medido a las soluciones finales

En la Figura 4.76, se muestra que el pH de las soluciones iniciales y finales del sistema con solución sintética, son mayores que los del sistema en agua de mar. Los valores de conductividades presentan valores similares en los sistemas iniciales y finales (Figura 4.77), mientras que los valores de densidad y viscosidad (Figuras 4.78 y 4.79) presentan valores menores en el sistema con solución sintética.

Con los resultados obtenidos de lixiviación de calcopirita utilizando distintas soluciones lixiviantes en agua pura y de mar, se está preparando un artículo científico que será pronto enviado a la revista Hydrometallurgy. Además algunos resultados de la sección de lixiviación de calcopirita, fueron presentados en los congresos Water in Mining 2010 y 2012.

Esta sección del trabajo de tesis, fue desarrollado gracias a la colaboración de Compañía Minera Carmen Bajo, quién proporcionó el mineral, a Conicyt, que entregó financiamiento gracias a la Beca Tesis en la Industria, a Mecesus quien financió una estadía en el extranjero, en Victoria University (Melbourne, Australia), específicamente en Institute for Sustainability and Innovation donde se trabajó con el Dr. Hal Aral y Dr. Nicholas Milne.

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

### Agua de mar y agua pura

Las propiedades de densidad, índice de refracción, viscosidad y conductividad medidas entre 15 y 50 °C, para el agua de mar natural, son mayores que las propiedades del agua pura, debido a la salinidad presente.

La densidad, índice de refracción y viscosidad disminuyen al aumentar la temperatura, opuesto al comportamiento de las medidas de conductividad.

Comparando el agua de mar con el agua pura, existe un porcentaje de diferencia entre ambas de un 2.5 % para la densidad, 0.5 % para el índice de refracción, 6.9 % para la viscosidad y casi 99.9 % para la conductividad.

### Sistemas $\text{CuSO}_4$ + agua de mar ácida y $\text{CuSO}_4$ + agua pura

La solubilidad del sistema con agua mar, presenta valores levemente más pequeños que para el sistema con agua pura (1.5 % de diferencia promedio), debido a que se necesita menos sulfato de cobre, para saturar la solución debido a la salinidad del agua de mar.

Las cuatro propiedades medidas para los sistemas saturados estudiados en agua de mar, presentan valores mayores que los del sistema en agua pura.

La densidad, índice de refracción y conductividad para ambos sistemas saturados, aumentan sus valores con el aumento de la temperatura, desde 25 a 50 °C, opuesto a las medidas de viscosidad.

Comparando ambos sistemas saturados (sulfato de cobre más agua de mar ácida o agua pura), el porcentaje de diferencia promedio entre sus propiedades son: 1 % para la densidad, 0.3 % para el índice de refracción, 5.3 % para la viscosidad y 19.5 % para la conductividad.

Los valores de pH disminuyen en las soluciones saturadas con el aumento de la temperatura.

Las cuatro propiedades medidas a diferentes concentraciones desde 0.1 a 1.8 molal (bajo la saturación) disminuyen su valor con el aumento de la temperatura y todas tienden al punto de saturación.

Los valores de las propiedades físicas medidas a concentraciones insaturadas, son satisfactoriamente correlacionadas usando la regla de Othmer con una desviación absoluta

promedio de 0.0004 g/mL para la densidad, 0.0002 para el índice de refracción, 0.0095 cp para la viscosidad y 0.6866 mS/cm para la conductividad.

Estos valores son extrapolados dando resultados positivos, excepto para las medidas de conductividad, por lo que se utiliza la ecuación de Casteel-Amis para esta propiedad.

### **Lixiviación de calcopirita**

De los sistemas estudiados con ácido sulfúrico, cloruro de sodio y cobre, el agua de mar presenta un efecto positivo en la recuperación de cobre a las condiciones estudiadas, siendo el mejor sistema el de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + agua de mar con un porcentaje de recuperación de cobre de 28.8 % Cu final.

El efecto del NaCl y el  $\text{Cu}^{2+}$  en los sistemas con ácido sulfúrico, fue negativo ya que disminuyó la recuperación de cobre a las condiciones estudiadas. Sería importante estudiar la variación de las concentraciones de estos reactivos en el sistema para entender mejor su efecto.

Con respecto a los sistemas con ácido clorhídrico, la mejor recuperación se obtiene del sistema HCl + agua de mar con un 37.4 % Cu final, parecido a lo obtenido del sistema HCl + NaCl + agua pura (36.8 % Cu final) y HCl + NaCl +  $\text{Fe}^{3+}$  + agua pura (36.2 % Cu final).

El efecto del agua de mar fue diferente para los sistemas con HCl.

En los sistemas con ión férrico como oxidante, no se aprecia una gran diferencia entre el uso de agua de mar y pura como solvente, lo que sí, estos sistemas obtienen mejores recuperaciones de cobre que utilizando iones cúpricos como oxidante.

Una alta concentración de cloruro en estos sistemas con HCl, tuvieron un efecto negativo en la recuperación de cobre a las condiciones estudiadas.

Para los sistemas con  $\text{HNO}_3$ , el mejor resultado se obtiene del sistema  $\text{HNO}_3$  + NaCl + agua pura con un 33.7 % Cu final. El efecto del agua de mar no es claro en estos sistemas ya que no existe una tendencia.

De la comparación de la concentración de ácido sulfúrico 1 M con 0.32 M, se observa que se obtiene resultados similares de recuperación de cobre entre ambos, por lo que una concentración mayor de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 0.32 M no es necesaria para obtener buenos resultados en el sistema estudiado.

Sobre el tipo de ácido se obtiene buenos resultados con HCl y agua de mar, seguido después por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agua de mar.

Con respecto al sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{NaNO}_3$  se obtiene los mejores resultados obtenidos en esta investigación, con una recuperación casi completa del cobre desde el mineral, después de 7 días

de lixiviación a concentraciones elevadas de los reactivos y con un efecto positivo en el porcentaje de recuperación presentada por el agua de mar.

La temperatura tiene un efecto significativo en la lixiviación de calcopirita a las condiciones estudiadas del sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) +  $\text{NaNO}_3$  (1 M) desde 30 a 45 °C. El sistema en agua de mar presenta mejores resultados que el sistema en agua pura, para todas las temperaturas estudiadas.

La concentración de ácido es una variable más significativa que la concentración de nitrato según los porcentajes de recuperación de cobre de los sistemas, ya que la variación de ácido influye más que la variación de nitrato. Para estos casos, los sistemas en agua de mar tuvieron mejores resultados que en agua pura.

Disminuyendo las concentraciones de los reactivos, el agua de mar presenta bajos resultados de cobre en solución.

Comparando  $\text{NaNO}_3$  y  $\text{KNO}_3$  en el sistema con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , no se aprecia mayor diferencia en la recuperación de cobre.

Al comparar los sistemas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{NaNO}_3$  en una solución sintética compuesta por agua pura con  $\text{NaCl}$  a la salinidad del agua de mar y el mismo sistema en agua de mar natural, se aprecia que no existe diferencias en los resultados obtenidos de recuperación de cobre, por lo que el ión cloruro presente en el agua de mar es el ión activo que está participando en la lixiviación del mineral.

En general, el uso de agua de mar en la lixiviación de calcopirita puede presentar buenos resultados y mejores que usando agua pura bajo ciertas condiciones lixiviantes.

Es necesario mayor análisis de las impurezas que se producirían y de la liberación de gases producidos durante las reacciones.

Más estudio sobre el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{NaNO}_3$ , deberían realizarse debido a la alta concentración utilizada en este trabajo que no es recomendable a nivel industrial. Se debe estudiar el efecto al disminuir dichas concentraciones.

El ión cloruro presente en el agua de mar, mejora la recuperación de cobre en solución, bajo ciertas condiciones de lixiviación.

Se obtuvieron resultados bastantes favorables en este estudio debido a que la mayoría de los trabajos de investigación estudiados, trabajan con concentrado de calcopirita, tamaños bajo 74  $\mu\text{m}$  (- #200 ASTM) y temperaturas altas.

Se puede seguir estudiando este sistema, con un tiempo mayor de lixiviación, tamaños mayores de partícula y en columnas de lixiviación.

## REFERENCIAS

- (1) Chile, G. d., Seminario Eficiencia Hídrica en la Minería. Aguas, D. G. d., Ed. 2010.
- (2) Ministerio de Minería, G. d. C., Consumo de agua en la minería del cobre 2010 de/06/11. Dirección de Estudios y Políticas Públicas, C. C. d. C., Ed. 2010; p 33.
- (3) Wisskirchen, C. W., J.; Vásquez, F., WIM2012 Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry,. In *Considerations for seawater in mining: Approaches to evaluate ARD and metals leaching potential.*, Valenzuela, F. W., J., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 524-534.
- (4) Herrera, L. *Problemas operativos asociados al desarrollo de algas y cianobacterias en sistemas de agua en minería: Uso de agua de mar en procesos industriales.*; Xpert, Ingeniería y Producción S.A.: Santiago, Chile, 2008.
- (5) Ministerio de Minería, G. d. C., Anuario de la Minería de Chile. Minería, S. N. d. G. y., Ed. 2011.
- (6) Ministerio de Minería, G. d. C., Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales 1992-2011. Cobre, C. C. d., Ed. 2011.
- (7) Domic, E., Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. *Chile. Andros Impresos 2001.*
- (8) Hurlbut, C. S.; Klein, C., *Manual de mineralogía de Dana.* Reverté: 1974.
- (9) Havlik, T., *Hydrometallurgy: Principles and applications.* Woodhead Publishing Limited: 2008; Vol. 552.
- (10) Berger, J. M.; Winand, R., Solubilities, densities and electrical conductivities of aqueous copper(I) and copper(II) chlorides in solutions containing other chlorides such as iron, zinc, sodium and hydrogen chlorides. *Hydrometallurgy* **1984**, 12 (1), 61-81.
- (11) Ruiz, M., Hidrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalúrgica ed.; Concepción, U. d., Ed. Concepción, 2007; p 197.
- (12) Millero, F. J.; Graham, T. B.; Huang, F.; Bustos-Serrano, H.; Pierrot, D., Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. *Marine Chemistry* **2006**, 100 (1-2), 80-94.
- (13) Singh, D.; Bromley, L. A., Relative enthalpies of sea salt solutions at 0.deg. to 75.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1973**, 18 (2), 174-181.

- (14) Cobre, C. C. d., Buenas Prácticas y Uso Eficiente de Agua en la Industria Minera. Cochilco, D. d. E. d., Ed. 2008; p 73.
- (15) Moreno, P. A.; Aral, H.; Cuevas, J.; Monardes, A.; Adaro, M.; Norgate, T.; Bruckard, W., The use of seawater as process water at Las Luces copper–molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile). *Minerals Engineering* **2011**, *24* (8), 852-858.
- (16) González, S. R., M.; Muñoz, R.; Zúñiga, J. , WIM2012 Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry. In *The impact of corrosion on mine water supply systems.*, Valenzuela, F. W., J., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 74-84.
- (17) Philippe, R., WIM2012 Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry. In *Seawater supply for the mining industry: lessons learned in project development*, Valenzuela, F. W., J., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 214-221.
- (18) Una minería que mira al mar. *I+D+i, Investigación y desarrollo en la Universidad de Concepción* 2011, pp 52-53.
- (19) Moreno L.; Ordóñez, J. G., E.; Cisternas, L. , . Hydroprocess 2012 Proceedings of the 4th International Seminar on Process Hydrometallurgy. In *Seawater heap leaching of caliche ores, experiments and modelling.*, Casas, J. C., S.; Ciminelli, V.; Montes-Atenas, G.; Stubina, N., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 66-74.
- (20) Taboada, M. E.; Hernández, P. C.; Galleguillos, H. R.; Flores, E. K.; Graber, T. A., Behavior of sodium nitrate and caliche mineral in seawater: Solubility and physicochemical properties at different temperatures and concentrations. *Hydrometallurgy* **2012**, *113–114* (0), 160-166.
- (21) Torres, M. A.; Meruane, G. E.; Graber, T. A.; Gutiérrez, P. C.; Taboada, M. E., Recovery of nitrates from leaching solutions using seawater. *Hydrometallurgy* **2013**, *133* (0), 100-105.
- (22) Philippe, R. D., R.; Dal Pozzo, S. , WIM2010 Proceeding of the 2nd International Congress on Water Management in the Mining Industry. In *Sal or Desal: Sea water supply options for the Mining Industry.*, Santiago, Chile, 2010; pp 13-20.
- (23) Riley, J.; Chester, R., *Introducción a la química marina*. AGT México DF: 1989.
- (24) Thomas, B. D.; Thompson, T. G.; Utterback, C. L., The electrical conductivity of sea water. *Journal du Conseil* **1934**, *9* (1), 28-34.
- (25) Millero, F. J., The physical chemistry of seawater. *Annual review of earth and planetary Sciences* **1974**, *2*, 101.
- (26) Bromley, L. R. A.; De Saussure, V. A.; Clipp, J. C.; Wright, J. S., Heat capacities of sea water solutions at salinities of 1 to 12% and temperatures of 2.degree. to 80.degree. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1967**, *12* (2), 202-206.

- (27) Bromley, L. R. A., Heat capacity of sea water solutions. Partial and apparent values for salts and water. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1968**, 13 (1), 60-62.
- (28) Bromley, L. A., Relative enthalpies of sea salt solutions at 25.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1968**, 13 (3), 399-402.
- (29) Bromley, L. A.; Diamond, A. E.; Salami, E.; Wilkins, D. G., Heat capacities and enthalpies of sea salt solutions to 200.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1970**, 15 (2), 246-253.
- (30) Gibbard, H. F.; Scatchard, G., Vapor-liquid equilibriums of synthetic seawater solutions from 25-100.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1972**, 17 (4), 498-501.
- (31) Bianchi, G.; Longhi, P., Copper in sea-water, potential-pH diagrams. *Corrosion science* **1973**, 13 (11), 853-864.
- (32) Harvie, C. E.; Weare, J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na - K - Mg - Ca - Cl - SO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1980**, 44 (7), 981-997.
- (33) Eugster, H. P.; Harvie, C. E.; Weare, J. H., Mineral equilibria in a six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O, at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1980**, 44 (9), 1335-1347.
- (34) Harvie, C. E.; Eugster, H. P.; Weare, J. H., Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O at 25°C. II: Composit ions of the saturated solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1982**, 46 (9), 1603-1618.
- (35) Harvie, C. E.; Møller, N.; Weare, J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1984**, 48 (4), 723-751.
- (36) Glasby, G. P.; Schulz, H. D., Eh ph Diagrams for mn, fe, co, ni, cu and as Under Seawater Conditions: Application of two new Types of eh ph Diagrams to the Study of Specific Problems in Marine Geochemistry. *Aquatic geochemistry* **1999**, 5 (3), 227-248.
- (37) Van Den Berg, C. M. G., Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with MnO<sub>2</sub> II. Experimental procedures and application to surface seawater. *Marine Chemistry* **1982**, 11 (4), 323-342.
- (38) Wallace Jr, G. T., The association of copper, mercury and lead with surface-active organic matter in coastal seawater. *Marine Chemistry* **1982**, 11 (4), 379-394.
- (39) Simões Gonçalves, M. L. S.; Correia Dos Santos, M. M., Determination of stability constants of quasi-reversible systems: Copper chlorocomplexes in seawater conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, 143 (1-2), 397-411.

- (40) Mackey, D. J., Metal-organic complexes in seawater — An investigation of naturally occurring complexes of Cu, Zn, Fe, Mg, Ni, Cr, Mn and Cd using high-performance liquid chromatography with atomic fluorescence detection. *Marine Chemistry* **1983**, 13 (3), 169-180.
- (41) Dos Santos, M. M. C.; Gonçalves, M. L. S. S., Electroanalytical chemistry of copper, lead and zinc complexes of amino acids at the ionic strength of seawater (0.70 M NaClO<sub>4</sub> part III. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, 208 (1), 137-152.
- (42) Moffett, J. W.; Zika, R. G., Solvent extraction of copper acetylacetonate in studies of copper(II) speciation in seawater. *Marine Chemistry* **1987**, 21 (4), 301-313.
- (43) Hirose, K., Chemical speciation of trace metals in seawater: Implication of particulate trace metals. *Marine Chemistry* **1990**, 28 (4), 267-274.
- (44) Midorikawa, T.; Tanoue, E.; Sugimura, Y., Interaction between dissolved organic matter in seawater and copper. *Science of The Total Environment* **1992**, 117–118 (0), 499-507.
- (45) Donat, J. R.; van den Berg, C. M. G., A new cathodic stripping voltammetric method for determining organic copper complexation in seawater. *Marine Chemistry* **1992**, 38 (1–2), 69-90.
- (46) Scarano, G.; Bramanti, E.; Zirino, A., Determination of copper complexation in sea water by a ligand competition technique with voltammetric measurement of the labile metal fraction. *Analytica Chimica Acta* **1992**, 264 (1), 153-162.
- (47) Midorikawa, T.; Tanoue, E., Detection of a strong ligand for copper in sea water and determination of its stability constant. *Analytica Chimica Acta* **1994**, 284 (3), 605-619.
- (48) Zamzow, H.; Coale, K. H.; Johnson, K. S.; Sakamoto, C. M., Determination of copper complexation in seawater using flow injection analysis with chemiluminescence detection. *Analytica Chimica Acta* **1998**, 377 (2–3), 133-144.
- (49) Voigt, W., Solubility equilibria in multicomponent oceanic salt systems from  $t = 0$  to  $200^{\circ}\text{C}$ . Model parameterization and databases. *Pure and applied chemistry* **2001**, 73 (5), 831-844.
- (50) Lund, M.; Jönsson, B.; Pedersen, T., Activity coefficients in sea water using Monte Carlo simulations. *Marine Chemistry* **2003**, 80 (2–3), 95-101.
- (51) Millero, F. J.; Pierrot, D., The apparent molal heat capacity, enthalpy, and free energy of seawater fit to the Pitzer equations. *Marine Chemistry* **2005**, 94 (1–4), 81-99.
- (52) Millero, F. J.; Feistel, R.; Wright, D. G.; McDougall, T. J., The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **2008**, 55 (1), 50-72.
- (53) Millero, F.; Huang, F., The density of seawater as a function of salinity (5 to 70 g kg<sup>-1</sup>) and temperature (273.15 to 363.15 K). *Ocean Sci* **2009**, 5, 91-100.

- (54) Marion, G. M.; Millero, F. J.; Camões, M. F.; Spitzer, P.; Feistel, R.; Chen, C. T. A., pH of seawater. *Marine Chemistry* **2011**, *126* (1–4), 89-96.
- (55) Feistel, R., A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater. *Progress in Oceanography* **2003**, *58* (1), 43-114.
- (56) Feistel, R.; Marion, G. M., A Gibbs–Pitzer function for high-salinity seawater thermodynamics. *Progress in Oceanography* **2007**, *74* (4), 515-539.
- (57) Feistel, R., A Gibbs function for seawater thermodynamics for –6 to 80 °C and salinity up to 120 g kg<sup>-1</sup>. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **2008**, *55* (12), 1639-1671.
- (58) Sun, H.; Feistel, R.; Koch, M.; Markoe, A., New equations for density, entropy, heat capacity, and potential temperature of a saline thermal fluid. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* **2008**, *55* (10), 1304-1310.
- (59) Feistel, R., Extended equation of state for seawater at elevated temperature and salinity. *Desalination* **2010**, *250* (1), 14-18.
- (60) González-Dávila, M.; Santana-Casiano, J.; González, A.; Pérez, N.; Millero, F., Oxidation of copper (I) in seawater at nanomolar levels. *Marine Chemistry* **2009**, *115* (1), 118-124.
- (61) Omar, W.; Chen, J.; Ulrich, J., Reduction of seawater scale forming potential using the fluidized bed crystallization technology. *Desalination* **2010**, *250* (1), 95-100.
- (62) Byrne, R. H.; Miller, W. L., Copper (II) carbonate complexation in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1985**, *49* (8), 1837-1844.
- (63) Symes, J. L.; Kester, D. R., Copper(II) interaction with carbonate species based on malachite solubility in perchlorate medium at the ionic strength of seawater. *Marine Chemistry* **1985**, *16* (3), 189-211.
- (64) Liu, X.; Millero, F. J., The solubility of iron in seawater. *Marine Chemistry* **2002**, *77* (1), 43-54.
- (65) Valdés, J.; Román, D.; Rivera, L.; Ávila, J.; Cortés, P., Metal contents in coastal waters of San Jorge Bay, Antofagasta, northern Chile: a base line for establishing seawater quality guidelines. *Environ Monit Assess* **2011**, *183* (1-4), 231-242.
- (66) Fabuss, B. M.; Korosi, A.; Hug, A. K. M. S., Densities of Binary and Ternary Aqueous Solutions of NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and MgSO<sub>4</sub> of Sea Waters, and Sea Water Concentrates. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1966**, *11* (3), 325-331.
- (67) Korosi, A.; Fabuss, B. M., Viscosities of binary aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate at concentrations and temperatures of interest in desalination processes. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1968**, *13* (4), 548-552.

- (68) Fabuss, B. M.; Korosi, A.; Othmer, D. F., Viscosities of aqueous solutions of several electrolytes present in sea water. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1969**, *14* (2), 192-197.
- (69) Likke, S.; Bromley, L. A., Heat capacities of aqueous sodium chloride, potassium chloride, magnesium chloride, magnesium sulfate, and sodium sulfate solutions between 80.deg. and 200.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1973**, *18* (2), 189-195.
- (70) Zhang; Han, Viscosity and Density of Water + Sodium Chloride + Potassium Chloride Solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1996**, *41* (3), 516-520.
- (71) Marliacy, P.; Hubert, N.; Schuffenecker, L.; Solimando, R., Use of Pitzer's model to calculate thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl between 273.15 and 373.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **1998**, *148* (1-2), 95-106.
- (72) Beverskog, B. P., Ignasi *Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5-100 °C*; Swedish Nuclear Power Inspectorate (SKI): 1998.
- (73) Christov, C.; Moller, N., Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68* (6), 1309-1331.
- (74) Christov, C.; Moller, N., A chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-Ca-OH-Cl-HSO<sub>4</sub>-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system to high concentration and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68* (18), 3717-3739.
- (75) Deng, T.; Wang, S.; Sun, B., Metastable Phase Equilibrium in the Aqueous Quaternary System (KCl + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O) at 308.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *53* (2), 411-414.
- (76) Linke, W. F.; Seidell, A., *Solubilities, Inorganic and Metal-organic Compounds: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature*. American Chemical Society Washington, DC: 1965; Vol. 2.
- (77) Durou, C.; Giraudou, J.-C.; Moutou, C., Refractive indexes of aqueous solutions of copper(II) sulfate, zinc sulfate, silver nitrate, potassium chloride, and sulfuric acid for helium-neon laser light at .theta. = 25.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1973**, *18* (3), 289-290.
- (78) Ishii, T.; Fujita, S., Crystallization from supersaturated cupric sulfate solutions in a batchwise stirred tank. *The Chemical Engineering Journal* **1981**, *21* (3), 255-260.
- (79) Sinha, A.; Bhat, S. N., Transference numbers in aqueous cupric sulfate solution: effect of concentration and temperature at constant pH. *Journal of Chemical and Engineering Data* **1988**, *33* (4), 393-394.
- (80) Giulietti, M.; Derenzo, S.; Nývlt, J.; Ishida, L., Crystallization of copper sulphate. *Crystal Research and Technology* **1995**, *30* (2), 177-183.

- (81) Giulietti, M.; Seckler, M.; Derenzo, S.; Schiavon, L.; Valarelli, J.; Nyvlt, J., Effect of selected parameters on crystallization of copper sulphate pentahydrate. *Crystal Research and Technology* **1999**, *34* (8), 959-967.
- (82) Ernst, S.; Gepert, M.; Manikowski, R., Apparent Molar Compressibilities of Aqueous Solutions of Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, and CuCl<sub>2</sub> from 288.15 K to 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1999**, *44* (6), 1199-1203.
- (83) De Juan, D. M., V.; Lozano, L., Una contribución al estudio de la solubilidad del CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en medio acuoso. *Revista de Metalurgia* **1999**, *35* (1), 47-52.
- (84) Christov, C., Thermodynamic study of the Na-Cu-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2000**, *32* (3), 285-295.
- (85) Taboada, M. S., F.; Flores, E. y Graber, T., Investigación del Nacimiento de Cristales de Sulfato de Cobre en Soluciones de Alimentación a Electroobtención en Minera Escondida. *Innovación*. **2003**, *15* (2), 7-13.
- (86) Motin, M., Temperature and Concentration Dependence of Apparent Molar Volumes and Viscosities of NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, CuCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, and MgSO<sub>4</sub> in Pure Water and Water+ Urea Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49* (1), 94-98.
- (87) Laliberté, M.; Cooper, W. E., Model for calculating the density of aqueous electrolyte solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49* (5), 1141-1151.
- (88) Laliberté, M., Model for calculating the viscosity of aqueous solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52* (2), 321-335.
- (89) Bešter-Rogač, M., Electrical conductivity of concentrated aqueous solutions of divalent metal sulfates. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53* (6), 1355-1359.
- (90) Laliberté, M., A Model for Calculating the Heat Capacity of Aqueous Solutions, with Updated Density and Viscosity Data. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, *54* (6), 1725-1760.
- (91) Cheng, C. Y.; Lawson, F., The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy* **1991**, *27* (3), 249-268.
- (92) Cheng, C. Y.; Lawson, F., The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy* **1991**, *27* (3), 269-284.
- (93) Ruiz, M.; Honores, S.; Padilla, R., Leaching kinetics of digenite concentrate in oxygenated chloride media at ambient pressure. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1998**, *29* (5), 961-969.
- (94) Vračar, R. Ž.; Parezanović, I. S.; Cerović, K. P., Leaching of copper (I) sulfide in calcium chloride solution. *Hydrometallurgy* **2000**, *58* (3), 261-267.

- (95) Deng, T.; Lu, Y.; Wen, Z.; Liu, D., Oxygenated chloride-assisted leaching of copper residue. *Hydrometallurgy* **2001**, *62* (1), 23-30.
- (96) Young, C. A.; Dahlgren, E. J.; Robins, R. G., The solubility of copper sulfides under reducing conditions. *Hydrometallurgy* **2003**, *68* (1), 23-31.
- (97) Viñals, J.; Roca, A.; Hernandez, M.; Benavente, O., Topochemical transformation of enargite into copper oxide by hypochlorite leaching. *Hydrometallurgy* **2003**, *68* (1), 183-193.
- (98) Padilla, R.; Girón, D.; Ruiz, M. C., Leaching of enargite in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-O<sub>2</sub> media. *Hydrometallurgy* **2005**, *80* (4), 272-279.
- (99) Senanayake, G., Chloride assisted leaching of chalcocite by oxygenated sulphuric acid via Cu (II)-OH-Cl. *Minerals Engineering* **2007**, *20* (11), 1075-1088.
- (100) Senanayake, G., A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy* **2009**, *98* (1), 21-32.
- (101) Hiroyoshi, N.; Hirota, M.; Hirajima, T.; Tsunekawa, M., A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* **1997**, *47* (1), 37-45.
- (102) Hiroyoshi, N.; Miki, H.; Hirajima, T.; Tsunekawa, M., A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy* **2000**, *57* (1), 31-38.
- (103) Hiroyoshi, N.; Miki, H.; Hirajima, T.; Tsunekawa, M., Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy* **2001**, *60* (3), 185-197.
- (104) Hiroyoshi, N.; Arai, M.; Miki, H.; Tsunekawa, M.; Hirajima, T., A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* **2002**, *63* (3), 257-267.
- (105) Dreisinger, D.; Abed, N., A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis. *Hydrometallurgy* **2002**, *66* (1-3), 37-57.
- (106) Elshrief, A. E., The influence of cathodic reduction, Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution. *Minerals Engineering* **2002**, *15* (4), 215-223.
- (107) Antonijević, M. M.; Bogdanović, G. D., Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions. *Hydrometallurgy* **2004**, *73* (3-4), 245-256.
- (108) Hiroyoshi, N.; Kuroiwa, S.; Miki, H.; Tsunekawa, M.; Hirajima, T., Effects of coexisting metal ions on the redox potential dependence of chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy* **2007**, *87* (1-2), 1-10.
- (109) Córdoba, E. M.; Muñoz, J. A.; Blázquez, M. L.; González, F.; Ballester, A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* **2008**, *93* (3-4), 81-87.

- (110) Córdoba, E. M.; Muñoz, J. A.; Blázquez, M. L.; González, F.; Ballester, A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* **2008**, *93* (3–4), 88-96.
- (111) Córdoba, E. M.; Muñoz, J. A.; Blázquez, M. L.; González, F.; Ballester, A., Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part III: Effect of redox potential on the silver-catalyzed process. *Hydrometallurgy* **2008**, *93* (3–4), 97-105.
- (112) Klauber, C., A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing* **2008**, *86* (1–4), 1-17.
- (113) Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F.; Chen, Y.; Anastassakis, G., Chemical metathesis of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* **2008**, *92* (3–4), 135-140.
- (114) Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F., Transient film formation on chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of applied electrochemistry* **2010**, *40* (1), 123-131.
- (115) Viramontes-Gamboa, G.; Peña-Gomar, M. M.; Dixon, D. G., Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. *Hydrometallurgy* **2010**, *105* (1–2), 140-147.
- (116) Li, J.; Kawashima, N.; Kaplun, K.; Absolon, V. J.; Gerson, A. R., Chalcopyrite leaching: The rate controlling factors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74* (10), 2881-2893.
- (117) Koleini, S. M. J.; Jafarian, M.; Abdollahy, M.; Aghazadeh, V., Galvanic Leaching of Chalcopyrite in Atmospheric Pressure and Sulfate Media: Kinetic and Surface Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49* (13), 5997-6002.
- (118) Akcil, A., A preliminary research on acid pressure leaching of pyritic copper ore in Kure Copper Mine, Turkey. *Minerals Engineering* **2002**, *15* (12), 1193-1197.
- (119) Johnson, R. K.; Coltrinari, E. L., Recovery of copper from chalcopyrite utilizing copper sulfate leach. Google Patents: 1976.
- (120) Baczek, F. A.; Wojcik, B. C.; Jueschke, A. A.; Lewis, D. M.; Otto, J. C.; Tuttle, L. L., Recovering copper from chalcopyrite concentrate. Google Patents: 1981.
- (121) Miller, J. D.; Simkovich, G., Enhanced leaching of minerals which form product layers. Google Patents: 1982.
- (122) Duyvesteyn, W. P. C.; Hickman, R. N., Treatment of copper sulfide concentrates. Google Patents: 1993.
- (123) Jones, D. L., Hydrometallurgical copper extraction process. Google Patents: 1993.
- (124) Pinches, A.; Myburgh, P. J.; van der Merwe, C., Process for the rapid leaching of chalcopyrite in the absence of catalysts. Google Patents: 2001.
- (125) Parker, A.; Paul, R.; Power, G., Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. *Australian Journal of Chemistry* **1981**, *34* (1), 13-34.

- (126) Guy, S.; Broadbent, C.; Lawson, G.; Jackson, J., Cupric chloride leaching of a complex copper/zinc/lead ore. *Hydrometallurgy* **1983**, *10* (2), 243-255.
- (127) Barriga Mateos, F.; Palencia Pérez, I.; Carranza Mora, F., The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides. *Hydrometallurgy* **1987**, *19* (2), 159-167.
- (128) Hirato, T.; Majima, H.; Awakura, Y., The leaching of chalcopyrite with cupric chloride. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1987**, *18* (1), 31-39.
- (129) O'Malley, M.; Liddell, K., Leaching of CuFeS<sub>2</sub> by aqueous FeCl<sub>3</sub>, HCl, and NaCl: Effects of solution composition and limited oxidant. *Metallurgical and Materials Transactions B* **1987**, *18* (3), 505-510.
- (130) Hackl, R. P.; Dreisinger, D. B.; Peters, E.; King, J. A., Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* **1995**, *39* (1-3), 25-48.
- (131) Havlík, T.; Škrobán, M.; Baláž, P.; Kammel, R., Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride. *International Journal of Mineral Processing* **1995**, *43* (1-2), 61-72.
- (132) Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I.; Lawson, F., An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* **2000**, *56* (2), 145-155.
- (133) Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I.; Lawson, F., The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy* **2000**, *56* (2), 189-202.
- (134) Lundström, M.; Aromaa, J.; Forsén, O.; Hyvärinen, O.; Barker, M. H., Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (1-2), 89-95.
- (135) Carneiro, M. L., V., Lixiviação da calcopirita com cloreto férrico e cloreto de sódio. *Revista Escola de Minas*. **2005**, *58* (3), 231-235.
- (136) Winand, R., Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* **1991**, *27* (3), 285-316.
- (137) Liddicoat, J.; Dreisinger, D., Chloride leaching of chalcopyrite. *Hydrometallurgy* **2007**, *89* (3-4), 323-331.
- (138) Al-Harashsheh, M.; Kingman, S.; Al-Harashsheh, A., Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of CuCl<sub>2</sub>. *Hydrometallurgy* **2008**, *91* (1-4), 89-97.
- (139) Cai, Y.; Chen, X.; Ding, J.; Zhou, D., Leaching mechanism for chalcopyrite in hydrochloric acid. *Hydrometallurgy* **2012**, *113-114* (0), 109-118.
- (140) Škrobán, M.; Havlík, T.; Ukasik, M., Effect of NaCl concentration and particle size on chalcopyrite leaching in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (1), 109-114.
- (141) Carneiro, M. F. C.; Leão, V. A., The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* **2007**, *87* (3-4), 73-82.

- (142) Yoo, K.; Kim, S.-k.; Lee, J.-c.; Ito, M.; Tsunekawa, M.; Hiroyoshi, N., Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Minerals Engineering* **2010**, *23* (6), 471-477.
- (143) Garlapalli, R. K.; Cho, E. H.; Yang, R. Y. K., Leaching of chalcopyrite with sodium hypochlorite. *Metallurgical and Materials Transactions B* **2010**, *41* (2), 308-317.
- (144) Velásquez-Yévenes, L.; Nicol, M.; Miki, H., The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy* **2010**, *103* (1-4), 108-113.
- (145) Yévenes, L. V.; Miki, H.; Nicol, M., The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy* **2010**, *103* (1-4), 80-85.
- (146) Nicol, M.; Miki, H.; Velásquez-Yévenes, L., The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3. Mechanisms. *Hydrometallurgy* **2010**, *103* (1-4), 86-95.
- (147) Miki, H.; Nicol, M., The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. IV. The kinetics of the auto-oxidation of copper(I). *Hydrometallurgy* **2011**, *105* (3-4), 246-250.
- (148) Lundström, M.; Liipo, J.; Aromaa, J., Dissolution of copper and iron from sulfide concentrates in cupric chloride solution. *International Journal of Mineral Processing* **2012**, *102-103* (0), 13-18.
- (149) Curtis, C. H., SOLUT/ON. Google Patents: 1975.
- (150) Smyres, G. A.; Haskett, P. R.; Scheiner, B. J.; Lindstrom, R. E., Recovery of copper and silver from sulfide concentrates. Google Patents: 1977.
- (151) Hyvarinen, O.; Hamalainen, M., Method for producing copper in hydrometallurgical process. Google Patents: 1999.
- (152) Muller, E. L.; Basson, P.; Nicol, M. J., Chloride heap leaching. Google Patents: 2011.
- (153) Habashi, F., A Textbook of Hydrometallurgy, 1993. *Métallurgie Extractive Québec, Enr., Québec, Canada*.
- (154) Sokić, M. D.; Marković, B.; Živković, D., Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* **2009**, *95* (3-4), 273-279.
- (155) Vračar, R. Ž.; Vučković, N.; Kamberović, Ž., Leaching of copper(I) sulphide by sulphuric acid solution with addition of sodium nitrate. *Hydrometallurgy* **2003**, *70* (1-3), 143-151.
- (156) Prater, J. D., Nitric acid process for recovering metal. Values from sulfide ore materials containing iron sulfides. Google Patents: 1974.
- (157) Hard, R. A., Process for in-situ mining. Google Patents: 1975.
- (158) Carnahan, T. G., Chemical mining of copper porphyry ores. Google Patents: 1975.
- (159) Lueders, R. E.; Frankiewicz, T. C., Metal leaching from concentrates using nitrogen dioxide in acids. Google Patents: 1980.

- (160) Anderson, C. G.; Krys, L. E.; Harrison, K. D., Treatment of metal bearing mineral material. Google Patents: 1992.
- (161) Arias, J. A., Heap leaching copper ore using sodium nitrate. Google Patents: 2003.
- (162) Tkáčová, K.; Baláž, P., Reactivity of mechanically activated chalcopryrite. *International Journal of Mineral Processing* **1996**, *44–45* (0), 197-208.
- (163) Maurice, D.; Hawk, J. A., Ferric chloride leaching of mechanically activated chalcopryrite. *Hydrometallurgy* **1998**, *49* (1–2), 103-123.
- (164) Godočíková, E.; Baláž, P.; Boldižárová, E., Structural and temperature sensitivity of the chloride leaching of copper, lead and zinc from a mechanically activated complex sulphide. *Hydrometallurgy* **2002**, *65* (1), 83-93.
- (165) Godočíková, E.; Baláž, P.; Bastl, Z.; Brabec, L., Spectroscopic study of the surface oxidation of mechanically activated sulphides. *Applied Surface Science* **2002**, *200* (1–4), 36-47.
- (166) Agnew, C.; Welham, N., Oxidation of chalcopryrite by extended milling. *International Journal of Mineral Processing* **2005**, *77* (4), 208-216.
- (167) Guzmán, D.; Ordoñez, S.; Aguilar, C.; Rojas, P.; Serafini, D.; Silva, W.; Díaz, C., Lixiviación de calcopirita mecánicamente activada utilizando ácido sulfúrico Sulphuric acid leaching of mechanically activated chalcopryrite. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* **2010**, (56), 32-39.
- (168) Pawlek, F., Hydrometallurgical process for extracting copper from chalcopryrite or bornite concentrates. Google Patents: 1976.
- (169) Fritz, J., Chloride complexes of copper (I) chloride in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84* (18), 2241-2246.
- (170) Rojas, A.; González, I., Relationship of two-dimensional predominance-zone diagrams with conditional constants for complexation equilibria. *Analytica Chimica Acta* **1986**, *187*, 279-285.
- (171) Nila, C.; Gonzalez, I., Thermodynamics of Cu– H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>– Cl<sup>–</sup>– H<sub>2</sub>O and Cu– NH<sub>4</sub>Cl– H<sub>2</sub>O based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams. *Hydrometallurgy* **1996**, *42* (1), 63-82.
- (172) Wang, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions I. A description of evaluation methods. *Hydrometallurgy* **1997**, *45* (1), 21-36.
- (173) Plyasunova, N. V.; Wang, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions II. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Cu<sup>2+</sup> at 298.15 K. *Hydrometallurgy* **1997**, *45* (1–2), 37-51.

- (174) Wang, M.; Zhang, Y.; Muhammed, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions III. The system Cu(I,II) –Cl<sup>-</sup> –e at 298.15 K. *Hydrometallurgy* **1997**, *45* (1–2), 53-72.
- (175) Herreros, O. G., T.; Hung, C.; Urrutia, A., Recuperación de cobre desde escorias de fusión, vía lixiviación, usando mezcla oxidante. *Innovación*. **1989**, *2* (2), 35-39.
- (176) Herreros, O.; Quiroz, R.; Manzano, E.; Bou, C.; Vinals, J., Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching. *Hydrometallurgy* **1998**, *49* (1), 87-101.
- (177) Herreros, O.; Quiroz, R.; Viñals, J., Dissolution kinetics of copper, white metal and natural chalcocite in Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media. *Hydrometallurgy* **1999**, *51* (3), 345-357.
- (178) Herreros, O.; Quiroz, R.; Hernández, M. C.; Viñals, J., Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> media. *Hydrometallurgy* **2002**, *64* (3), 153-160.
- (179) Herreros, O. Q., R.; Fuentes, G.; Salazar, C.; Viñals, J., Revisión Bibliográfica de la Lixiviación de Especies Sulfuradas de Cobre en Sistema de Cloruros. *Innovación*. **2004**, *16* (1 y 2), 49-61.
- (180) Herreros, O.; Quiroz, R.; Restovic, A.; Viñals, J., Dissolution kinetics of metallic copper with CuSO<sub>4</sub>–NaCl–HCl. *Hydrometallurgy* **2005**, *77* (3–4), 183-190.
- (181) Herreros, O.; Quiroz, R.; Longueira, H.; Fuentes, G.; Viñals, J., Leaching of djurleite in Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> media. *Hydrometallurgy* **2006**, *82* (1–2), 32-39.
- (182) Herreros, O.; Viñals, J., Leaching of sulfide copper ore in a NaCl–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–O<sub>2</sub> media with acid pre-treatment. *Hydrometallurgy* **2007**, *89* (3–4), 260-268.
- (183) Puvvada, G. V. K.; Sridhar, R.; Lakshmanan, V., Chloride metallurgy: PGM recovery and titanium dioxide production. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2003**, *55* (8), 38-41.
- (184) Vazquez-Arenas, J.; Lazaro, I.; Cruz, R., Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium. *Electrochimica acta* **2007**, *52* (20), 6106-6117.
- (185) Senanayake, G., Review of theory and practice of measuring proton activity and pH in concentrated chloride solutions and application to oxide leaching. *Minerals Engineering* **2007**, *20* (7), 634-645.
- (186) Lundström, M.; Aromaa, J.; Forsén, O.; Hyvärinen, O.; Barker, M. H., Cathodic reactions of Cu<sub>2</sub><sup>+</sup> in cupric chloride solution. *Hydrometallurgy* **2007**, *85* (1), 9-16.
- (187) Lundström, M.; Aromaa, J.; Forsén, O., Redox potential characteristics of cupric chloride solutions. *Hydrometallurgy* **2009**, *95* (3), 285-289.
- (188) Kim, E.; Kim, M.; Lee, J.; Yoo, K.; Jeong, J., Leaching behavior of copper using electro-generated chlorine in hydrochloric acid solution. *Hydrometallurgy* **2010**, *100* (3), 95-102.

- (189) Proceso Cuprochlor. *Minería Chilena* 2001, pp 41-46.
- (190) Aroca, F. B., A.; Jacob, J. , Hydroprocess 2012 Proceedings of the 4th International Seminar on Process Hydrometallurgy. In *CuproChlor®, a hydrometallurgical technology for mineral sulphides leaching.* , Casas, J. C., S.; Ciminelli, V.; Montes-Atenas, G.; Stubina, N., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 96-180.
- (191) Rauld, J. M., R.; Bustos, S.; Reyes, R.; Arriagada, F.; Neuburg, H.; Ruiz, M.; Rojas, J.; Jo, M.; D'Amico, J.; Yañez, H.; Espejo, R. Método para mejorar las propiedades hidrodinámicas de lechos aglomerados de minerales chancados finos para ser lixiviados en pila mediante un agente aglomerante que contiene en si mismo un elemento catalizador para las reacciones de recuperación de cobre desde minerales sulfurados. 1997.
- (192) Vračar, R. Ž.; Parezanović, I. S.; Cerović, K. P., Leaching of copper(I) sulfide in calcium chloride solution. *Hydrometallurgy* **2000**, 58 (3), 261-267.
- (193) Wang, S., Copper leaching from chalcopyrite concentrates. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **2005**, 57 (7), 48-51.
- (194) Limpo, J. L.; Figueiredo, J. M.; Amer, S.; Luis, A., The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions. *Hydrometallurgy* **1992**, 28 (2), 149-161.
- (195) Dalton, R.; Diaz, G.; Price, R.; Zunkel, A., The Cuprex metal extraction process: recovering copper from sulfide ores. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* **1991**, 43 (8), 51-56.
- (196) Copper, I., El Proceso de Cobre Intec. Producción de Cobre Superior y Sostenible. **2001**, 8.
- (197) Limited, T. C. El Proceso CESL. Una alternativa Medio Ambiental Superior a la Fundición., p. 4.
- (198) Hyvärinen, O.; Hämmäläinen, M., HydroCopper™—a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy* **2005**, 77 (1–2), 61-65.
- (199) Operating Instruction Mettler Toledo DE50 Density Meters Chemical Handbook Fundamental Version, Rev. 3. *Table 52*.
- (200) Operating Instruction Mettler Toledo DE50 Refractometer. Handbook of Chemistry and Physics. *70th edition*.
- (201) Dalmas, P., Conductivity measurement on pure water according to the recommendations of the USP Pharmacopoeia USP24-NF19. *International Laboratory News* **2000**.
- (202) Postigo, L., Química general aplicada. **1978**.

## ANEXOS

### Publicaciones

- Hernández, P.; Galleguillos, H.; Graber, T.; Flores, E.; Taboada, M. Effect of Seawater on the Solubility and Physicochemical Properties of Acidic Copper Sulfate Solutions. J. Chem. Eng. Data. 57, 2012.
- Hernández, P.; Taboada, M. Effect of Seawater on the behavior of Chalcopyrite Leaching in Acidic Solutions of Chloride and Nitrate. En preparación para ser enviada a la revista Hydrometallurgy.