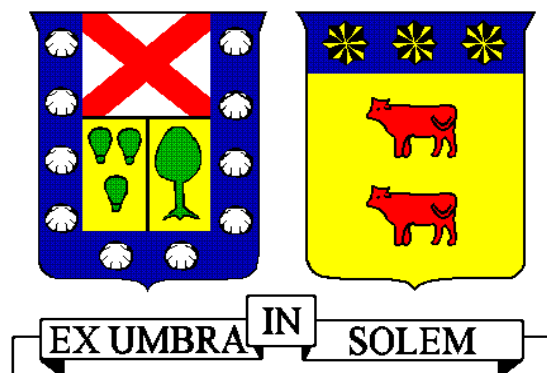


UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALURGICA Y MATERIALES
SANTIAGO – CHILE



**EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LAS
PRECIPITACIONES EN UNA SALMUERA DE
CLORURO DE SODIO SATURADA EN DIFERENTES
MEDIOS ACUOSOS.**

Memoria de titulación presentado por
SEBASTIÁN MONDACA RUIZ
Como requisito parcial para optar al título de
Ingeniero Civil de Minas

Profesor Guía Dr. Jorge Ipinza Abarca
Profesor patrocinador D. Juan Ibáñez Rivera

Abril 2024

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por todo el apoyo brindado durante todos estos años.

A Carolina por su apoyo y mantenerme siempre atento.

A mis amigos del barrio por estar ahí cuando se les necesitaba.

A mis amigos de la universidad por ayudarme a entender las materias complejas.

A mis hermanas Constanza y Trinidad.

A mi familia.

A los profesores del departamento.

Al profesor Jorge Ipinza.

A Alejandro Fuentes y Sebastián Alomar.

RESUMEN

La lixiviación clorada en Chile se inicia con la formalización de la patente CuproChlor de Minera Michilla pasando posteriormente a AMSA, que adiciona una mezcla de cloruro de sodio (NaCl) y cloruro de calcio (CaCl_2) en el tambor aglomerador, que compite al poco tiempo con la patente de Full Salt del Grupo BHP, que solo adiciona cloruro de sodio en dicho tambor aglomerador. En estas condiciones las sales adicionadas reaccionan prácticamente en forma completa en el periodo comprendido entre el aglomerado y el reposo, disminuyendo significativamente los fenómenos de precipitación.

Sin embargo, dos empresas de la gran minería del cobre que inician su transición de lixiviación de óxidos en medio sulfato ácido hacia la lixiviación clorada mediante proyectos brownfields, que no disponen de tambores aglomerados y solo de curado en la correa transportadora que alimenta la pila de lixiviación, deciden mantener este sistema cambiando la primera estación de adición de refino por la adición de una salmuera ácida, lograda mediante la mezcla de NaCl sólido y solución intermedia (ILS). Una de ellas desde la puesta en marcha (PEM) observa dificultades para lograr la extracción de cobre prometida en el proyecto (82% Cu) y después de hacer múltiples cambios para mejorar la operación solo ha logrado un máximo de 65% Cu manteniendo su condición de PEM con las implicancias negativas que esto conlleva.

Este estudio de memoria de título analiza la información experimental exploratoria que se realizó de las condiciones de operación del reactor disolvedor de NaCl en ILS, incluyendo información experimental adicional obtenida en el laboratorio de hidrometalurgia del Campus Santiago San Joaquín con el objeto de descubrir los fenómenos de precipitación de compuestos.

Los experimentos exploratorios realizados en la faena minera a escala industrial permiten concluir que la precipitación de compuestos depende del valor de pH, concentración de los iones de cloruro y sodio y temperatura. Esta dependencia de un conjunto de variables lo transforma en problema complejo de resolver a una escala industrial de operación.

La información adicional lograda a escala de laboratorio permite concluir que la masa precipitada tiende a aparecer desde los 200 g L^{-1} y a un pH bajo 2. Las precipitaciones de hierro (III) y (II) ocurren como $\text{FeCl}_{3(s)}$ y $\text{FeCl}_{2(s)}$ respectivamente y el cobre (II) como $\text{CuCl}_{2(s)}$. Además, el cobre actúa como catalizador para la oxidación del ferroso. Y las bajas de temperaturas tienden a disminuir las variaciones de concentraciones de los iones presentes.

ABSTRACT

Chlorinated leaching in Chile began with the formalization of Minera Michilla's CuproChlor patent, subsequently passing to AMSA, which added a mixture of sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl_2) to the agglomerator drum, which competed shortly after with the Full Salt patent of the BHP Group, which only adds sodium chloride in said agglomerator drum. Under these conditions, the added salts react practically completely in the period between agglomerate and rest, significantly reducing the precipitation phenomena.

However, two large copper mining companies that begin their transition from leaching of oxides in acid sulfate medium to chlorinated leaching through brownfield projects, which do not have agglomerated drums and only curing on the conveyor belt that feeds the pile of leaching, decide to maintain this system by changing the first refining addition station to the addition of an acid brine, achieved by mixing solid NaCl and intermediate solution (ILS). One of them, since the start up (PEM), has observed difficulties in achieving the copper extraction promised in the project (82% Cu) and after making multiple changes to improve the operation, it has only achieved a maximum of 65% Cu, maintaining its condition of PEM with negative implications that this entails.

This title memory study analyzes the exploratory experimental information that was carried out on the operating conditions of the NaCl dissolver reactor at ILS including additional experimental information obtained in the hydrometallurgy laboratory of the Santiago San Joaquín Campus in order to discover the phenomena of precipitation of compounds.

The exploratory experiments carried out at the mining site on an industrial scale allow us to conclude that the precipitation of compounds depends on the pH value, redox potential, concentration of chloride and sodium ions and temperature. This dependence on a set of variables makes it a complex problem to solve on an industrial scale of operation.

The additional information obtained on a laboratory scale allows us to conclude that the precipitated mass tends to appear from 200 g L^{-1} and at a low pH 2. The precipitations of iron (III) and (II) occur as $\text{FeCl}_{3(s)}$ and $\text{FeCl}_{2(s)}$ respectively and copper (II) as $\text{CuCl}_{2(s)}$. In addition, copper acts as a catalyst for the oxidation of ferrous. And lower temperatures tend to reduce the variations in concentrations of the ions present.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS.....	2
RESUMEN.....	3
ABSTRACT... ..	4
ÍNDICE GENERAL.....	5

ÍNDICE DE FIGURAS

• FIG. 1.1 <i>Esquema de la zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad.</i>	13
• FIG. 1.2 <i>Definición de los diferentes tipos de mineralización presentes en el Yacimiento Cerro Colorado</i>	14
• FIG. 1.3 <i>Depósitos de calcopirita a través del mundo</i>	15
• FIG. 1.4 <i>Ubicación de Minera Zaldívar.....</i>	16
• FIG. 1.5 <i>Diagrama de bloques conceptual para PGM y recuperación de metales base a través del proceso INTEC</i>	21
• FIG. 1.6 <i>Variación del potencial redox en función del tiempo para diferentes concentraciones de cloruro en solución.</i>	22
• FIG. 1.7 <i>Efecto de la concentración de cloruro sobre la cinética de disolución de la calcosina.....</i>	24
• FIG. 1.8 <i>Efecto del cloruro en el curado químico de un mineral de calcosina.....</i>	25
• FIG. 1.9 <i>Densidad de corriente en función del potencial redox para diferentes concentraciones de cloruro</i>	25
• FIG. 1.10 <i>Glómeros de mineral de calcopirita (izq) y cinética de disolución de la calcopirita en función del tiempo de reposo (der).....</i>	26
• FIG. 1.11 <i>Condiciones mineralógicas de dos sectores de la mina y condiciones experimentales del pilotaje</i>	27
• FIG. 1.12 <i>Cinética de extracción de cobre sin y con adición de NaCl en el pretratamiento y consumo específico de ácido sulfúrico, usando semi-pilas de lixiviación.....</i>	28
• FIG. 1.13 <i>Cinética de extracción de cobre sin y con adición de NaCl en el pretratamiento y consumo específico de ácido sulfúrico, usando semi-pilas de lixiviación</i>	28

• FIG. 1.14	Condiciones experimentales de ensayos en columnas de lixiviación. (a) Mineral Don Gabriel; (b) Mineral Papomono.	29
• FIG. 1.15	Gráfico que representa la cantidad de óxidos lixiviados por año	30
• FIG. 1.16	Representación gráfica de la recuperación de cobre a partir de octubre del 2021 ..	30
• FIG. 2.1	Gráfico que muestra las diferentes solubilidades de distintas moléculas a variadas temperaturas.....	33
• FIG. 2.2	Diagrama de Pourbaix del cloro en función del pH y el potencial redox a 25 °C, 1 atm y actividades unitarias de sus iones	35
• FIG. 2.3	Diagrama de Pourbaix del cobre en medio clorurado en función del pH y el potencial redox a 25 °C, 1 atm y actividades unitarias de sus iones	36
• FIG. 2.4	Diagrama de Pourbaix del cloro-cobre, en función del pCl y el potencial redox a 1 atm y actividades unitarias	36
• FIG. 2.5	grama de especiación de sulfato dependiendo de su concentración relativa y el pH en medio ácido.....	37
• FIG. 2.6	Efecto del pH en la distribución de especies de férrico y ferroso en medio sulfato. A presión 1 atm y 25 °C.....	38
• FIG. 2.7	Diagrama de especiación del férrico en medio clorurado. A presión 1 atm y 25 °C.....	38
• FIG. 2.8	Variación del pH en solución en función de la concentración de cloruro para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, 20°C (Osorio, 2022).....	41
• FIG. 2.9	Variación del pH en función de la concentración de ion cloruro a diferentes temperaturas y a una concentración de ácido sulfúrico constante. (Osorio, 2022).	41
• FIG. 2.10	Variación del potencial redox en función de la concentración de ion cloruro a diferentes temperaturas y a una concentración de ácido sulfúrico constante (Osorio, 2022)	43
• FIG. 2.11	Representación gráfica del logaritmo de la actividad del ion férrico respecto al pH (Hernández, 2011).....	45
• FIG. 2.12	Diagrama resumen del proceso de CuproChlor	47
• FIG. 2.13	Extracción de cobre en función de la temperatura de riego de un botadero	49
• FIG. 2.14	Lixiviación clorurada de minerales de cobre primario para Codelco-DRT	50
• FIG. 3.1	Agitador de paleta, DragonLab	51
• FIG. 3.2	Agitador magnético JKI	52

• FIG. 3.3	<i>bomba de vacío Boeco (R-300)</i>	52
• FIG. 3.4	<i>Montaje de sistema de filtración del sólido precipitado</i>	53
• FIG. 3.5	<i>Balanza analítica Revel</i>	53
• FIG. 3.6	<i>Estufa Edemet</i>	54
• FIG. 3.7	<i>Desecador</i>	54
• FIG. 3.8	<i>pHmetro Thermo Scientific</i> , ...	55
• FIG. 3.9	<i>Montaje del sistema de lixiviación y calentamiento de la salmuera ácida</i>	58
• FIG. 3.10.	<i>a) Proceso de filtrado con motor a presión, b) papel filtro después del secado en estufa</i>	59
• FIG. 3.11	<i>Masas precipitadas de 200, 300 y 400 g L⁻¹ (de arriba a abajo) después del secado de estufa</i>	59
• FIG. 4.1	<i>Representación de la concentración de cloruro respecto al pH a 1 atm</i>	65
• FIG. 4.2	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. En 100 ml de agua, con pH cercano a los 1,5. Sin Cu ni Fe. A 20°C</i>	68
• FIG. 4.3	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH 1,5, [Cu²⁺]: 5 g L⁻¹, 15°C</i>	69
• FIG. 4.4	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH 1,5. [Cu]= 0 g L⁻¹, [Fe³⁺]= 4 g L⁻¹, 15°C</i>	71
• FIG. 4.5	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 5 g L⁻¹, [Fe³⁺]= 4 g L⁻¹, 15°C</i>	73
• FIG. 4.6	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 0 g L⁻¹, [Fe³⁺]= 4 g L⁻¹, 20°C</i>	75
• FIG. 4.7	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 0 g L⁻¹, [Fe³⁺]= 4 g L⁻¹, 15°C</i>	77
• FIG. 4.8	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 0 g L⁻¹, [Fe²⁺]= 4 g L⁻¹, 25°C</i>	78
• FIG. 4.9	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 0 g L⁻¹, [Fe²⁺]= 4 g L⁻¹, 15°C</i>	80
• FIG. 4.10	<i>Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. [Cu²⁺]= 5 g L⁻¹, [Fe³⁺]= 4 g L⁻¹, 25°C</i>	82

- FIG. 4.11 Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5.
[Cu²⁺]= 5 gL⁻¹, [Fe³⁺]= 4 gL⁻¹, 15°C.....84
- FIG. 4.12 Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5.
[Cu²⁺]= 5 gL⁻¹, [Fe²⁺]= 4 gL⁻¹, 25°C 86
- FIG. 4.13 Masa precipitada y potencial en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5.
[Cu²⁺]= 5 gL⁻¹, [Fe²⁺]= 4 gL⁻¹, 15°C.....88

ÍNDICE DE TABLAS

- TABLA 1.1 Procesos en medio sulfato para sulfuros de cobre. 19
- TABLA 1.2 Procesos en medio cloruro para sulfuros de cobre 22
- TABLA 1.3 Resumen de experimentos de lixiviación de minerales de calcopirita en columnas
a nivel de laboratorio 23
- TABLA 2.1 Tabla de posibles compuestos en las soluciones acuosas, en conjunto con las
reacciones correspondientes y la energía libre de Gibbs de la reacción de formación....46
- TABLA 3.1 Especificaciones técnicas del agitador de paleta 51
- TABLA 3.2 Especificaciones del agitador magnético 52
- TABLA 3.3 Especificaciones de la bomba de vacío 53
- TABLA 3.4 Especificaciones de la balanza analítica 53
- TABLA 3.5 Especificaciones de la estufa Edemet.....54
- TABLA 3.6 Especificaciones del desecador 54
- TABLA 3.7 Especificaciones del pHmetro Thermo Scientific.....55
- TABLA 3.8 Resumen de propiedades de los reactivos 55
- TABLA 3.9 Sal adicionada por cada muestra para estudiar la solubilidad de cloruro de sodio
en agua e IPLS.....57
- TABLA 3.10 Matriz de diseño de experimentos con las condiciones específicas para cada uno
de los ensayos.....61
- TABLA 4.1 Masa precipitada para los estudios de solubilidad del cloruro de sodio en
agua.....62
- TABLA 4.2 Masa precipitada para los estudios de solubilidad del cloruro de sodio en
agua.....63

• TABLA 4.3	<i>pH final, concentración final en g L⁻¹ de los iones cloruro, cúprico, férrico y ferroso, y las masas precipitadas de cada ensayo.</i>	64
• TABLA 4.4	<i>Resultados de las variaciones de los ensayos precipitados.</i>	67
• TABLA 4.5	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del primer grupo de ensayos</i>	68
• TABLA 4.6	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del segundo grupo de ensayos</i>	70
• TABLA 4.7	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del tercer grupo de ensayos</i>	71
• TABLA 4.8	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del cuarto grupo de ensayos</i>	73
• TABLA 4.9	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del quinto grupo de ensayos</i>	75
• TABLA 4.10	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del sexto grupo de ensayos</i>	77
• TABLA 4.11	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del séptimo grupo de ensayos</i>	79
• TABLA 4.12	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del octavo grupo de ensayos.</i>	80
• TABLA 4.13	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del noveno grupo de ensayos</i>	82
• TABLA 4.14	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del décimo grupo de ensayos.</i>	84
• TABLA 4.15	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del undécimo grupo de ensayos.</i>	86
• TABLA 4.16	<i>Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del duodécimo grupo de ensayos.</i>	89
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN		11
1.1	Marco histórico y mineralogía de yacimientos:	11

1.2	Alternativas de lixiviación de minerales sulfurados de cobre:	17
1.3	Lixiviación clorurada de minerales sulfurados de cobre:	19
1.4	Planteamiento del problema:	29
1.5	Hipótesis:	31
1.6	Objetivos:	31
1.6.1	Objetivo general:	31
1.6.2	Objetivos específicos:	31
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO		32
2.1	Solubilidad de sales en agua y otros medios acuosos:	32
2.2	Salmuera:	33
2.2.1	Salmuera sobresaturada:	33
2.3	Diagrama de especiación:	34
2.4	Reacciones de Oxidación y Reducción:	39
2.5	pH:	40
2.5.1	Efecto del cloruro:	40
2.5.2	Efecto de la temperatura:	41
2.5.3	Efecto del potencial redox:	42
2.6	Jarosita de sodio (Natrojarosita):	43
2.7	Reacciones presentes:	46
2.8	CuproChlor:	46
2.8.1	ChuproChlor-T:	47
2.9	Patente Full Sal:	48
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		51
3.1	Materiales:	51
3.2	Equipos principales:	51
3.3	Reactivos:	55
3.4	Metodología Experimental:	56

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	62
CAPITULO 5: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..	92
5.1 Conclusiones.....	92
5.2 Recomendaciones	92
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS.....	94

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Marco histórico y mineralogía de yacimientos

El agotamiento de las reservas de óxidos de cobre en Chile y el mundo ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías para la lixiviación de sulfuros de cobre secundarios (calcosina y covelina) y primarios (calcopirita, bornita y enargita).

La hidrometalurgia del cobre en sus inicios estuvo orientada a la lixiviación de óxidos de cobre y cobre nativo (cobre, tenorita, cuprita, calcantita, malaquita, crisocola, entre otros). Su agotamiento en la década del 70 dio origen a la explotación de óxidos complejos denominados óxidos negros (“copper wad” y “copper pitch”), como transición al incremento gradual de los sulfuros de cobre secundario (calcosina y covelina). Actualmente, nos encontramos con una transición natural de sulfuros de cobre secundario a primarios (calcopirita, bornita, enargita, entre otros).

En cada etapa de transición durante un cierto periodo de explotación, la planta debe operar con una mineralogía de mixtos: óxidos y sulfuros secundarios, y posteriormente sulfuros secundarios con sulfuros primarios.

Durante el periodo de transición de óxidos a sulfuros de cobre secundario surgió la tecnología de biolixiviación que mediante el uso de microorganismos (bacterias como *Acidithiobacillus ferrooxidans*) se logra un ciclo virtuoso de la oxidación continua del ion ferroso a ion férrico, un poderoso oxidante para la disolución del mineral de sulfuro secundario que se complementa con la disolución del azufre elemental que se produce a consecuencia de la reacción del mineral con el ion férrico, reduciéndolo a ion ferroso. El azufre elemental, se deposita sobre la superficie mineral inhibiendo la reacción de disolución, sin embargo, por acción de la bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*, es disuelto para producir ion sulfato. Ambas reacciones biológicas son de naturaleza electroquímica, permitiendo que la liberación de electrones sea captada por estos microorganismos para producir una proteína llamada adenosin tri fosfato (ATP) necesaria para el metabolismo y desarrollo de estos últimos.

Considerando la próxima transición a sulfuros de cobre primarios, se inicia una intensa investigación a escala mundial para encontrar un reactivo lixivante capaz de disolver este tipo de sulfuros. Tempranamente, la apuesta se enfatiza en lograr una cepa bacteriana robusta para aplicar y resolver el problema. Se identifican nuevas especies oxidativas del hierro como *Lestospirillum* y *Sulfolobus*. Estas últimas bacterias son termófilas moderadas y extremas, respectivamente, por operar a temperaturas óptimas de crecimiento cercanas a 45 °C las primeras y 80 °C las segundas, diferenciándolas de las utilizadas con sulfuros secundarios clasificadas como mesófilas (operan a temperatura ambiente). En Chile se asocian BHP-Billiton y Codelco, a través de Biosigma S.A., para estudiar su aplicabilidad particularmente para la disolución de calcopirita. Los estudios que duran más de una década producen una bacteria potenciada del tipo *Sulfolobus*, que se escala a nivel de la planta piloto en las instalaciones de Spence y Codelco-DRT, descartándose su aplicabilidad debido a la falta de

tecnología para controlar y mantener en una ventana estrecha la temperatura de la solución de riego y la adaptabilidad de la población de bacterias frente a la disminución de temperatura. Inmediatamente disuelta la sociedad, BHP que se encontraba estudiando el uso del cloruro de sodio (NaCl) en la lixiviación de primarios le otorga prioridad a los mismos con un pilotaje en Spence y Cerro Colorado. Bajo la patente Full Sal se decide cambiar la biolixiviación por la lixiviación clorurada en ambas operaciones debido a los exitosos resultados que muestran una cinética más rápida con mayor nivel de extracción de cobre y una disminución del consumo neto de ácido sulfúrico. AMSA al comprar la Minera Michilla se hace dueña de la patente Cuprochlor que considera una mezcla de sales de cloruro (NaCl y CaCl_2) para lixiviar los sulfuros secundarios de cobre, aludiendo las mismas ventajas previamente indicadas y sumándole la capacidad del calcio de formar en medio sulfato el yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, mejorando con esto la conductividad hidráulica del lecho de mineral y consecuentemente la geomecánica de la roca en la construcción de las pilas.

Los dos corporativos mineros antes mencionados siguen esta línea de investigación para su aplicabilidad a sulfuros de cobre primarios, lo que da origen a las nuevas patentes Full Sal-T y Cuprochlor-T. Ambas patentes permiten la extracción de más del 70% del cobre contenido en minerales de calcopirita mediante largos tiempos de reposo (entre 30 y 50 días) y temperaturas requeridas en el lecho de mineral entre 35 °C y 45 °C. Esta temperatura surge del balance térmico con las contribuciones del calor aportado en la solución de riego y de las reacciones exotérmicas de las especies de sulfuros metálicos (cobre y hierro).

Las investigaciones orientadas a la lixiviación de la calcopirita proponen nuevas y novedosas alternativas frente a la lixiviación clorurada que bien vale sopesar. Algunas de estas son el uso del ioduro en la lixiviación de calcopirita, la tecnología Jeti, uso de nitrato (sales de caliche), lixiviación de calcopirita con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en medio oxidante, líquidos orgánicos, tecnología Ceibo, entre otras.

Los pórfidos cupríferos son los depósitos minerales más importantes del país, la mayor parte de la producción chilena de cobre proviene de estos yacimientos. Algunos yacimientos destacados de este grupo son: Chuquibambilla, El Teniente, Escondida, Collahuasi, El Salvador, Radomiro Tomic, Río Blanco-Los Bronces, Los Pelambres.

Estos depósitos que corresponden a yacimientos de baja ley y alto tonelaje son sistemas asociados a intrusiones de magmas de composición intermedia a félsica (rocas ricas en sílice alto contenido de cuarzo (Si_2O) y feldespatos, en general de colores claros y baja densidad), con textura comúnmente porfídica (rocas con cristales grandes inmersos en una matriz de cristales más pequeños), formados a menos de 4 km de profundidad (Sillitoe, 2010). Los magmas asociados a estas rocas intrusivas liberaron fluidos hidrotermales (fluidos calientes, generalmente dominados por agua, a veces ácidos, que pueden transportar metales y otros compuestos en solución al lugar de deposición o producir alteración de la roca huésped), que alteran la roca huésped y transportan metales que luego, al enfriarse, los depositan. Este proceso da lugar a la mineralización primaria o hipógena, que se produce tanto en las rocas intrusivas como en la roca huésped.

Posterior a esto, gracias a procesos supérgenos de oxidación e hidratación de los minerales (meteorización de rocas debido a la circulación descendente de aguas superficiales (oxidación, hidratación)), ocurre el enriquecimiento secundario (resultado de la alteración supérgena en depósitos minerales, en la cual la oxidación produce soluciones ácidas que lixivian metales hacia abajo y los precipitan al pasar a un ambiente reductor (nivel freático)), donde el cobre se concentra en ciertos niveles. La zonación vertical queda compuesta por: el Gossan o sombrero de hierro en la parte superior, seguido por una zona lixiviada (con escaso contenido metálico), luego de una zona oxidada con minerales oxidados de cobre, una zona de enriquecimiento supérgeno o secundario y, en la parte más profunda, la zona primaria o hipógena (Figura 1.1).

Durante las primeras etapas de explotación de un pórfido se extraen los minerales oxidados, en los niveles más superficiales, y, al llegar a las partes más profundas del yacimiento, se alcanza la zona primaria o hipógena donde la mineralogía de mena predominante corresponde a calcopirita y bornita.

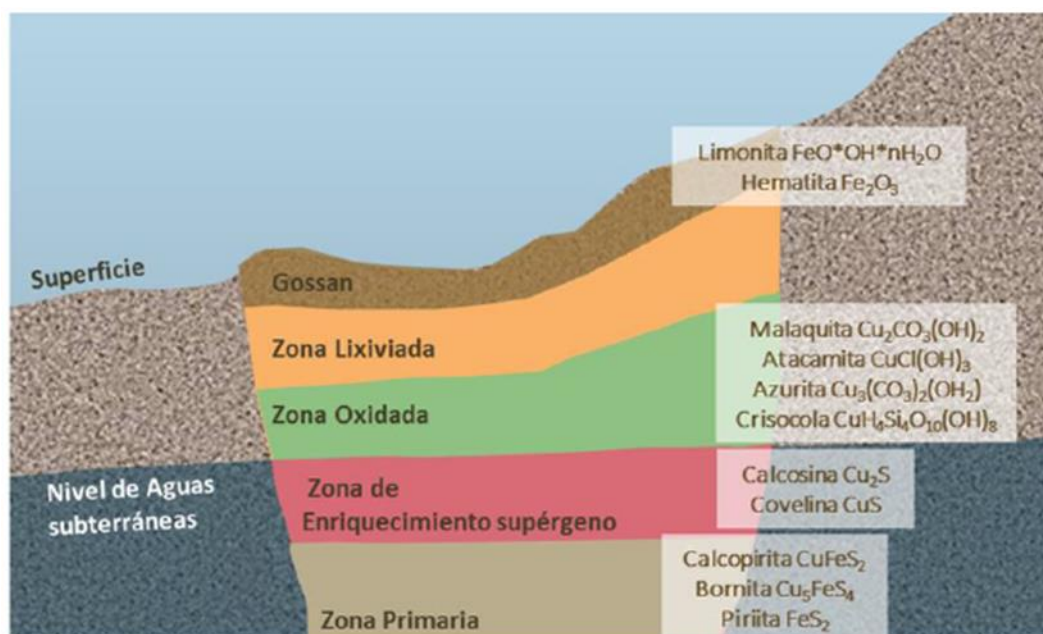


Figura 1.1: Esquema de la zonificación de un pórfido cuprífero en profundidad. (Fuente: modificado de Makshev 2004).

La mayor parte de los óxidos de cobre en sus niveles superiores de los yacimientos, estarán prácticamente agotados al 2030, lo que implica que en los próximos años el desarrollo de la industria minera nacional se basará en explotar las reservas mineras de sulfuros primarios, para las cuales actualmente se utilizan los procesos de concentración por flotación de minerales y para aquellos de más baja ley, se buscan alternativas por la vía hidrometalúrgica.

Existen algunos sondeos de exploración que no llegan a la base de la mineralización supérgena. La zona de transición (la unidad MSH, mezcla de sulfuros supérgenos e hipógenos), se ha definido utilizando mapeo de sondeos y análisis químico secuencial de cobre. En algunos casos, los análisis secuenciales empiezan y terminan en un intervalo

demasiado corto para poder definir adecuadamente el espesor de la zona MSH. De manera complementaria al proyecto “Full Sal” llevado a cabo por Minera Spence del mismo grupo minero, que inició en el 2017 la lixiviación con cloruro de sodio de sus sulfuros de transición, Minera Cerro Colorado ha iniciado este mismo proceso durante el 2018. La proyección de extracción de cobre para cada una de estas zonas de explotación usando la lixiviación salina, se indica en la Figura 1.2.

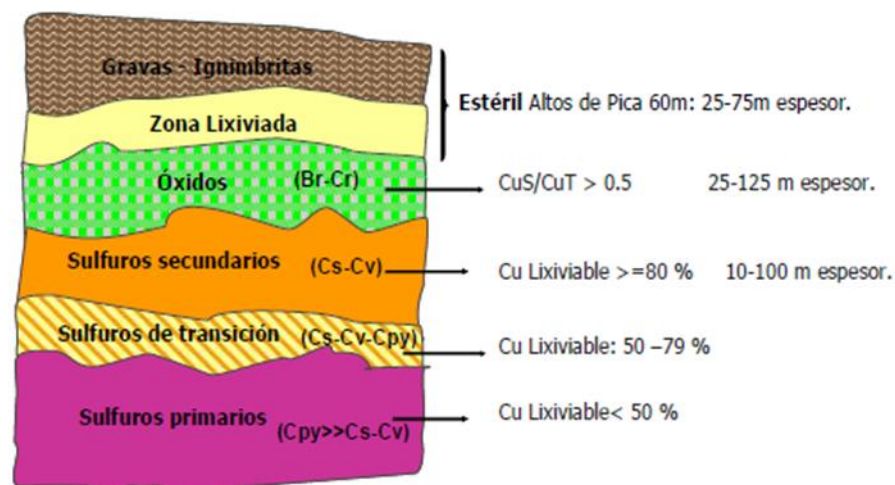


Figura 1.2: Definición de los diferentes tipos de mineralización presentes en el Yacimiento Cerro Colorado (Hofmann, 2012).

La calcopirita es el mineral de cobre más común en la Tierra (Nesse, 2000). La calcopirita es de importancia significativa y ocurre en rocas ígneas y metamórficas y en vetas metalíferas (McGraw-Hill, 1998). Es un mineral de color amarillo oro que fue descubierto en la ciudad de Polk en 1847. La primera mina fue abierta en 1850 y la primera fundición fue abierta en 1885 y fue operada hasta 1987, cuando se cerró debido a condiciones económicas desfavorables (Rotuska and Chimjeleniki, 2008).

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más común en la Tierra (Nesse, 2000). La calcopirita es de primera importancia y aparece en rocas ígneas y metamórficas, y en vetas de rocas metaloferrosas (Mc Graw-Hill, 1998). Contiene muchos minerales como el cobre, el zinc, el azufre y el hierro. Todos fueron producidos en diferentes tiempos. En primer lugar, el cobre es el más importante producto y el azufre es un producto de desecho tóxico. Desde la década de 1980, el 70% del valor de la producción de la calcopirita, provino de la producción de ácido sulfúrico (Hyvarinen et al. 2003). No solamente es el más abundante de los sulfuros de cobre, sino también el mineral más estable debido a su configuración estructural (tetragonal centrado en las caras). También es el más refractario al procesamiento hidrometalúrgico. La calcopirita es el principal mineral que, por alteración y sucesivos enriquecimientos con el cobre, produce la serie, comenzando con la calcopirita y atravesando por la formación de bornita (Cu_5FeS_2), covelita (CuS), calcocita (Cu_2S) y terminando raramente como cobre nativo (Brantley, 2003).

La calcopirita está ampliamente distribuida en los Estados Unidos, pero generalmente en relación con otros minerales de cobre en igual o mayor cantidad, encontrada en Butte, Montana, Bingham, Utah, varios distritos en California, Colorado, Arizona (Nevada, 2011). Muchos cristales finos ocurren en la sección norte; ciertas ocurrencias son La Bufa, Chihuahua, charcas, San Luis Potosí, y la mina Noche Buena cerca de Mazapil, Zacatecas el sudburdy Canadá. También se encuentra en calcopirita metamórfico contenido en depósitos de piedra caliza (Bisbee, Arizona). Depósito de cristales gigantes fueron encontrados en Freirina, Norte de Chile y también grandes depósitos se encuentran en el norte de México (Hershel, 2011). Un gran depósito de alta calcopirita también puede ser encontrado en baluba, Medio de Lusaka (Zambia). Una buena parte de cristales de calcopirita ocurre en muchos lugares como Akita, Ugo y las prefecturas de Tochigi, en Japón (Chuck y Virginia, 2011).

Depósitos de calcopirita de todo el mundo están representados en la Figura 1.3. Es un mineral bastante común y, por lo tanto, sólo las mejores localidades se mencionan en este.

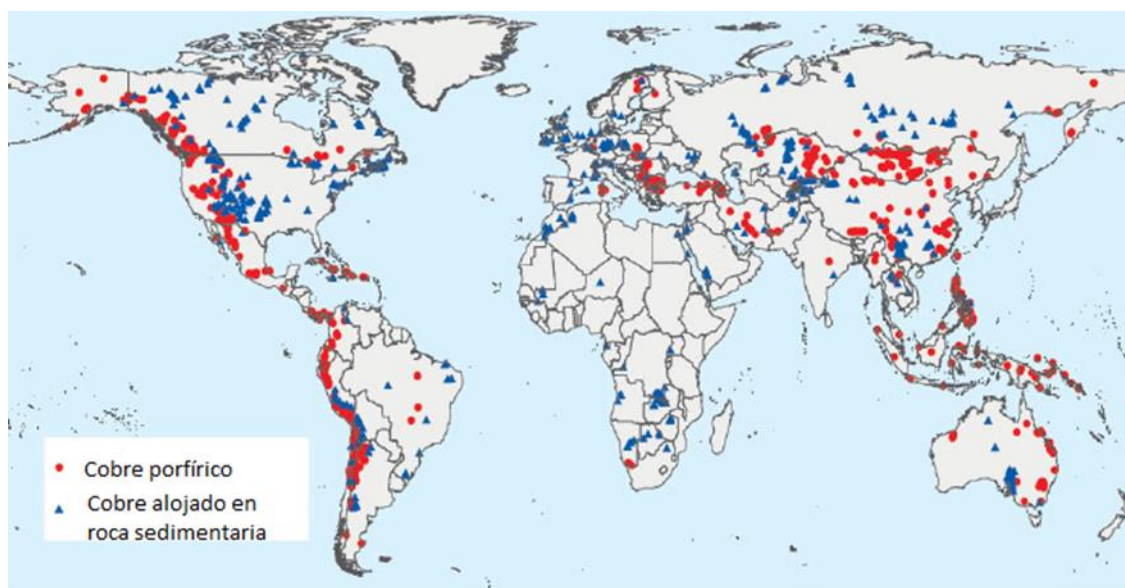


Figura 1.3: Depósitos de calcopirita a través del mundo. (Chuck y Virginia, 2011)

Los yacimientos de minerales sulfurados que incluyen la calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS) representan la mayor fuente de metales base (Cu, Zn, Pb, respectivamente), mientras que la pirita (FeS_2) está virtualmente ubicada como un mineral metalífero en los depósitos de yacimientos de sulfuros (Crang and Vanghan, 1994). La primera etapa en la recuperación de un metal desde su mineral es encontrar cuerpos mineralizados en los que los sulfuros metálicos están presentes en cantidad suficiente y como un resultado de la oxidación natural de los minerales sulfurados debido a la erosión subterránea. La técnica de exploración de polarización inducida consiste en la aplicación de una serie de pulsos de corriente a dos electrodos insertados en el suelo y analizando la tensión inducida en dos diferentes electrodos también insertados en el suelo (Jones, 1999).

En el Norte de Chile, Región de Antofagasta, Minera Zaldívar es una empresa que se dedica a la extracción, producción y venta de cátodos de cobre fino. Es perteneciente al grupo de Antofagasta Minerals (AMSA), que también está compuesta por Minera Los Pelambres, Minera Centinela y Minera Antucoya.

En la actualidad Minera Zaldívar produce cerca de 87.732,7 toneladas de cobre en cátodos y 1176,6 toneladas en cobre concentrado. Este yacimiento se encuentra en la precordillera Andina, en la región de Antofagasta, Chile, a 3300 msnm y a 190 km dirección sudeste de la ciudad de Antofagasta.



1.2 Alternativas de lixiviación de minerales sulfurados de cobre

El gran problema de la lixiviación de minerales sulfurados de cobre en medio ácido sulfúrico es la formación de capas de producto insoluble y poco porosa sobre la superficie del sulfuro mineral que finalmente lo pasiva. Esta capa pasiva puede corresponder a: i) azufre elemental, ii) óxido de hierro, iii) sulfuro menos reactivo que la calcopirita, iv) polisulfuro rico en cobre deficiente en el metal, debido a propiedades de semi-conductor (de tipos n y p).

En medio sulfato existen al menos tres procesos probados a escala comercial para sulfuros primarios: Total Pressure Oxidation, MT-DEW-SX process, Alliance Copper BIOCOPTM process, y a escala piloto los procesos que se destacan son The Anglo American Corp/University of British Columbia Copper process (ACC/UBC) y Biosigma de Codelco. Estos procesos se describen a continuación.

Total Pressure Oxidation-TPOx (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge): Como dice su nombre, es un proceso a alta presión y temperatura de manera que se oxidan todos los minerales sulfurados y azufre en ellos. Esta tecnología se desarrolló en Estados Unidos en 1950 para la recuperación de cobre, cobalto y níquel de minerales complejos. Phelps Dodge aplicó esta tecnología a gran escala en la planta Bagdad de Arizona. La lixiviación de concentrados se lleva a cabo en autoclave a una temperatura de 220-230 °C y una presión de 30-40 atm. Una vez que se lixivia el concentrado, se realiza un enfriamiento en suspensión y un lavado en un circuito de decantación a contracorriente (CCD). El flujo de la autoclave se fusiona con una solución de lixiviación de reserva (reciclada de SX) para proporcionar PLS a las etapas de SX-EW. El residuo del proceso de lavado se neutraliza con cal en cuatro etapas. En caso de existir metales preciosos, el residuo neutralizado puede ser lixiviado con cianuro. (Marsden, Brewen, & Hazen, 2003) Se puede decir que es un proceso probado (Dreisinger, 2006) y podría ser parte de las posibilidades para algunos yacimientos de Chile (BASF, 2017).

MT-DEW-SX process (Freeport-McMoRan ex Phelps Dodge): el proceso consiste en lixiviación a presión y temperatura media en medio sulfato. El concentrado de calcopirita es molido hasta obtener un tamaño de partícula (P80) de 7 micrones, que posteriormente ingresa a un reactor autoclave donde es lixiviado a presión de 14 atm y a una temperatura entre 140-180°C. Luego se realiza una separación sólido-líquido, obteniendo una solución de lixiviación que pasa directamente a electro-obtención (EW). El electrolito (con un contenido de cobre muy bajo) se recicla y se devuelve al reactor de autoclave o se mezcla con solución de lixiviación de retorno y se alimenta a extracción por solvente (SX). El refinado de SX se envía a las reservas de lixiviación (stockpile leach) y la solución descargada es enviada a EW para la obtención del cátodo de cobre final. (Wang S., 2005) A finales del año 2003 se realizaron pruebas piloto en Hazen Research Inc usando el circuito MT-DEW-SX para el tratamiento de concentrados de la mina Bagdad (Arizona) y Cerro Verde (Perú), cuya mineralogía es principalmente calcopirita. Las recuperaciones de cobre fueron 97,5% para el caso de Bagdad y entre 96% y 97% para Cerro Verde. Luego se decidió convertir Bagdad de

lixiviación a alta temperatura a MT-DEW-SX. El año 2005 se completaron las pruebas de demostración comercial, por lo que se puede considerar que el proceso está preparado aplicación industrial (Marsden, Wilmot, & Smith, 2007).

BioCop™ process: Ha sido desarrollado por el grupo de biotecnologías de BHP Billiton, en Sudáfrica, pero el año 2000 Codelco y BHP Billiton constituyen Alliance Copper Ltd. Empresa que comienza el proceso de validación tecnológica de biolixiviación de concentrados a escala industrial en Chuquicamata, planta que fue puesta en servicio en el año 2003 con capacidad para 200 toneladas por día. Se caracteriza por la utilización de bacterias termófilas a una temperatura de 78°C y a una presión de 1 atm, para la oxidación y lixiviación de cobre desde concentrados de sulfuros obteniendo PLS con concentraciones de 35 g/L de cobre soluble. El sistema consistía en un circuito de chancado, molienda, biolixiviación en tanques, decantación, filtración y almacenamiento del PLS. Luego el PLS es dirigido a SX-EW. (Batty & Rorke, 2006) El proceso es similar al de TPOx, la diferencia es que proceso de biolixiviación se realiza una neutralización del ácido en dos etapas con la adición de caliza a la pulpa de biolixiviación, lo que puede elevar los costos, pero se ve compensando en comparación con TPOx, donde se requieren elevadas presiones para el proceso. Si bien existen dificultades con la temperatura y los esfuerzos de cizalla con las bacterias, se considera una tecnología probada para concentrados de cobre (Dreisinger, 2006).

The Anglo American Corp/University of British Columbia Copper process (ACC/UBC): Consiste en lixiviación a temperatura media para concentrados de calcopirita. El concentrado pasa por una etapa de remolienda hasta obtener un P80 entre 5 y 20 micrones luego es lixiviado a temperatura de 150°C con tiempo de residencia de 2 horas y presión moderada en un sistema ácido-sulfato. Se añade un surfactante⁵ que dispersa el azufre elemental, evitando la pasivación de la calcopirita durante la lixiviación. El cobre es recuperado por SX-EW para la producción de cátodos. Se distingue de otros procesos por altas recuperaciones de cobre, alrededor del 95%, formación de jarosita y azufre elemental. Es posible recuperar metales nobles de los residuos de la autoclave mediante cianuración directa, obteniéndose recuperaciones del orden del 80%. El proceso fue probado en planta piloto y podría ser aplicado a escala comercial (Dreisinger, 2006).

Biosigma (Codelco): El proceso consiste en el riego de pilas con soluciones enriquecidas con bacterias y otros microorganismos específicos que son generadas en una planta de producción de biomasa por bioreactores, el PLS obtenido es enviado a SX y luego a EW. Las bacterias son capaces de disolver hierro y azufre, liberando el cobre y dejándolo en forma soluble. Las pruebas piloto se realizaron en la División Radomiro Tomic de Codelco en pilas de 25 mil toneladas de mineral que presentaba sulfuros y minerales oxidados de cobre. El tiempo de lixiviación fue de 30 días alcanzando una recuperación del 46%, 10 puntos por sobre la tecnología convencional de biolixiviación, destacando un aumento de 17% en la recuperación de cobre desde calcopirita (COCHILCO, 2016).

Existen otros procesos en medio sulfato los cuales son variantes de los procesos descritos anteriormente. En la Tabla 1.1 se presentan algunos de los procesos que han avanzado más allá de pruebas de laboratorio en medio sulfato y sus características principales.

Tabla 1.1: Procesos en medio sulfato para sulfuros de cobre. (Fuente: Elaborado por Cochilco, 2017).

Proceso	Método	Estado	Temperatura (°C)	Presión (atm)	P ₈₀	Recuperación %	Ventaja	Desventaja
Total POX	Alta presión, alta temperatura	Comercial	200-230	30-40	53 um	95	Usa SX-EW	O ₂ Altas temperaturas
MT-DEW-SX	Media T/P	Comercial	140-180	14	7um	96-97	Buenos resultados comerciales	Remolienda
ACC/UBC	Temperatura media	Piloto	150	10-12	5 -20 um	95	Recuperación. de oro	Ácido como sub producto
BioCop	Bacterias	Comercial	85	1	37um	30	No hay problemas con As	Requiere neutralización
Biosigma	Bacterias	Piloto	25	1	1 ½ in	46	No requiere bajos molienda	Recuperación baja

La lixiviación de sulfuros de cobre en medio sulfato se puede catalogar como una tecnología probada, conocida de hace años, con modelos a escala industrial y que permite recuperar metales preciosos, sin implementar una mayor inversión. En el período actual, esta técnica permitiría utilizar la capacidad instalada de los circuitos de extracción por solventes y electro-obtención para la lixiviación de sulfuros de cobre. Algunas de las desventajas de esto son los elevados costos de operación por uso de energía para aumentar presiones y temperaturas, y para molienda fina ya que se necesita un tamaño de partícula pequeño. Una dificultad extra ocurre en el caso de minerales con arsénico, donde no existe un control de la oxidación de elemento por lo que puede precipitar como arseniatos, que disminuyen la recuperación de metales como el oro.

1.3. Lixiviación clorurada de minerales sulfurados de cobre

De acuerdo con la revisión tecnológica realizada por Larenas (Larenas, 2013), en los últimos 20 años se han realizado varios proyectos de investigación y desarrollo con el fin de incrementar la eficiencia de los procesos ya existentes, tanto por la vía hidrometalúrgica como pirometalúrgica del cobre. En ese contexto, los desarrollos aplicados para aprovechar los beneficios de cada tipo de procesamiento han sido escasos, por lo cual la brecha entre ellos y el foco de aplicación se ha mantenido, salvo esfuerzos aislados de algunas empresas productoras de cobre (Larenas, 2013).

Existen diversos desafíos al procesamiento hidrometalúrgico de sulfuros primarios, por lo que se han explorado distintas alternativas que motivan el desarrollo de tecnologías que los solucionen. Entre estos desafíos se destacan (Dreisinger, 2006):

- Cinética muy lenta: Los sulfuros primarios poseen una cinética catalogada como “muy lenta” en el proceso de lixiviación del cobre del mineral que lo contiene, por lo que se requiere encontrar las condiciones que aceleraran el proceso.
- Formación de capa pasivante: Uno de los mayores desafíos en la lixiviación de sulfuros, ya que limita el acceso del agente lixivianante al mineral. El mayor desafío es impedir o limitar su formación.

- Utilización de las plantas hidrometalúrgicas existentes: estas plantas se están quedando sin alimentación debido al agotamiento de minerales oxidados de cobre, pero los procesos podrían ser funcionales para el procesamiento sulfuros.
- Economías de escala: las opciones hidrometalúrgicas permiten expansiones modulares, al ser menos sensibles a los efectos de escala que las fundiciones, lo que sería útil para ampliaciones de capacidad productiva.

La lixiviación con agua de mar desarrollada por Minera Tocopilla (Lipised) y posteriormente aplicada a mayor escala por Minera Michilla (Sociedad Minera Pudahuel), representan las primeras operaciones en Chile que utilizaron el cloruro contenido en esta agua (del orden de 20 g/L Cl⁻) para mejorar la cinética de lixiviación de sulfuros de cobre secundarios y mezclas con óxidos. Mientras la primera solo usaba el cloruro contenido en el agua de mar, la segunda incluyó la adición del CaCl₂, con la finalidad de mejorar la calidad de los glómeros formados en el proceso de aglomeración y con ello aumentar la altura de las pilas de lixiviación, debido a la formación del CaSO₄ (yeso), lo que dio origen a una histórica patente en la minería chilena.

El ion cloruro ha sido estudiado como ion lixivante para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados de cobre. Dentro de los avances concretados está la lixiviación de sulfuros secundarios con adición de cloruros a escala comercial (Larenas, 2013) pero también se ha avanzado en la lixiviación en medio cloruro aplicada a sulfuros primarios:

CuproChlor: El proceso se caracteriza por la adición de sal de cloruro de calcio (CaCl₂) en la etapa de aglomeración lo que permite mejorar las propiedades de la pila y proporciona un medio cloruro para la lixiviación. El proceso posee una etapa de lixiviación con solución intermedia y tres etapas de lavado con refino. Se obtienen altas recuperaciones entre 80% y 95% en ciclos de 90 días de riego efectivo. Se ha aplicado principalmente a sulfuros secundarios de cobre, calcosina y covelina. (Minera Michilla, 2016).

CESL Process: El proceso de Cobre CESL consiste en la lixiviación de concentrados de calcopirita en autoclave a temperatura media de 150°C y presión de 15 atm. El concentrado debe pasar por una etapa de molienda, para obtener una granulometría de 37 micrones antes de ingresar a la autoclave. Luego se mezcla ácido sulfúrico, cloruro que actúa como catalizador de oxidación y oxígeno en el reactor. Bajo estas condiciones los minerales de cobre se oxidan rápidamente y se obtiene sulfato de cobre básico (sólido), hematita, y azufre elemental. Minera Vale (CVRD) puso una prueba en planta piloto para tratar 10 mil toneladas por año de mineral con recuperaciones del 95-98% obteniéndose cátodos comercializables (Teck-Cominco, 2001). Existían planes de aplicar el proceso a escala comercial (250 mil toneladas por año), pero el proyecto fue cancelado (BASF, 2017).

Intec: la técnica consiste en tres circuitos secuenciales de lixiviación, purificación y electroobtención de un concentrado con un P80 de 40 micrones. La sección de lixiviación es una configuración en contracorriente con el concentrado y un oxidante haluro. La purificación consiste en la reducción de cobre, y remoción de plata presente en el concentrado. La etapa de electro-obtención es la etapa más importante en el proceso, aquí se

produce cobre en forma de dendritas que son lavadas y secadas bajo una atmosfera inerte. A diferencia de todos los demás procesos, el producto final no es un cátodo, sino que corresponde a dendritas de cobre que pueden ser fundidas y moldeadas posteriormente. El circuito de lixiviación opera a 95-100°C a presión atmosférica y el agente lixiviante es regenerado en la etapa de electro-obtención. (Intec Copper, 2001) (Figura 1.5).

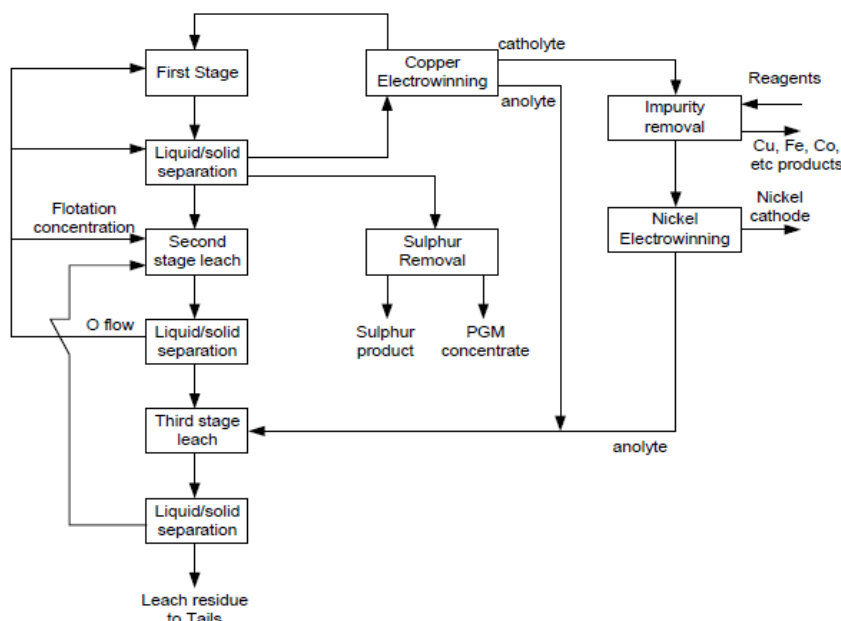


Figura 1.5: Diagrama de bloques conceptual para PGM y recuperación de metales base a través del proceso INTEC (Crest, 2000).

HydroCopper: Ideado para minerales refractarios por medio de lixiviación ácida utilizando iones cúpricos como oxidantes y altas concentraciones de NaCl. La solución obtenida pasa a la etapa de purificación, donde precipita óxido cuproso. El proceso se divide en tres etapas: lixiviación de concentrado de cobre, regeneración química y producción de semiproductos de cobre. Para la lixiviación se utiliza un reactor agitado a una temperatura de 90°C a presión atmosférica. A través de este proceso es posible recuperar oro y plata. En particular, el oro se puede recuperar desde la solución de lixiviación sin añadir etapas de lixiviación adicionales, sino que a través de carbón activado o por precipitación. En el caso de concentrados con altos niveles de arsénico, este puede ser precipitado durante la lixiviación como ferriarsenato, que es un compuesto relativamente estable. Fue probado en planta piloto el año 2004 obteniendo una recuperación del 98%. (Outokumpu Research, 2005).

En la Tabla 1.2 se resumen las características de los procesos descritos.

Tabla 1.2: Procesos en medio cloruro para sulfuros de cobre (Outokumpu Research, 2005).

Proceso	Método	Estado	Temperatura (°C)	Presión (atm)	p80	Recuperación %	Ventaja	Desventaja
CESL	Alta T/P	Piloto	150	15	37um	80-95	Menor consumo O ₂	Incorporar lavados
Cuprochlor	Pilas a Condiciones estándar	Comercial	25	1	½ in	95-98	No requiere molienda	Comercialmente sólo para sulfuros secundarios
Intec Ltd	Celda EW Vía Diafragma	Piloto	85	1	40 um	98	Se regenera el lixivante	Actualmente sólo aplicado a metales pesados
HydroCopper™	Reactor agitado	Piloto	90	1	53 um	98	Posible recuperar oro.	Infraestructura

La presencia de cloruro y en menor extensión de cobre, aumentan la velocidad a la que el hierro ferroso se oxida al estado trivalente. Una gran concentración de férrico conlleva a un alto potencial redox de la solución. La recuperación del metal desde el mineral se puede mejorar aumentando el potencial redox de la solución por sobre los 660 mV/ENH. Esto se puede lograr, por ejemplo, contactando el mineral durante el riego de la lixiviación activa con una solución ácida que tiene un alto potencial de oxidación como resultado de un contenido elevado de cloruro.

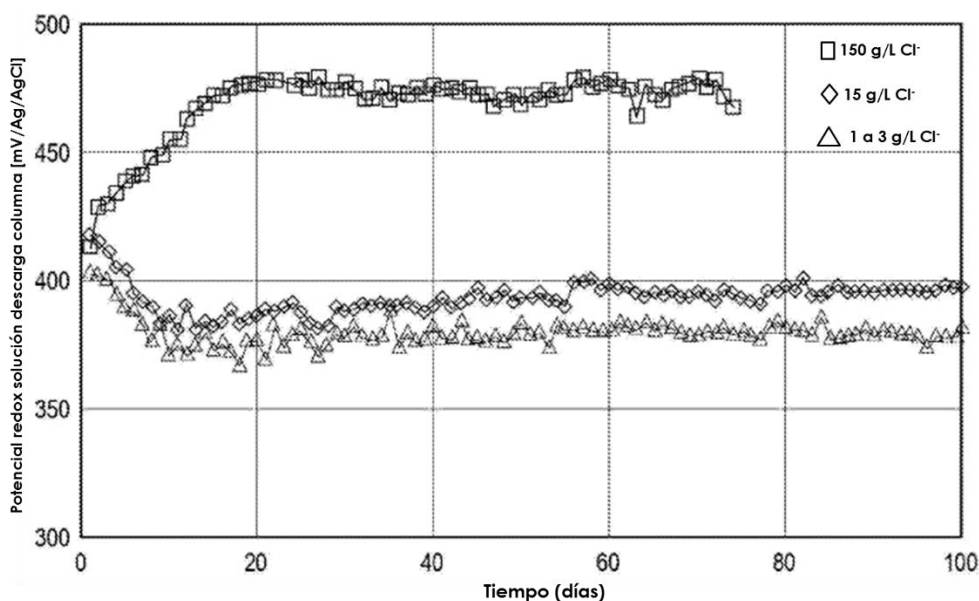


Figura 1.6: Variación del potencial redox en función del tiempo para diferentes concentraciones de cloruro en solución. (Modificado de Patente Internacional de BHP Billiton (WO 2016/094956 A1)).

La Figura 1.6, muestra la extracción de cobre desde mineral de calcopirita, con distintas concentraciones de cloruro en solución. Puede observarse que en a medida que aumenta esta

concentración de cloruro también lo hace la disolución de cobre. A los 20 días de lixiviación el potencial se mantiene constante en torno a los 420 mV/Ag/AgCl.

Los resultados mostrados en la Tabla 1.3 indican que la extracción de cobre desde la calcopirita es altamente dependiente del tipo de mineral y que los minerales de calcopirita se lixivian mucho menos que los minerales de calcosina. La máxima extracción de cobre logrado en los experimentos de lixiviación en columnas a escala de laboratorio fue cerca de 75%, para ciclos sobre 300 días (Schaming, 2011).

Tabla 1.3. Resumen de experimentos de lixiviación de minerales de calcopirita en columnas a nivel de laboratorio (Schaming, 2011).

	Hollitt (2008)		Muller (2007)				Van Staden (2008)		
Test	2	3	1	2	3	4	1	2	3
Temp. (C)	50	50	20	70	50	50	30	30	60
Bacteria	Y	N	Y	Y	Y	Y	Y	N	N
Lixivant	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate	F.S. + 130 g/L NaCl	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate	Ferric Sulphate
pH	1.5	1.5	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.5	1.5
Days Leached	140	232	229	229	230	230	338	216	294
% Cu Extracted	75%	75%	18%	74%	52%	67%	19%	17%	33%
Ore	La Granja, Peru		Aitik, Sweden				Haib, Namibia		
% Cu as Chalcopyrite	0.72%		0.25%				0.25%		
Ore Particle Size	100% < than 12 mm		Not Reported				14 to 19 mm		

La lixiviación en medio cloruro destaca por introducir mejoras en la cinética de disolución a presiones y temperatura ambiente. Además, este tipo de procesamiento permite la utilización de agua de mar directamente, contribuyendo a la menor presión sobre fuentes continentales, además de la posibilidad de regenerar los agentes lixiviantes. Por otra parte, su mayor desventaja es la corrosión excesiva de los materiales utilizados comúnmente en los circuitos de LX-SX-EW por la presencia de cloro. Esto genera problemas en etapas posteriores a la lixiviación por los residuos de ion cloruro. Este tipo de tecnologías no han sido probadas para sulfuros primarios a escala comercial.

Outotec, en conjunto a Hindustan Copper Limited (HCL), ha desarrollado un proceso para los concentrados calcopiríticos de la mina Malanjkhand, ubicada en Madhya Pradesh, India. El proceso consiste en lixiviación de concentrados con una solución de cloruro de cobre en un tanque agitado a presión atmosférica, seguido de las etapas de extracción por solventes y electro-obtención. El mineral de Malanjkhand presenta cantidades importantes de plata y oro, razón por la que se incorporan procesos para la recuperación de éstos. La plata es lixiviada junto al cobre y puede ser recuperada de la solución residual del proceso de SX para el cobre. Los residuos de cobre se vuelven a lixiviar en una solución con mayor concentración de cloruro (Outotec-HCL, 2016).

En la etapa de lixiviación, el concentrado con una granulometría de 67 micrones es incorporado al reactor donde se añade cloruro de sodio, ácido sulfúrico y oxígeno. El PLS

obtenido es purificado en la etapa de SX y el electrolito cargado pasa a la etapa de EW, mientras que el refino se recircula a la fase de lixiviación. La purga de SX contiene cobre que no fue extraído, precipitado como atacamita, por efecto del cloruro presente en la solución. Luego, esta atacamita es lixiviada con ácido sulfúrico y el PLS obtenido es recirculado al proceso de lixiviación de concentrado (Outotec-HCl, 2016).

El efecto de la concentración de cloruro en la solución lixivante para la disolución de la calcosina fue reportado por Fisher, Flores and Jhenderson (1991). La figura 1.7 muestra que al aumentar la concentración molar del ion cloruro se incrementa significativamente la disolución de la calcosina.

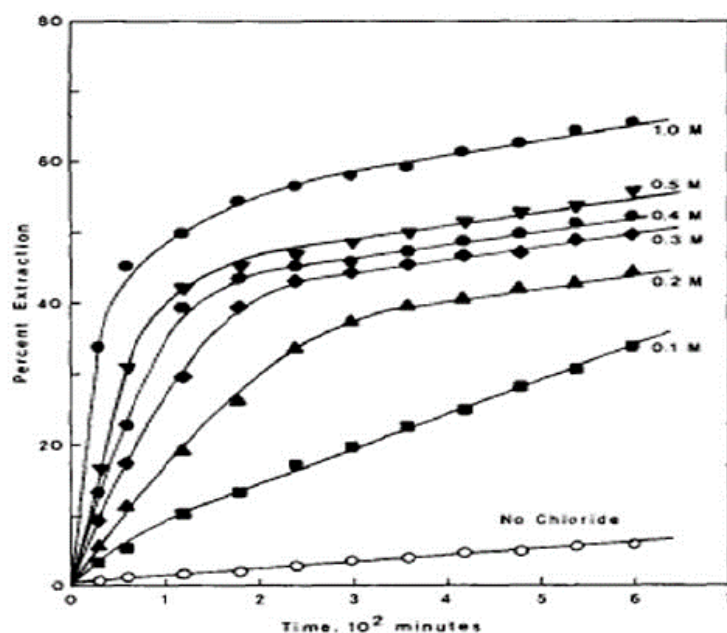


Figura 1.7. Efecto de la concentración de cloruro sobre la cinética de disolución de la calcosina (Fisher, 1991).

En un estudio sobre el curado químico de un mineral de calcosina con ácido sulfúrico concentrado en ausencia de sal contrastado con el uso de sales de cloruros de sodio y magnesio, durante un (1) mes, muestra el efecto positivo del ion cloruro en la disolución de este tipo de mineral (ver figura 1.8).

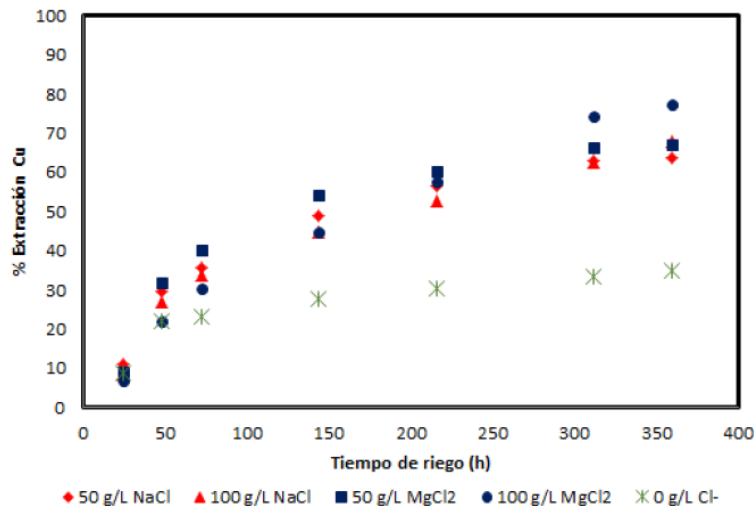


Figura 1.8. Efecto del cloruro en el curado químico de un mineral de calcosina (Fisher, 1991).

La figura 1.9 permite relacionar una concentración de ion cloruro determinada para lograr la máxima densidad de corriente. En este contexto, la calcosina requiere un umbral de concentración de cloruro de 50 g/L mientras que la covelina requiere solo 20 g/L. Para el caso de la calcopirita este valor es de 100 g/L. Nótese que la enargita no presenta un pico característico como en los casos anteriores y en consecuencia es insoluble en un medio cloruro.

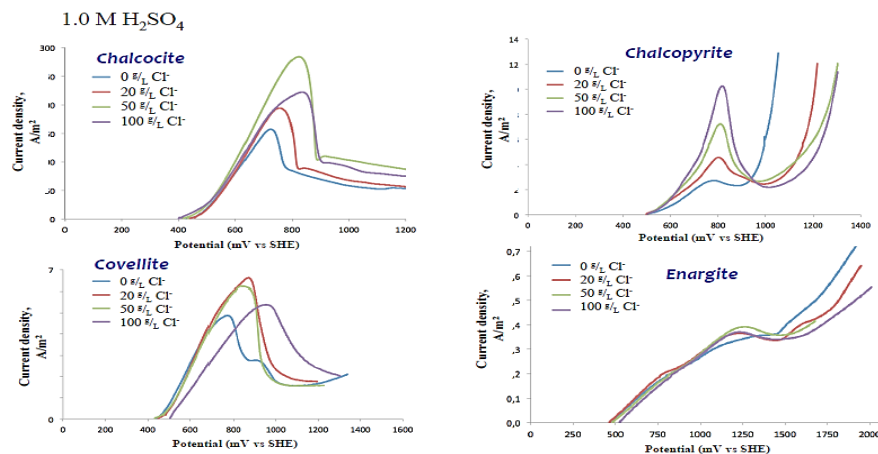


Figura 1.9: Densidad de corriente en función del potencial redox para diferentes concentraciones de cloruro (Fisher, 1991).

El tiempo de curado es clave en la disolución de los sulfuros de cobre. La figura 1.10 muestra los glómeros formados durante el proceso de aglomeración mezclando el mineral de cobre con NaCl sólido, refino y ácido sulfúrico concentrado. El gráfico de la derecha muestra que al aumentar el tiempo de reposo se incrementa la cinética de lixiviación de la calcopirita.

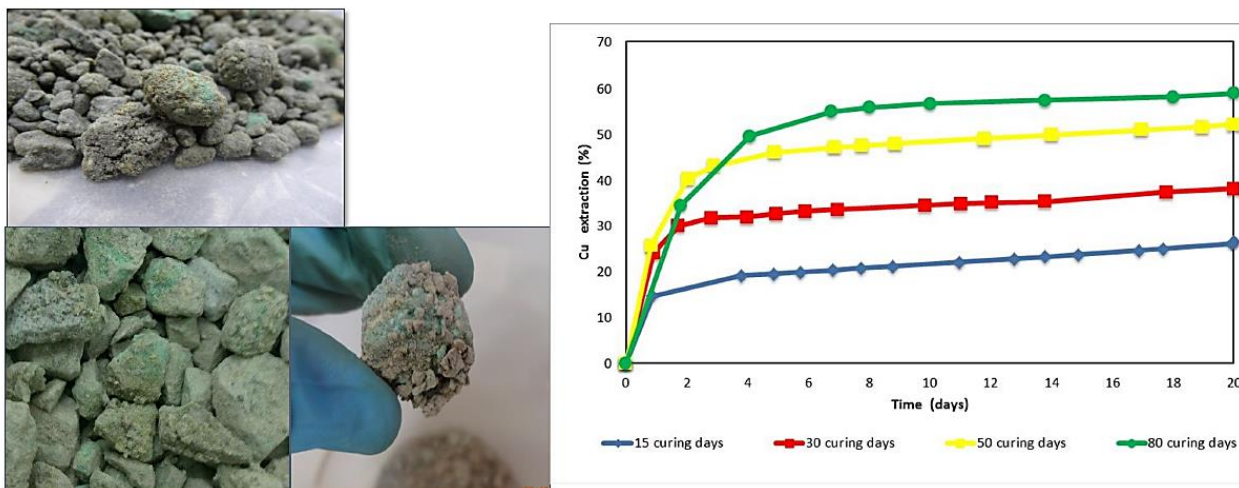


Figura 1.10, Glómeros de mineral de calcopirita (izq) y cinética de disolución de la calcopirita en función del tiempo de reposo (der) (Hassan, 2018).

Para comprender los fenómenos que se asocian a la lixiviación de la calcopirita con cloruro de sodio, es necesario analizar algunos resultados obtenidos en la industria a escala piloto con sulfuros secundarios y a nivel de laboratorio con concentrados de calcopirita. Con el conocimiento logrado de la disolución de sulfuros secundarios de cobre, es posible extrapolar la influencia del hierro comprometido en la fórmula del CuFeS_2 . Por otro lado, la lixiviación con NaCl de concentrados de calcopirita permite entender la influencia que ejerce la ganga sobre la respuesta en extracción de cobre.

Una reciente presentación sobre los resultados de los ensayos de pilotaje en semi-pilas y columnas en Minera Tres Valles (Hassan, 2018), con minerales de cobre secundarios, muestran claramente el efecto beneficioso de la adición de NaCl en el aglomerador, más que su uso en solución formando salmueras. La Figura 1.20, muestra la composición mineralógica de Don Gabriel y Papomono, destacándose el dominio de los sulfuros de cobre secundarios (calcosina y covelina). Además, se indican las condiciones experimentales utilizadas en el pilotaje en semi-pilas.

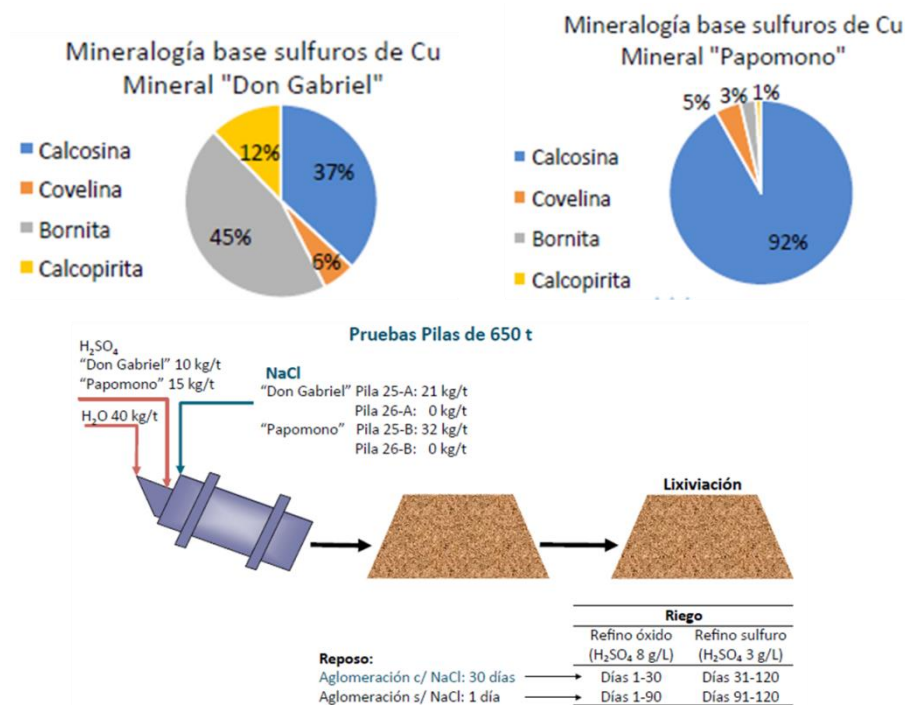


Figura 1.11. Condiciones mineralógicas de dos sectores de la mina y condiciones experimentales del pilotaje (Don Gbriel, 2020).

La Figura 1.11, muestra los resultados de extracción de cobre y consumo específico de ácido sulfúrico en la lixiviación en pila, para el mineral de Don Gabriel. Puede observarse en esta figura que en los primeros 30 días se logra extraer cerca del 55% del cobre contenido en el mineral, lo que se atribuye esencialmente al pretratamiento del mineral con NaCl sólido (21 kg/t de mineral), H₂SO₄ concentrado (10 kg/t de mineral) y refino (40 kg/t de mineral). El pretratamiento solo con H₂SO₄ y refino, en el mismo periodo de tiempo solo alcanza una extracción de cobre de 22%. Del día 30 en adelante, se observa la acción de la lixiviación propiamente tal, alcanzando con el uso de sal en el pretratamiento de un 70% de extracción de cobre a los 130 días aproximadamente, mientras que, sin esta adición de sal, la extracción de cobre es solo de 58%. También se puede observar el efecto de la adición de cloruro de sodio sobre la disminución del consumo específico de ácido sulfúrico.

Resultados análogos se pueden observar con el mineral de Papomono (Figura 1.12).

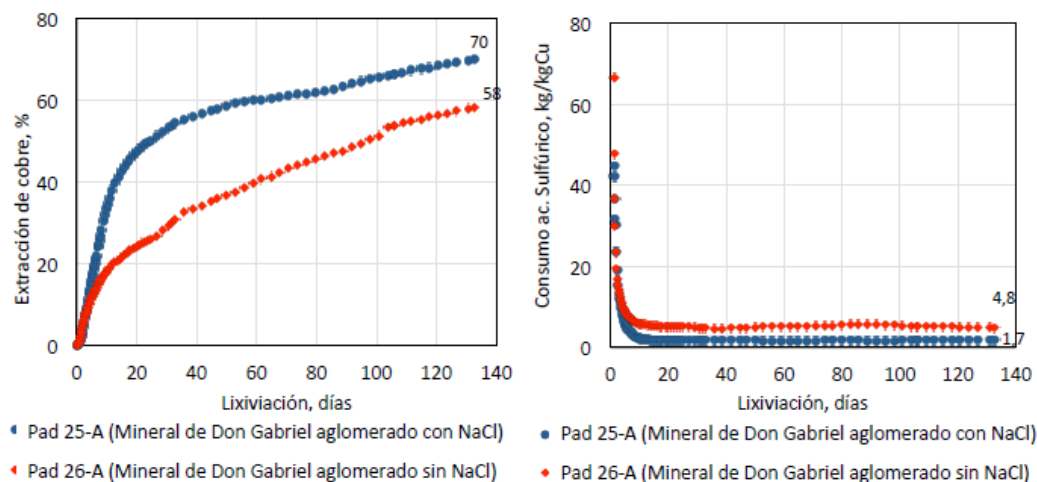


Figura 1.12. Cinética de extracción de cobre sin y con adición de NaCl en el pretratamiento y consumo específico de ácido sulfúrico, usando semi-pilas de lixiviación, para el mineral de Don Gabriel.

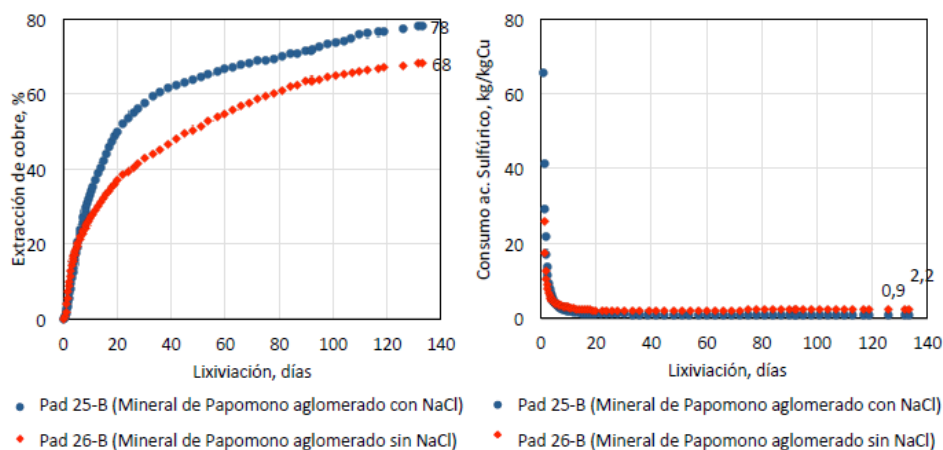


Figura 1.13. Cinética de extracción de cobre sin y con adición de NaCl en el pretratamiento y consumo específico de ácido sulfúrico, usando semi-pilas de lixiviación para el mineral de Papomono.

La comparación de las Figuras 1.12 y 1.13 permite notar que la extracción de cobre es mayor en Papomono, probablemente asociado al mayor contenido de calcosina respecto de la muestra de Don Gabriel. Sin embargo, se esperaría una mayor diferencia en extracción, considerando la significativa brecha en calcosina de ambas muestras ensayadas.

La Figura 1.14, resume los resultados experimentales de este pilotaje industrial. Puede notarse que la extracción de cobre se incrementa conforme aumenta la concentración de ion cloruro en la solución de riego (salmuera). Asimismo, este incremento de cloruro en la solución produce una disminución significativa del consumo específico del ácido sulfúrico. Cabe destacar que la extracción de cobre en estos ensayos en columnas supera significativamente las extracciones logradas con las semi-pilas de lixiviación.

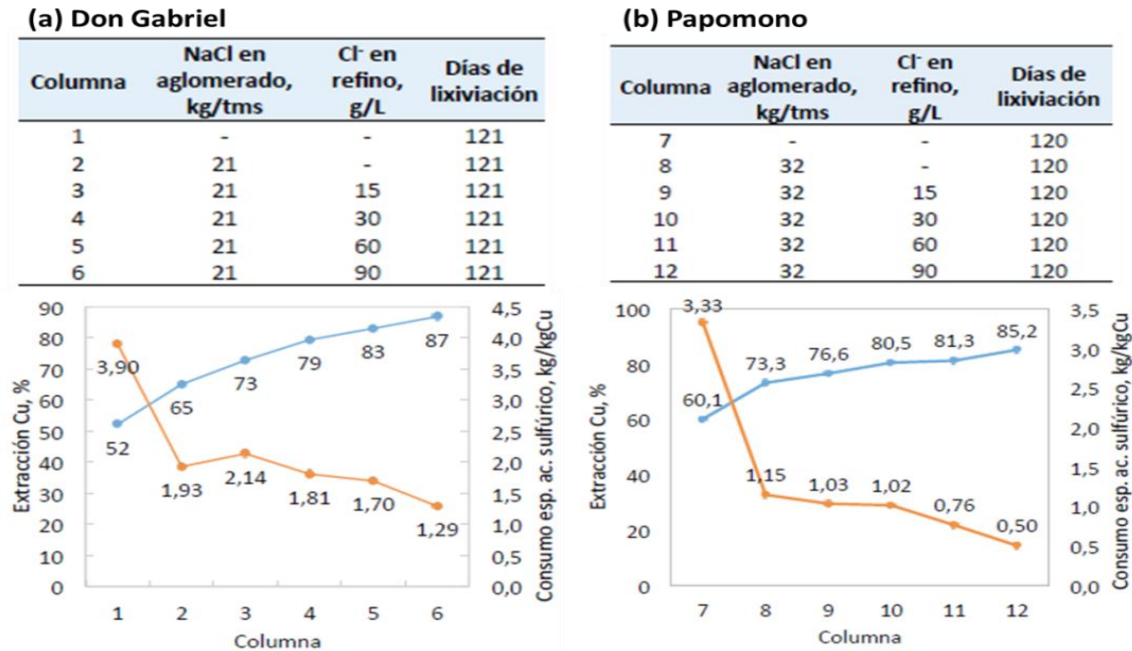


Figura 1.14: Condiciones experimentales de ensayos en columnas de lixiviación. (a) Mineral Don Gabriel; (b) Mineral Papomono.

Las principales conclusiones de este estudio indican una disminución del ciclo de lixiviación desde 300 a 120 días (cinética más rápida), incremento en la extracción de cobre de hasta 10% y disminución en un 40% del consumo específico de ácido sulfúrico.

1.4 Planteamiento del problema

Dos empresas de la gran minería del cobre que inician su transición de lixiviación de óxidos en medio sulfato ácido hacia la lixiviación clorurada mediante proyectos brownfields, que no disponen de tambores aglomerados y solo de curado en la correa transportadora que alimenta la pila de lixiviación, deciden mantener este sistema cambiando la primera estación de adición de refino por la adición de una salmuera ácida, lograda mediante la mezcla de NaCl sólido y solución intermedia (ILS). Una de ellas desde la puesta en marcha (PEM) observa dificultades para lograr la extracción de cobre prometida en el proyecto (82% Cu) y después de hacer múltiples cambios para mejorar la operación solo ha logrado un máximo de 65% Cu manteniendo su condición de PEM con las implicancias negativas que esto conlleva.

El problema planteado se asocia a la Compañía Minera Zaldívar en la que su mineral de óxidos se ha ido agotando progresivamente, obligándola a partir del 2016 empezaron a recuperar minerales de sulfuros secundarios.

El Proyecto CuproChlor Zaldívar constituye una modificación de la patente CuproChlor desarrollada por Minera Michilla, debido a que en lugar de incorporar NaCl sólido en un tambor aglomerador, se realiza la preparación de una salmuera al límite de la saturación usando una solución intermedia. Esta solución se adiciona en la correa transportadora mediante una estación denominada estación de salmuera antes del chute traspaso para

producir algún nivel de mezcla. Aguas abajo, una segunda estación adiciona el ácido sulfúrico concentrado para reaccionar con la salmuera que impregna el mineral, produciendo la formación de HCl gas, en una proporción menor a la esperada en un tambor aglomerador, no obstante, la estación de ácido sulfúrico concentrado dispone de lavadores de gases (scrubbers). El equipo disolvedor, un reactor de mezcla agitada ha producido una precipitación continua que han afectado el cumplimiento de la promesa de proyecto en relación con la extracción de cobre que está en el orden de 45% a 50%, debiendo cumplir un valor de 82% Cu. Para obtener una solución a este problema, el presente tema de memoria buscar estudiar las condiciones termodinámicas en la que se produce la precipitación.

Participación de óxidos en Pila de LX

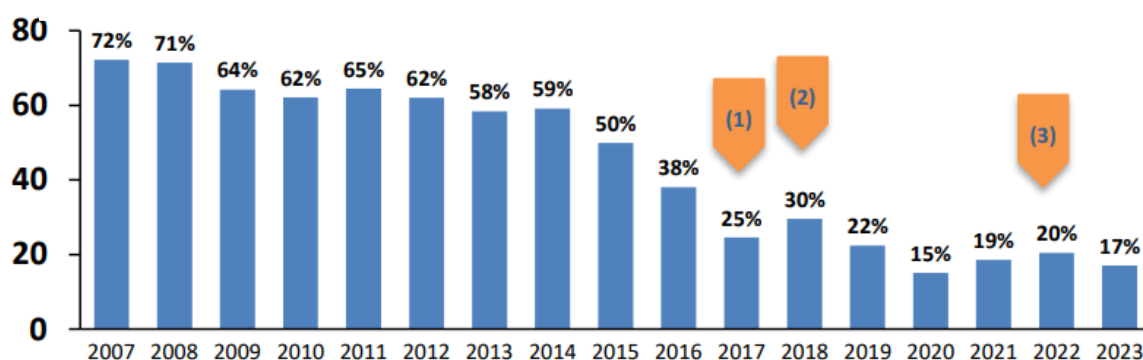


Figura 1.15: Gráfico que representa la cantidad de óxidos lixiviados por año (Espinoza, 2023).

1. Se empieza a añadir cloruro de sodio (NaCl) en forma de salmuera
2. En este año se adiciona sal de manera sólida a la correa
3. Comienza el PEM de Cuprochlor Zaldivar

Recuperación de cobre

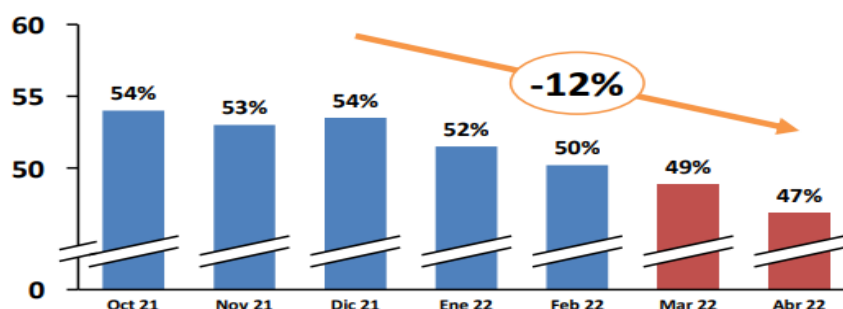


Figura 1.16: Representación gráfica de la recuperación de cobre a partir de octubre del 2021 (Espinoza, 2023).

Durante la puesta en marcha del proyecto, la recuperación sigue bajando. Algunas de las concentraciones de iones más influyentes son NaCl (340 g L^{-1}), sulfato (SO_4^{2-} , 180 g L^{-1}), magnesio (16 g L^{-1}), y aluminio (18 g L^{-1}) en aproximadamente 40 L de salmuera. En el proceso de adición y disolución del cloruro de sodio en una solución IPLS se observa una disminución en la concentración del ion férrico, de cobre y cloro durante la constitución del balance metalúrgico.

1.5 Hipótesis

Durante la preparación de salmueras mediante la adición de cloruro de sodio sólido se puede producir la formación de precipitados cuyas condiciones específicas de formación se desconoce. En este contexto, si se conocen las variables físicas y químicas que promueven su especiación, se podría controlar su ocurrencia.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

- Evaluar las condiciones físicas y químicas que minimicen la formación de precipitaciones en un reactor disolvedor de NaCl.

1.6.2 Objetivos específicos

- Estudiar la solubilidad del cloruro de sodio en agua e IPLS a diferentes temperaturas.
- Evaluar el efecto de iones individuales (Cu y Fe) y en sus mezclas sobre la solubilidad del NaCl y formación de precipitados en los electrolitos estudiados anteriormente.
- Evaluar que tipos de especiaciones se pueden formar en medio sulfato y en medio clorurado.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Solubilidad de sales en agua y otros medios acuosos

Chang en su libro de química plantea la siguiente pregunta: “¿Cómo se puede predecir la formación de un precipitado, cuando se añade un compuesto a una disolución o cuando se mezclan dos disoluciones? Esto depende de la solubilidad del soluto, que se define como la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica. Los químicos describen a las sustancias como solubles, ligeramente solubles o insolubles en términos cualitativos. Se dice que una sustancia es soluble si se disuelve visiblemente una cantidad suficiente cuando se agrega al agua. Si no es así, la sustancia se describe como ligeramente soluble o insoluble. (...)” (Chang et. al.)

Otra investigación indica que “(...) Si se cambia la temperatura se modifica la solubilidad de la sustancia y su variación depende de cada sistema. En general, los sólidos son más solubles en agua caliente que en frío, pero en ciertos casos ocurre lo contrario, tal como en algunos compuestos de calcio poco solubles, como el hidróxido de calcio (Ca(OH)_2) y el cromato de calcio (CaCrO_4). Estos compuestos, al ser calentados y llegar a una cierta temperatura comienzan a cristalizar en lugar de disolverse. (...) Los solventes que tienen moléculas dipolares, como el agua, disuelven como solutos moléculas polares y compuestos iónicos. Los solventes que tienen moléculas sin dipolos no se disuelven en agua y se disuelven en solventes no polares.” (Romero, 2015).

Dentro de los factores que afectan la solubilidad está la temperatura que resulta relevante para algunas sales como se observa en la figura 2.1. Nótese que la solubilidad del cloruro de sodio (NaCl) en agua varía muy poco con el incremento de la temperatura, a presión atmosférica

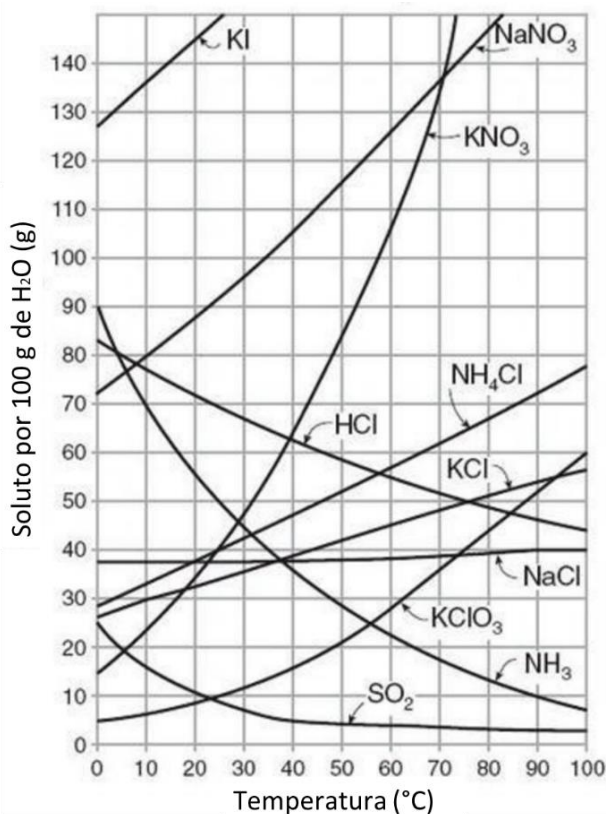


Figura 2.1: Gráfico que muestra las diferentes solubilidades de distintas moléculas a variadas temperaturas (Romero, 2015).

En este estudio se ha considerado la variable temperatura como relevante para ver su efecto en la formación y estabilidad de jarositas.

Para este estudio será necesario una curva de solubilidad del NaCl respecto a la concentración de cloruro teórica para su posterior comparación con los resultados experimentales:

2.2 Salmuera

Las salmueras son soluciones que contienen aguas y sales disueltas en forma de iones. Cuando hay presencia de sólidos no disueltos, estas salmueras deben filtrarse para eliminarlos. Los compuestos más usados comúnmente incluyen cloruro de sodio (NaCl), bromuro de sodio (NaBr), cloruro de amonio (NH₄Cl), cloruro de potasio (KCl), cloruro de calcio (CaCl₂), bromuro de calcio (CaBr₂), bromuro de zinc (ZnBr₂), entre otras. Estas sales pueden ser utilizadas de una o mezcladas en combinaciones específicas para formar una salmuera con concentraciones definidas para un determinado uso. Para el caso de este estudio solo se utilizará la primera que es el cloruro de sodio debido a mayor disponibilidad y bajo costo (Mora, 2013).

2.2.1 Salmuera saturada

En una salmuera saturada el medio acuoso actúa de una manera distinta debido a las interacciones y creaciones de partículas.

Según Luna y Mendoza (2008), en soluciones sobresaturadas existen etapas en que las fases de la solución sufren ciertos cambios. En primer lugar, está la etapa de “prenucleación” o también conocida como etapa de “inducción” en las cuales las sales precursoras se disuelven e inician las reacciones químicas. Mientras las concentraciones de las sales llegan valores de saturación, comienza el tiempo de inducción en el cual las fases de la solución están en estado metaestable a inestable, dando inicios a la nucleación. La nucleación es el proceso arranque de cuerpos sólidos muy pequeños en una solución fluida homogénea sobresaturada. Cuando la concentración de la sal llega a su etapa de saturación, comienza la etapa de crecimiento en la cual pueden formarse nanopartículas estables. Estas partículas pueden aumentar su volumen mediante los procesos de agregación y coalescencia que dan lugar a crecimientos secundarios y se llegan a formar partículas monocristalizadas. La cristalización en soluciones sobresaturadas se basa en esta secuencia de eventos interdependientes que da a lugar a una evolución continua. No necesariamente estas fases ocurren en secuencia y muchas veces pueden ocurrir de manera simultánea.

Si una solución está sobresaturada con respecto a dos fases al mismo tiempo, la fase con mayor solubilidad es la que cristaliza primero. Mientras no se hayan formado cristales, la primera especie que precipitó se encuentra metaestable. Cuando se forman los primeros cristales de la fase de menor solubilidad la concentración del soluto disminuye y la fase con mayor solubilidad se vuelve inestable se disuelve para generar especies en solución que se volverán a precipitar para contribuir al crecimiento de la fase más estable. La fase con menos estable (mayor solubilidad) actúa como reserva de material y su precipitación regula el crecimiento de la fase más estable (menos soluble).

En una dispersión coloidal existen varios tipos de interacciones atractivas entre las partículas. La estabilización de las partículas en una suspensión coloidal consiste en el encapsulado de cada partícula por medio de la adsorción de iones o moléculas. Cuando la distribución de tamaño se tiende a homogeneizar, la estabilización coloidal promueve la organización espontánea de las nanopartículas en estructuras ordenadas como cristales de nanopartículas.

2.3 Diagramas de especiación

Los diagramas de especiación o diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas que muestran las condiciones en que diferentes especies químicas se distribuyen en una solución acuosa en función del pH y la concentración de las sustancias involucradas (sólidos y sus iones). Estos diagramas son útiles para predecir teóricamente el comportamiento termodinámico de las soluciones acuosas y sus regiones de precipitaciones, y como varía esa distribución respecto a cambios en las condiciones termodinámicas que las originan (Hernández, 2012).

Los objetivos de estos diagramas son la predicción de precipitación de especies químicas en función del pH y sustancias presentes; son útiles para determinar las condiciones óptimas de pH para una extracción selectiva de una especie química; también se utilizan para saber cómo separar o purificar sustancias químicas en función del pH, esto es importante para la

extracción líquido-líquido, la cromatografía, y la precipitación selectiva (Vargas-Ramírez, 2004).

Según Muñoz, también se puede definir el diagrama como “(...) una representación gráfica del potencial en función del pH para un metal bajo condiciones termodinámicas estándar. El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito, el metal y los compuestos relacionados (...) La presencia de agentes complejantes como, por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix debido a la formación con el metal de complejos altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal-agua.” (Muñoz, 2011)

Para este estudio, los diagramas de Pourbaix son muy necesarios para conocer las condiciones en las cuales la natrojarosita, goetita y otras especies de hierro podrían precipitar frente a cambios de pH. Para esta investigación serán útiles los diagramas del cobre, del hierro y del cloro-cobre.

$$[\text{Cl}^-]_{\text{TOT}} = 36.00 \text{ mM}$$

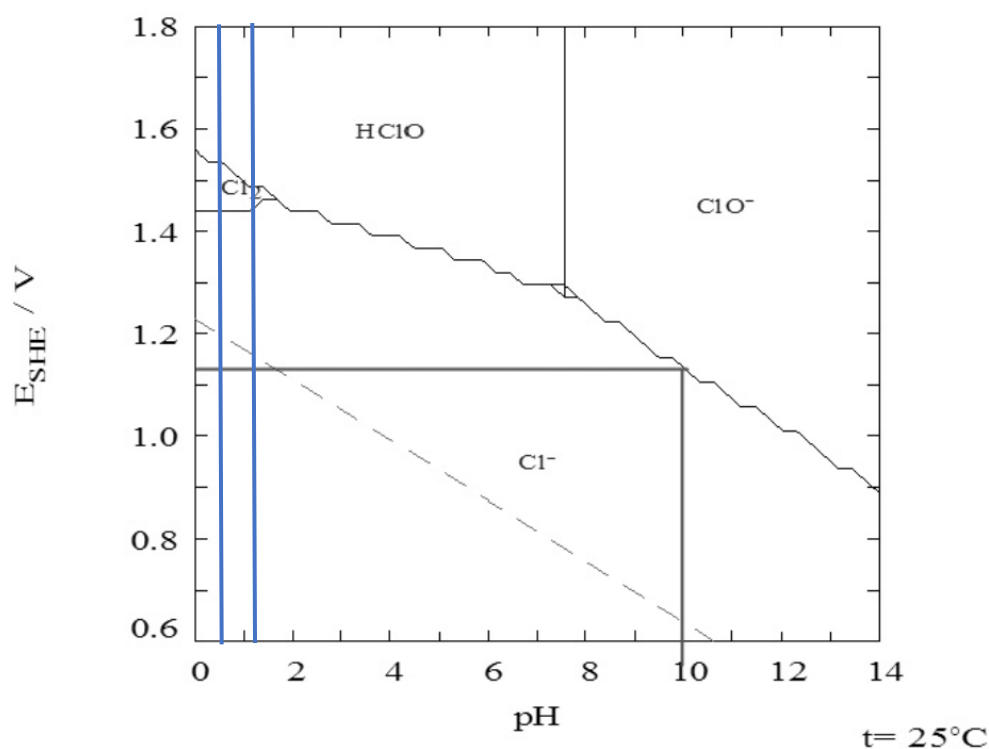


Figura 2.2: Diagrama de Pourbaix del cloro en función del pH y el potencial a 25 °C, 1 atm y actividades unitarias de sus iones (Muñoz, 2011).

Dado el estado de los experimentos y la Figura 2.2, las soluciones en equilibrio se encuentran entre el pH 0,5 y 1,2, marcadas por las líneas de color azul. Dentro de este rango y dado que

no se pasó de los 1000 mV en las soluciones, lo más probable es el ion cloruro solo se presente como anión.

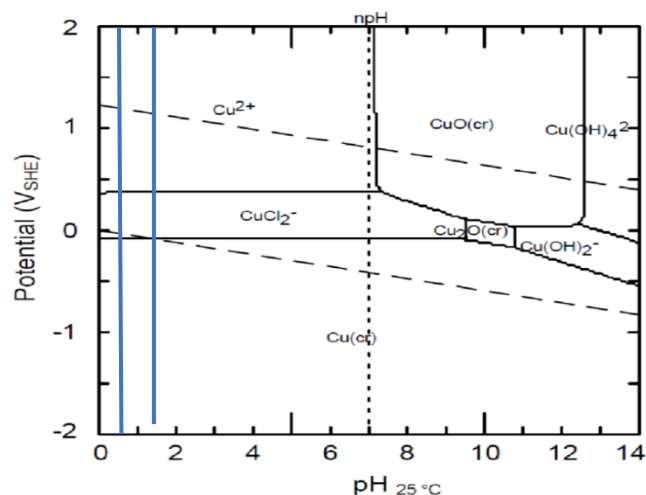


Figura 2.3: Diagrama de Pourbaix del cobre en medio clorurado en función del pH y el potencial a 25 °C, 1 atm y actividades unitarias de sus iones (Muñoz, 2011).

Dado el estado de las soluciones y la Figura 2.3, el rango de pH ya mencionado y que el potencial siempre fue positivo, las posibles especiaciones del cobre en este medio clorurado son cloruro de cobre (II) y el ion cúprico.

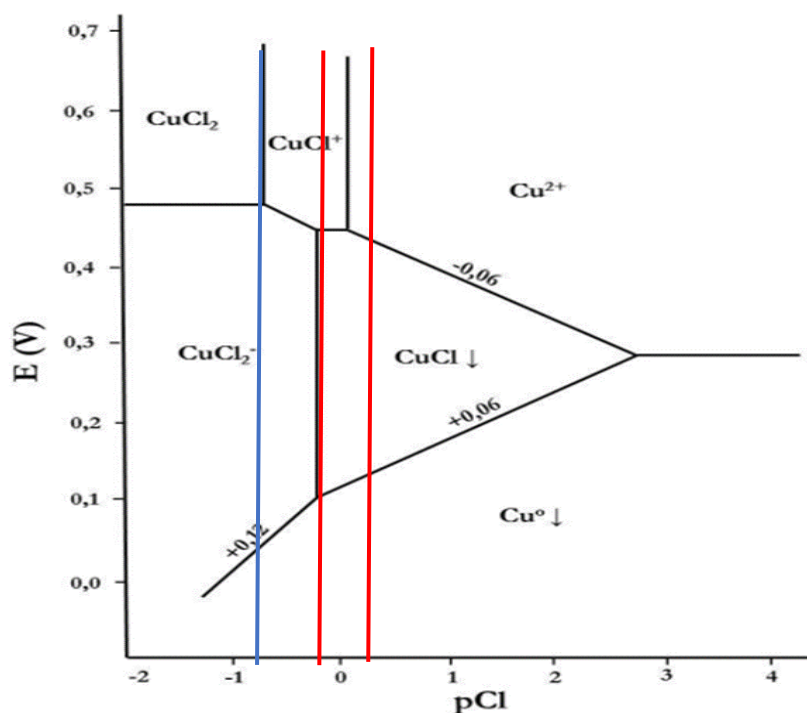


Figura 2.4: Diagrama de Pourbaix del cloro-cobre, en función del pCl y el potencial a 1 atm y actividades unitarias (Ipinza, 2014).

Dado el estado de las soluciones y la Figura 2.4, con un rango de pCl que va entre -1 y 0, dependiendo de las concentraciones de cloruro las posibles especiaciones son cloruro de cobre (I) y (II) y en sus formas de catión y anión respectivamente. El rango de color rojo indica los ensayos que se hicieron con concentración de cloruro entre los 0 y 90 g L⁻¹, por lo que se observa, las especies de la solución en presencia de cobre varían entre $CuCl$ y $CuCl^+$. El rango azul indica los ensayos que se hicieron con una concentración desde los 200 a 400 g L⁻¹, pero cuando se hace el análisis en capítulos posteriores se utiliza la concentración final de cloruro (o el pCl final). Para el primer rango los valores van entre 0,25 a -0,4 de pCl y para el siguiente, el máximo es de -0,7.

De acuerdo con Ipinza (2014) “se denomina dismutación a toda reacción de reducción - oxidación, donde un elemento es oxidado y reducido de manera simultánea, cuando la suma de los potenciales de los correspondientes pares redox es mayor a cero”.

El ion cuproso (Cu^+) normalmente en soluciones sufre una dismutación, es decir, el cobre sufre simultáneamente una reducción (de Cu^+ a Cu^0) y una oxidación (de Cu^+ a Cu^{2+}):



Sin embargo, en presencia de cloruros en condiciones acuosas, el Cu^+ puede formar complejos como $CuCl^+_{(ac)}$, lo que puede aumentar su estabilidad relativa. El cloruro cuproso ($CuCl_{(s)}$) es poco soluble en agua y en medio clorurado, pero puede formar complejos solubles en presencia de un exceso de cloruro. El cloruro cúprico $CuCl_{2(s)}$ no se descompone directamente a cloruro cuproso al calentarse, sino que puede participar en otras reacciones redox bajo ciertas condiciones (Senanayake, 1988).

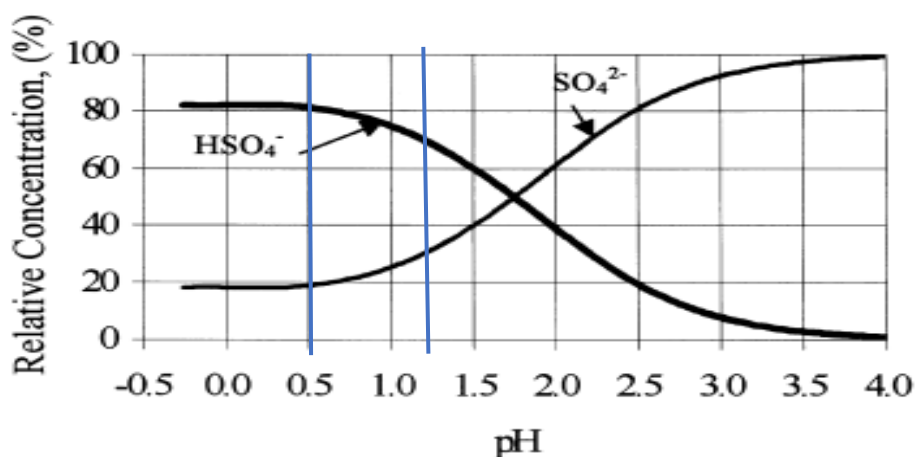


Figura 2.5: Diagrama de especiación de sulfato dependiendo de su concentración relativa y el pH en medio ácido (Casas, 2000).

Dado el estado de las soluciones y la Figura 2.5, en un rango de pH de entre 0,5 y 1,2, se encuentra en mayor abundancia el bisulfato que el sulfato para formar especies con los otros cationes.

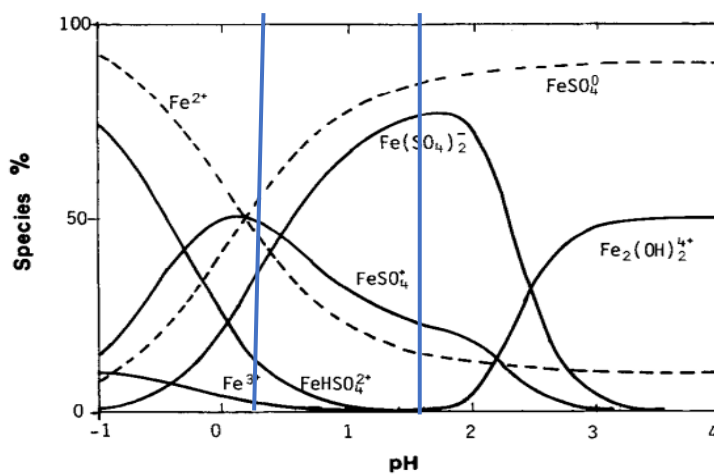


Figura 2.6: Efecto del pH en la distribución de especies de férrico y ferroso en medio sulfato. A presión 1 atm y 25 °C.

Dado el estado de las soluciones y la Figura 2.6, dependiendo las concentraciones de los iones férrico y ferroso y el rango de pH de las soluciones en equilibrio, las posibles especies que se pueden generar son las indicadas en el diagrama dentro del rango indicado por las líneas azules.

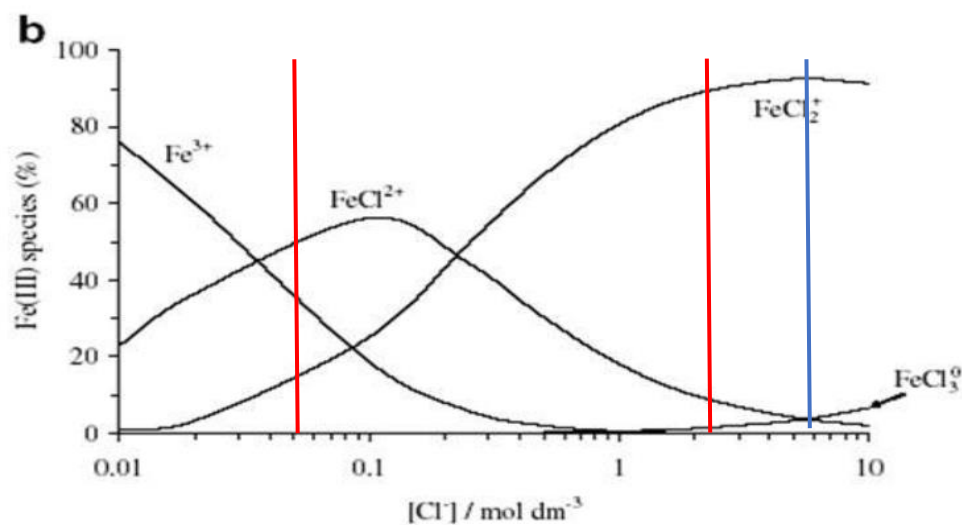


Figura 2.7: Diagrama de especiación del férrico en medio clorurado. A presión 1 atm y 25 °C.

Dado el estado en equilibrio de las soluciones al termino de los ensayos, las concentraciones finales de cloruro, y de acuerdo con la Figura 2.7, las posibles especiaciones de férrico en medio clorurado son FeCl_2^+ , FeCl_2^+ o inclusive FeCl_3 . Para el rango rojo, que son los ensayos con concentraciones entre los 0 a 90 g L⁻¹ de cloruro, es equivalente de 0,5 a 2,5 mol L⁻¹ de cloruro. Para el análisis especiación en los siguientes capítulos, se utiliza la concentración

final molar de cloruro, para este caso las concentraciones molares finales de los ensayos que precipitaron (poco y mucho) es de entre 4 M a 5,5 M de cloruro.

2.4 Reacciones de Oxidación y Reducción

Según Briand (2022) las reacciones redox son reacciones químicas en la cual se transfieren electrones, por lo tanto, ocurren dos semireacciones al mismo tiempo, la semireacción de oxidación y la semireacción de reducción.

La semireacción de oxidación es en la cual se pierden electrones, por ejemplo:



Y, además, está la semireacción de reducción que es en la cual se ganan electrones, por ejemplo:



En estos casos existen los agentes reductores y oxidantes. Los agentes oxidantes son los iones que le “quitan” electrones en la solución y los agentes reductores, son los iones que ceden los electrones a la solución. Para el caso de ambas ecuaciones anteriores, el agente reductor es el zinc, y el agente oxidante el cloro.

Además, Albarrán-Zavala aporta que “(...) Para un proceso espontáneo, dicha condición nos exige lo siguiente: el sistema físico de estudio forzosamente tiene que pasar de un estado de mayor energía a otro de estado de menor energía. (...) Por el contrario, para que un fenómeno ocurra como un proceso no espontáneo, es necesario que los alrededores realicen trabajo sobre el sistema físico de estudio, suministrándole energía. (...) En el caso de las reacciones químicas es necesario contar con un criterio termodinámico para decidir si las mismas ocurren en la dirección espontánea, por lo cual se debe recurrir a la energía libre de Gibbs.” (Albarrán-Zavala, 2008).

$$G = U + PV - ST \quad (2.4)$$

“Donde G es la energía libre de Gibbs, U es la energía interna, P es la presión, V , es el volumen, S es la entropía y T es la temperatura. Según este criterio, un proceso es espontáneo cuando la variación en la energía libre de Gibbs es negativa y es no espontáneo cuando el cambio en la energía libre de Gibbs es positivo.” (Albarrán-Zavala, 2008)

$$\text{Proceso espontáneo} \quad \Delta G < 0 \quad (2.5)$$

$$\text{Proceso no espontáneo} \quad \Delta G > 0 \quad (2.6)$$

“Cuando se consideran reacciones químicas que ocurren en condiciones de temperatura y presión constantes, entonces la variación en la energía libre de Gibbs corresponde exactamente con la energía química de la reacción, la cual puede ser considerada como trabajo químico (dirección no espontánea) o como calor liberado (dirección espontánea), según se comporte el fenómeno.” (Albarrán-Zavala, 2008)

2.5 pH

El pH, una función matemática que relaciona el potencial de la solución con la actividad del protón, es una medida de la acidez de una solución, que es adimensional y que sus valores van desde el 1 al 14 donde el 1 es lo más ácido y 14 lo más básico. Y se calcula de la siguiente forma:

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.7)$$

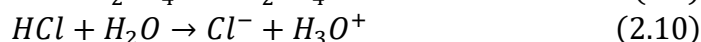
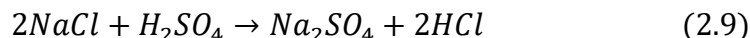
Para soluciones diluidas de protones en el acuoso, se cumple que:

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.8)$$

La disminución del pH observada en la figura 2.6 con el aumento de la concentración de cloruro para una adición de ácido sulfúrico constante, señala un incremento de la concentración de protones que solo se puede explicar por la formación de H_2SO_4 vinculada a la reacción de precipitación de la natrojarosita u otras jarositas. Asimismo, resulta trivial que al aumentar la adición de ácido sulfúrico en el PLS, se produzca una disminución del valor de pH.

2.5.1 Efecto del cloruro:

Estudios recientes (Osorio, 2022) han demostrado que el valor del pH de una solución disminuye a medida que aumenta la concentración del ion cloruro. Esto se debe al aumento de la actividad del ion H^+ , donde el cloruro se encuentra en fase acuosa, debido a que produce una disociación del ácido sulfúrico.



$$pH = -\log(a_{H_3O^+}) \quad (2.11)$$

Sin embargo, un estudio posterior indica que esta disminución del pH se debería a la precipitación del ion férrico en forma de natrojarosita y formación de ácido sulfúrico (Ipinza, 2010).

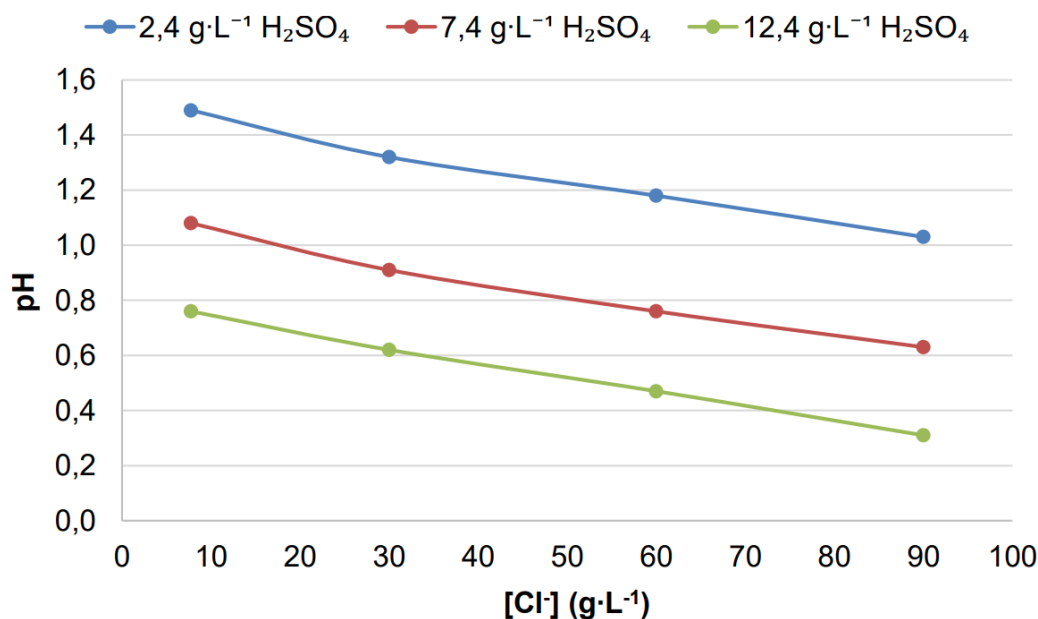


Figura 2.8: Variación del pH en solución en función de la concentración de cloruro para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, 20°C (Osorio, 2022).

2.5.2 Efecto de la temperatura

Una investigación de extracción por solventes y el efecto de la concentración de cloruro (Osorio, 2022), analiza la variación del pH con la temperatura. Se observa que a medida que aumenta la temperatura para una adición de ácido sulfúrico constante, se produce una disminución del valor de pH. Se indica que se debe que al aumentar las temperaturas las moléculas tienden a disgregarse debido al aumento de la entropía y al aumentar la proporción de moléculas descompuestas, aumenta la actividad de iones hidrógeno.

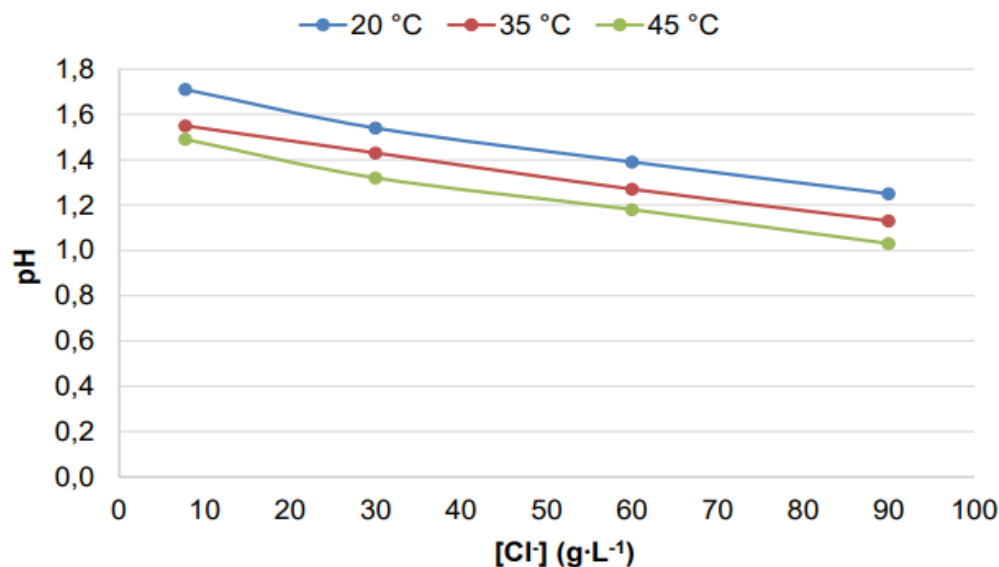


Figura 2.9: Variación del pH en función de la concentración de ion cloruro a diferentes temperaturas y a una concentración de ácido sulfúrico constante. (Osorio, 2022)

2.5.3 Efecto de potencial redox

El potencial redox es la tendencia de las moléculas químicas en solución a ceder o captar electrones (reacciones de óxido-reducción), y se mide en milivoltios por comparación con un electrodo de referencia, que suele ser el de hidrógeno (ENH) (Osorio, 2022) o a veces el de plata (E/Ag/AgCl).

Se puede definir la energía libre de Gibbs en función del potencial estándar:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.12)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs, n el número de moles, F es la constante de Faraday, ΔE es el potencial redox. Para la energía libre estándar, con el potencial estándar E^0 :

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (2.13)$$

Además, se tiene que:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \log \left[\prod_i (a_i)^{v_i} \right] \quad (2.14)$$

Donde R es la constante de los gases en Joules*mol/Kelvin, T es la temperatura, a_i es la actividad del ion i , y v_i su coeficiente estequiométrico. Reemplazando (2.10) y (2.11) en (2.12) y reordenando, se tiene que:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{(Productos)}{(Reactantes)} \right) \quad (2.15)$$

Y para 25°C:

$$\Delta E = \Delta E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \left(\frac{(Productos)}{(Reactantes)} \right) \quad (2.16)$$

Para el caso de potencial formal se tiene:

$$E = E_f^0 - \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{(Reducidos)}{(Oxidados)} \right) \quad (2.17)$$

Se debe tener presente que el potencial redox involucra una serie de reacciones electroquímicas de óxido-reducción que ocurren conjuntamente. En medios cloruros se ha observado que el comportamiento electroquímico está dominado por la cupla redox de oxidación del cloro-ferroso (reactante) a cloro-férrico (producto). Sin embargo, a temperatura constante, debido a que a medida que aumenta la concentración de cloruro en el PLS se produce la precipitación del cloro-férrico, la razón (Productos/Reactantes) en la Ec. 2.14 disminuye y consecuentemente, el potencial redox aumenta. Al aumentar la temperatura del PLS para cualquier concentración del ion cloruro, se produce un incremento de la precipitación del cloro-férrico y consecuentemente aumenta el potencial redox de la solución. Nótese que estos fenómenos tienen implícito también, una pérdida de cloruro en la solución.

Bajo estas condiciones se puede intuir que un aumento del oxígeno disuelto en el PLS, por la adición de un oxidante fuerte, podría aumentar la velocidad de oxidación del ion cloroferroso en cloro-férrico y con esto incrementarse la asociación del Na_2SO_4 con el férrico.

De acuerdo con la ecuación del potencial formal obtenida a partir de la de Nernst (2.17), para que el potencial redox del sistema sea creciente, se requiere que el valor del $[\log (\text{Fe}^{3+})/(\text{Fe}^{2+})]$ sea 0 o positivo y siempre mayor que el valor de $[\log (\text{Cl}^-)]$.

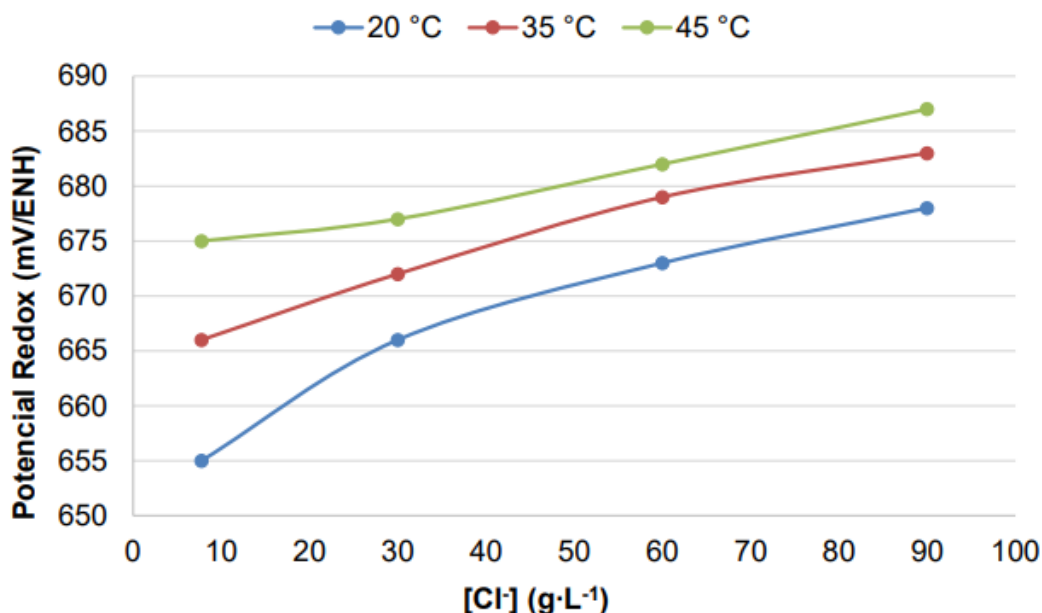


Figura 2.10: Variación del potencial redox en función de la concentración de ion cloruro a diferentes temperaturas y a una concentración de ácido sulfúrico constante (Osorio, 2022).

2.6 Jarosita de sodio (natrojarosita)

Drouet (2004) indica que “las jarositas y alunitas son miembros del super grupo de minerales alunita y pueden describirse mediante la fórmula ideal $\text{AB}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, con los sitios B ocupados por Fe^{3+} y Al^{3+} . Aunque numerosos cationes pueden ocupar el sitio A, el potasio y el sodio son indiscutiblemente lo más comúnmente encontrados en los sólidos naturales de este grupo, así como en las fases sintéticas. Se han encontrado especímenes naturales en muchos lugares de la Tierra, algunos de los cuales datan de varios millones de años. (...). Estos sucesos recientes o antiguos despiertan el interés en los campos de la arqueología y la paleoclimatología. (...) los múltiples sitios cristalográficos disponibles para la medición de isótopos estables en alunita y jarosita hacen que las muestras relacionadas con la meteorización sean candidatos deseables para estudios paleoambientales. De hecho, estos materiales pueden proporcionar información importante sobre la geocronología y el clima de la zona en la que se encuentran. La jarosita es común en ambientes de drenaje de rocas ácidas y resulta de la erosión de depósitos de minerales de sulfuro. La alunita se produce en

ambientes meteorizados lacustres e hidrotermales como producto de alteración de inerales que contienen Al, como los feldespatos.” (Drouet, 2004).

Otros autores como Shi (2022) indican que “La jarosita es un mineral de sulfato de hierro abundante en la Tierra, común en sitios de roca o drenaje ácidos de minas. (...) Es un componente clave en el ciclo biogeoquímico global del hierro. También se utiliza ampliamente como eliminador de hierro en procesos hidrometalúrgicos. (...) Debido a su estructura relativamente flexible, la jarosita también desempeña un papel importante en la atenuación de metales pesados, como Pb (II), Cu (II), As (V) entre otros. En particular, se ha descubierto ampliamente que el Pb coprecipita con jarosita en sedimentos naturales y sistemas diseñados. (...) Varias investigaciones han informado que la plumbojarosita suele existir en ambientes naturales y diseñados. Sin embargo, se han realizado estudios que confirman que la solubilidad del Pb en la jarosita es extremadamente limitada. En consecuencia, de hecho, generalmente, se forma una solución sólida de jarosita-plumbojarosita o hidronio-plumbojarosita, en lugar de plumbojarosita en el miembro final. (...). También se ha descubierto que la jarosita y la anglesita (PbSO₄) son las fases principales del residuo de jarosita producido a partir del proceso tradicional de la hidrometalurgia del zinc.” (Shi, 2022).

Se define la Normalidad (N) como el número de equivalentes de soluto en solución, en litro de solución:

$$N = \frac{\text{Equivalente de soluto}}{\text{Litros de solución}} \quad (2.18)$$

Para este contexto y tipo de reacción el equivalente de soluto se refiere a las cantidades de protones que puede ceder o aceptar una molécula. Por ejemplo, el sulfato férrico si se disocia, este ion acepta 6 protones:



Entonces su Normalidad es 6N.

En un estudio de precipitación de natrojarositas (Lopez, 1985), se experimentó con disoluciones de sulfato férrico, sulfato de cobre y soda caustica para conocer las concentraciones de NaOH necesarias para su precipitación y el efecto de iones Cu²⁺. Este estudio se hizo con disoluciones de sulfato férrico, de cobre e hidróxido de sodio, a 1N, y a temperaturas de ambiente, 60, 90 y 120 °C con un período de 15 días. Los resultados indican que, para la temperatura ambiente sin cobre, se requirió entre un 5 a 65% de NaOH, en presencia de cobre cerca entre un 5 a 25% de esta base. Para mayores temperaturas también se observaron otras precipitaciones de natrojarositas en conjunto con hematites, goethita y otros hidróxidos de hierro. Además, con este estudio, se determinó que la presencia de iones de cobre reduce la cantidad de sodio requerida para la cristalización y posterior precipitación de natrojarositas.

Otro estudio (Hernández, 2011) logró determinar el rango de condiciones necesarias para la precipitación de natrojarositas. Para este estudio se utilizó $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y NaOH , con concentraciones de 1 N y 0,5 N, con temperaturas de 25 °C y 80 °C, para las primeras temperaturas se tomó un tiempo de 7 semanas (1 N) y 4 semanas (0,5 N), y para las de 80 °C 5 horas (1 y 0,5 N). Se determinó que, para las concentraciones de 0,5 N, independiente del tiempo de envejecimiento y de la temperatura, no cristaliza la natrojarosita, pero para 25 °C se observa la cristalización de schwentmannita ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) la cual se presume que después puede precipitar como hidroniojarosita y posterior a goethita, pero en 20 semanas (Acero, 2006). A esta misma concentración, pero con una temperatura de 80 °C, a las 5 horas, se observa la precipitación de goethita, por lo que la temperatura acelera la formación de especies. Para concentraciones de 1 N, a 25 °C se observa la cristalización de natrojarositas a los 19 días, y con temperaturas de 80 °C se observa dentro de las 5 horas la precipitación de esta especie en conjunto con otros hidróxidos de hierro como la goethita. El rango de pH resultantes para la precipitación de la natrojarosita va entre 1,87 a 2,41. Para concentraciones de 0,5 N se observan pH de 2,31 a 3,24.

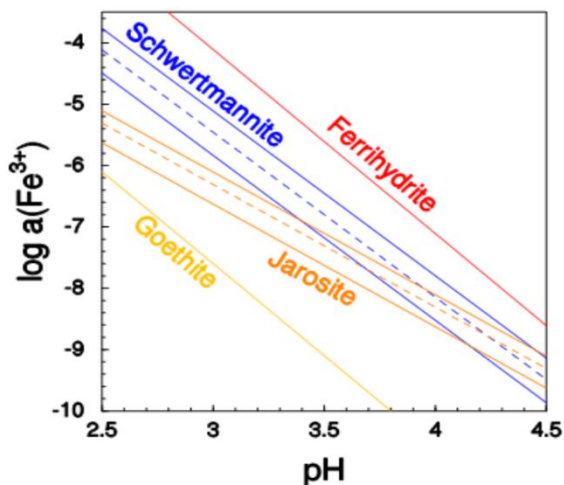


Figura 2.11: Representación gráfica del logaritmo de la actividad del ion férrico respecto al pH (Hernández, 2011).

De la figura 2.11 se puede desprender la cantidad de férrico que requiere cada especie para su cristalización en relación con el pH de solución.

2.7 Reacciones presentes:

Las reacciones químicas que ocurren en los experimentos van a depender de los compuestos que estén presentes en la solución y posterior precipitación. Esto corresponderían de acuerdo con los sets ensayos mostrados en la Tabla 3.9.

Tabla 2.1: Tabla de posibles compuestos en las soluciones acuosas, en conjunto con las reacciones correspondientes y la energía libre de Gibbs de la reacción de formación.

Compuesto	Ecuación	Energía libre de Gibbs [kJ/mol]
$NaCl$	$NaCl_{(s)} \rightarrow Na_{(ac)}^+ + Cl_{(ac)}^-$	-21,90
H_2SO_4	$H_2SO_{4(c)} \rightarrow H_{(ac)}^+ + HSO_{4(ac)}^-$	-55,20
$HSO_{4(ac)}^-$	$HSO_{4(ac)}^- \rightarrow SO_{4(ac)}^{2-} + H_{(ac)}^+$	11,4
HCl	$H_{(ac)}^+ + Cl_{(ac)}^- \rightarrow HCl_{(ac)}$	-131,20
$NaHSO_4$	$Na_{(ac)}^+ + HSO_{4(ac)}^- \rightarrow NaHSO_{4(ac)}$	0
Na_2SO_4	$2Na_{(ac)}^+ + SO_{4(ac)}^{2-} \rightarrow Na_2SO_{4(s)}$	-260,40
$CuSO_4$	$CuSO_{4(s)} \rightarrow Cu_{(ac)}^{2+} + SO_{4(ac)}^{2-}$	-38,80
$CuCl^+$	$Cu_{(ac)}^{2+} + Cl_{(ac)}^- \rightarrow CuCl_{(ac)}^+$	-5,26
$CuCl_2$	$Cu_{(ac)}^{2+} + 2Cl_{(ac)}^- \rightarrow CuCl_{2(ac)}$	-3,40
$CuHSO_4^+$	$Cu_{(ac)}^{2+} + HSO_{4(ac)}^- \rightarrow CuHSO_{4(ac)}^+$	-25,79
$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_{3(s)} \rightarrow 2Fe_{(ac)}^{3+} + 3SO_{4(ac)}^{2-}$	-2267,29
$FeCl_3$	$Fe_{(ac)}^{3+} + 3Cl_{(ac)}^- \rightarrow FeCl_{3(s)}$	-5,46
$FeCl_2$	$Fe_{(ac)}^{2+} + 2Cl_{(ac)}^- \rightarrow FeCl_{2(s)}$	-8,70
$FeSO_4$	$FeSO_{4(s)} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+} + SO_{4(ac)}^{2-}$	0,54
$FeHSO_4^{2+}$	$Fe_{(ac)}^{3+} + HSO_{4(ac)}^- \rightarrow FeHSO_{4(ac)}^{2+}$	-2,77
$FeHSO_4^+$	$Fe_{(ac)}^{2+} + HSO_{4(ac)}^- \rightarrow FeHSO_{4(ac)}^+$	-7,08
$FeCl^+$	$Fe_{(ac)}^{2+} + Cl_{(ac)}^- \rightarrow FeCl_{(ac)}^+$	-10,74
$FeCl_{(ac)}^{2+}$	$Fe_{(ac)}^{3+} + Cl_{(ac)}^- \rightarrow FeCl_{(ac)}^{2+}$	-20,28
$FeCl_2^+$	$Fe_{(ac)}^{3+} + 2Cl_{(ac)}^- \rightarrow FeCl_{2(ac)}^+$	-142,26
$Fe(SO_4)_{2(ac)}^-$	$Fe_{(ac)}^{3+} + 2SO_{4(ac)}^{2-} \rightarrow Fe(SO_4)_{2(ac)}^-$	-30,90

2.8 CuproChlor®:

Según Duque (2014), “El proceso de CuproChlor es un proceso de lixiviación de sulfuros de cobre, originalmente propuesto para ser aplicado a sulfuros secundarios que ocurre en un medio clorurado generado por la adición de cloruro de calcio y que está implementado en pilas lixiviación”. La patente de este proceso fue generada en 2004 por Freddy Aroca, Jaime Rauld, Raul Montealegre y Abraham Backit y lleva como título “Procedimiento para lixiviar concentrados de cobre, bajo presión y a temperatura ambiente, formando un gel reactivo en medio sulfato-cloruro”.

Los objetivos de esta patente son:

- Proveer un método para obtener soluciones de cobre que provengan de concentrados de cualquier tipo de sulfuro de este mineral, que posteriormente puedan ser dirigidas a los procesos de SX y EW, para obtener cátodos de cobre de alta calidad
- Conseguir un 96% de recuperación de cobre por medio de lixiviación o que sea similar con la recuperación de una fundación.
- Que la inversión en equipos sea baja
- Que sea un proceso aplicable para un rango amplio de granulometrías y mineralogía.

El hierro que se utiliza se busca conseguir en gran parte de los minerales de cobre y una pequeña parte desde la ganga para que en el ripio final las especies de hierro queden insolubles.

Sobre la invención, en primer lugar, se mezcla el concentrado de cobre con un conjunto de agentes, adicionando un poco de agua terminando en una pasta con propiedades de un gel reactivo. Posteriormente el material se lleva a estanques y se deja reposar por un tiempo previamente definido, en el cual se esperan que ocurran ciertas reacciones químicas. De esto, se obtiene una masa compactada a la cual se le rocía con una solución ácida para así disolver el cobre soluble. Después, la solución de salida es dirigida a etapas de hidrometalurgia, el sólido remanente es principalmente sulfuros, precipitados de hierro y ganga no reactiva (Duque, 2014). El número de patente es US 7,491,372 B2.

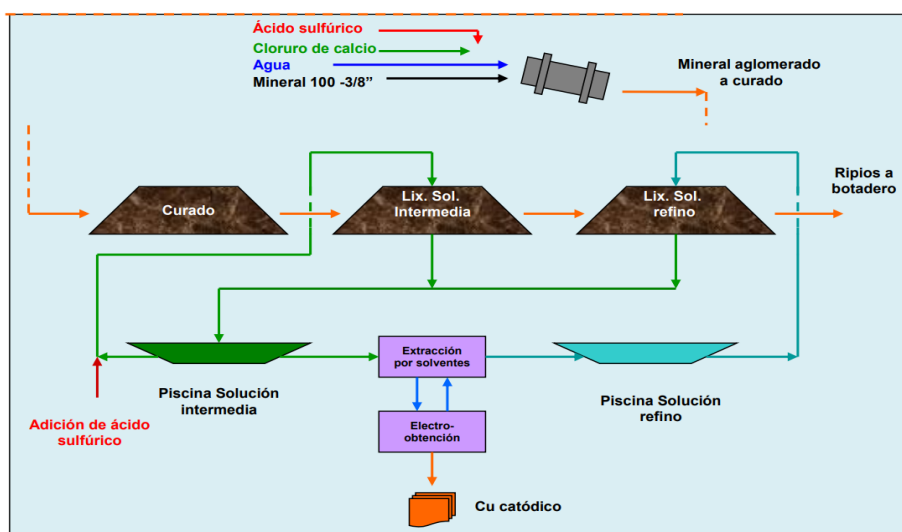


Figura 2.12: Diagrama resumen del proceso de CuproChlor (Duque, 2014).

2.8.1 CuproChlor-T:

La patente original de CuproChlor trata principalmente minerales sulfurados secundarios, pero los principales minerales sulfurados que está sacando en general el grupo de Antofagasta Minerals (AMSA) son minerales sulfurados primarios.

El objetivo principal de esta modificación es principalmente lixiviar minerales sulfurados primarios, principalmente calcopirita. Por parte de AMSA realizaron diversas pruebas de

laboratorio y pilotaje en las cuales se buscaban las variables claves para su rápida disolución y se llegó a que la temperatura es uno de los principales factores para afectar positivamente su cinética. Se obtuvo que al aumentar la temperatura de la pila de lixiviación mediante el calentamiento de las soluciones de riego entre $\pm 30^{\circ}\text{C}$ y 45°C , se logran extracciones de cobre superiores a 70%. Después de las pruebas en laboratorio, se aplicó a escala semi-industrial en una pila de 40 kt de sulfuros de cobre (Minera Centinela Óxidos), con resultados de 70% de extracción de cobre en 220 días de lixiviación.

Alan Muchnik, vicepresidente de Estrategias e Innovación de AMSA señala que el proceso es prometedor, debido a que la calcopirita es el mineral más abundante y consecuentemente, la disponibilidad de recursos de baja ley (SBL) son enormes. En la actualidad, el gran desafío para CuproChlor-T es el calentamiento de la solución de riego de la pila que exige tecnologías eficientes, de bajo costo y baja huella de carbono. (AMSA, 2022).

2.9 Patente Full Sal

La patente número US 9, 816, 155 B2, describe lo siguiente “La invención se refiere a un método hidrometalúrgico para la lixiviación en pilas de cobre a partir de minerales principalmente sulfurados tales como calcocita, covelita, bornita y calcopirita, o mineral mixto de sulfuro con óxido de cobre. (...) La invención se describe a continuación con referencia al uso de la etapa de pretratamiento mediada por alto cloruro y potencial de la solución para la lixiviación en pilas de mineral bruto (ROM) o mineral chancado. Un objetivo de la invención es aumentar la tasa de oxidación de minerales de sulfuro o minerales mixtos de sulfuro y óxidos durante una etapa de pretratamiento antes del riego en pilas activo y de ese modo proporcionar una recuperación mejorada de metales en un ciclo de lixiviación más corto, y además abordar el costo operativo de una lixiviación en pilas al reducir los requisitos de aireación.” (Patiño, 2017)

Para llevar a cabo el proyecto ya mencionado, se debe tener presente algunas modificaciones, como, por ejemplo, la construcción de un sistema de manejo y alimentación de cloruro de sodio hacia las correas que transportan el mineral hacia los tambores aglomeradores, instalación de un sistema de lavado de gases de HCl en el área de aglomeración incorporando, además, una nueva etapa de lavado modular en cada uno de los trenes de la planta de SX, entre otros elementos de mejora (MPM, 2020).

La operación de Spence para el tratamiento de minerales sulfuros de cobre secundario se encuentra en una etapa terminal, siendo ampliamente reconocidos los resultados logrados en términos de extracción de cobre que superaron la promesa del proyecto. Actualmente se encuentra en una etapa de transición hacia los sulfuros de cobre primarios con un mineral con una ley promedio de 0,55%Cu y un dominio de más de 90% calcopirita. Se proyecta que la operación se inicie hacia junio del 2024, permitiendo una extracción media de 65% Cu mediante el uso de cloruro de sodio en el aglomerado, un reposo superior a la de los sulfuros secundarios, seguido de un riego con solución intermedia precalentada a cerca de 35°C . Para disminuir las pérdidas de calor en la pila, se han incorporado importantes modificaciones en el sistema de riego de las pilas, cambiando los sistemas de goteo que alimentan la pila con la

disolución de riego y, en casos extremos, incluso, enterrando las líneas de goteo e incorporando termopelículas protectoras en la superficie de la pila (Dixon, 2003; Aguirre et al., 2015).

En este contexto, la altura de la pila juega un rol importante en la conservación de calor; en el norte de Chile, en la planta industrial de Minera Escondida, la temperatura subió a medida que aumentó la altura de las pilas (Demergasso et al., 2005; Soto et al., 2013). Al aumentar la altura de la pila al doble la temperatura promedio aumenta en 10 [K], siendo un factor altamente relevante para la acumulación de calor. Esta diferencia es principalmente por la dificultad en la difusión de calor del sistema, al aumentar el tamaño la pérdida de calor por los bordes tiene menor influencia.

Se ha estudiado que al aumentar la temperatura de la solución de riego en botaderos aumenta la extracción de cobre, lo cual hace muy interesante el análisis de la transferencia de calor en las pilas de biolixiviación, específicamente cuando se aumenta la temperatura de la solución de riego (Monardes, 2010), como se muestra en la figura 2.13.

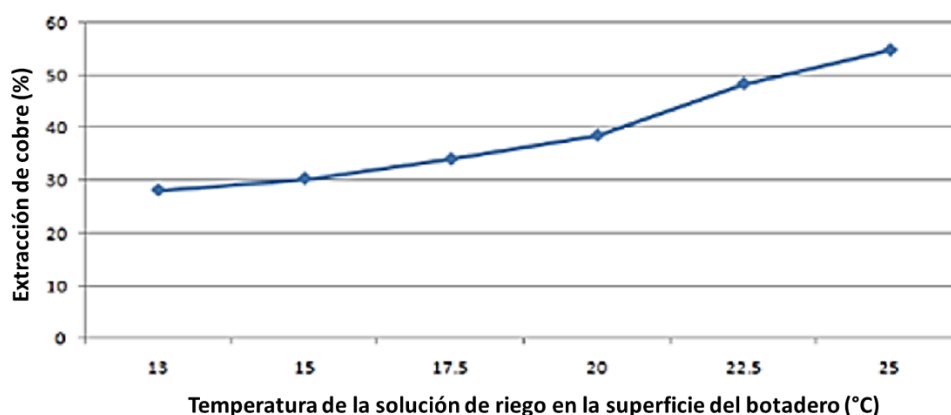


Figura 2.13: Extracción de cobre en función de la temperatura de riego de un botadero (Monardes, 2010).

Codelco-DRT estudio a escala de laboratorio la cinética de lixiviación de minerales de cobre primarios, principalmente calcopirita, bornita y enargita variando la adición de cloruro en el aglomerado, dosificación de ácido sulfúrico y la temperatura del lecho de mineral mediante el uso de mantas calefactoras instaladas en las paredes de columnas de PVC de 1,5 y 8,0 m. Posteriormente esta data fue modelada obteniéndose los resultados mostrados en la figura 2.14 (Jo et al., 2023).

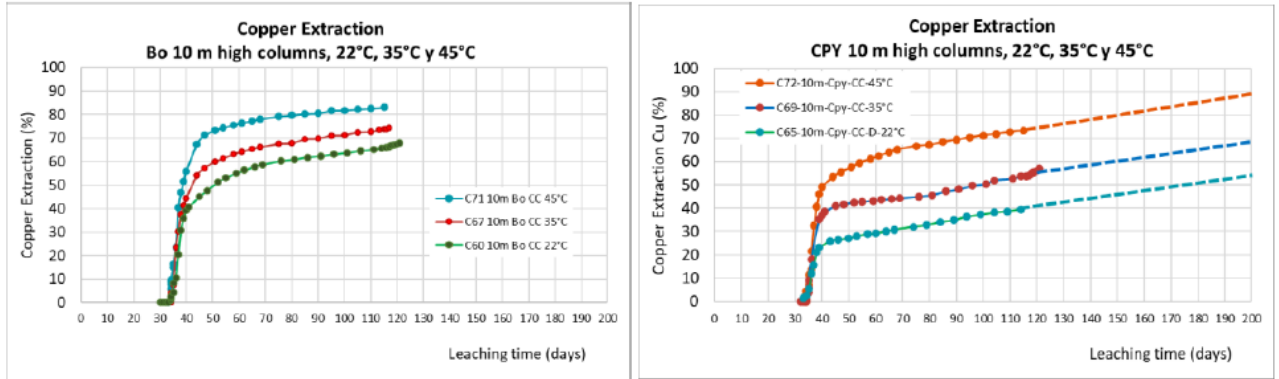


Figura 2.14: Lixiviación clorurada de minerales de cobre primario para Codelco-DRT (Jo et al, 2023).

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología de trabajo utilizada para cumplir con los objetivos de esta memoria de título, que se realizan en el laboratorio de hidrometalurgia del Campus Santiago San Joaquín (CSJ) de la Universidad Técnica Federico Santa María para complementar con la información obtenida en los experimentos exploratorios de Compañía Minera Zaldívar (CMZ) para optimizar el funcionamiento del reactor disolvedor de mezcla de NaCl y solución intermedia (IPLS).

3.1 Materiales

- Agua destilada:
- Vasos precipitados de 200 y 300 ml:
- Matraz de 1.000 ml:
- Embudo Bunster:
- Filtros de papel (5 μ m):
- Pipetas de 100 μ l:

3.2 Equipos principales

- Agitador de paleta: utilizado para agitar la solución a 300 rpm



Figura 3.1: Agitador de paleta, DragonLab (OS-20Pro)

Tabla 3.1: Especificaciones técnicas del agitador de paleta.

Velocidad de rotación [rpm]	50-2200	Precisión [rpm]	± 3
Rango de temperaturas [°C]	5-40	Potencia [W]	70
Volumen Máxima de [H ₂ O] [L]	20	Viscosidad máxima (cP)	10.000

- Agitador magnético: utilizado para mantener fija la temperatura de trabajo requerida en la solución.



Figura 3.2: Agitador magnético JKI (JKDMS-PROII).

Tabla 3.2: Especificaciones del agitador magnético.

Velocidad de rotación [rpm]	200-1500	Precisión [rpm]	±1
Rango de temperatura [°C]	5-40	Potencia [W]	20

- Bomba de vacío: equipo utilizado en conjunto con un matraz y embudo Bunsen para producir vacío y filtrar usando un papel filtro Whatman N° 2 para separar el sólido precipitado de la salmuera de IPLS.



Figura 3.3: bomba de vacío Boeco (R-300)

Tabla 3.3: Especificaciones de la bomba de vacío.

Máximo vacío [mmHg]	650	Potencia [HP]	1/8
Caudal máximo [L/min]	17-20	Rotación del motor [rpm]	1400

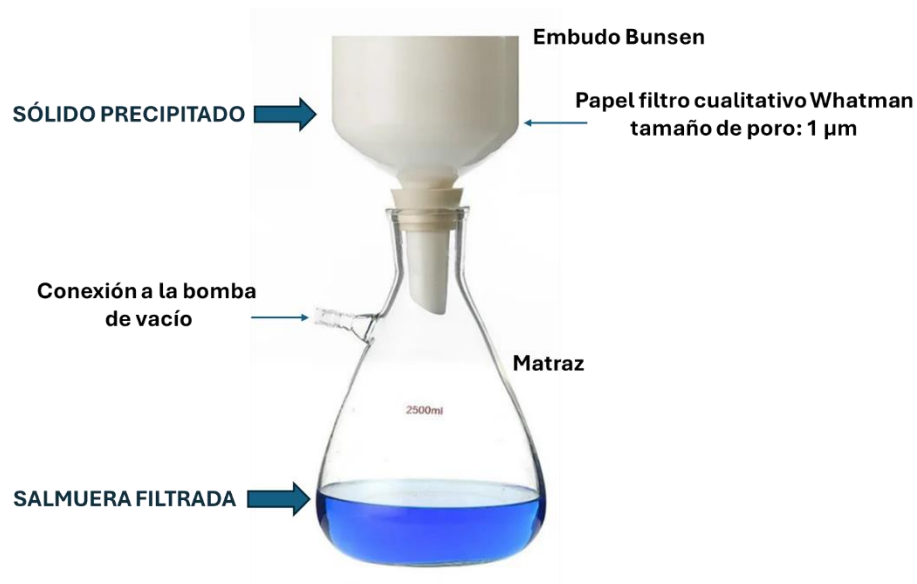


Figura 3.4: Montaje de sistema de filtración del sólido precipitado

- Balanza analítica (Revel, FA1204, 2015054578): equipo utilizado para masar los sólidos precipitados previamente secados en estufa

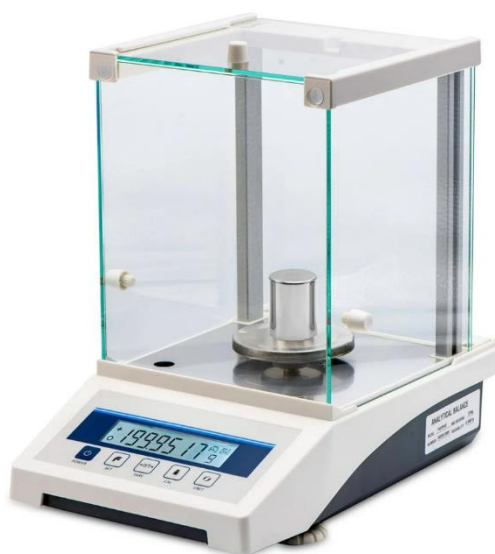


Figura 3.5: Balanza analítica Revel, (FA1204, 2015054578)

Tabla 3.4: Especificaciones de la balanza analítica

Rango de masas [g]	0-200	Tiempo de respuesta [s]	≤ 4
Precisión [g]	0,0001	Rango de tara	Full

- Estufa de secado: utilizado para secar las muestras de sólidos precipitados.



Figura 3.6: Estufa Edemet

Tabla 3.5: Especificaciones de la estufa Edemet.

Capacidad [L]	110 L	Rango de temperatura [°C]	5-300
---------------	-------	---------------------------	-------

- Desecador: utilizado para evitar que los sólidos precipitados y secados en estufa fuesen afectados por la humedad ambiental.



Figura 3.7: Desecador

Tabla 3.6: Especificaciones del desecador.

Diámetro interno [mm]	240	Espacio desecante [mm]	70
Altura útil [mm]	130	Peso neto [kg]	6

- pH-metro (Thermo Scientific, Orion A211): utilizado para medir el valor de pH de las salmueras ácidas a la temperatura de trabajo potencial redox (ORP),



Figura 3.8: pHmetro Thermo Scientific, (Orion A211)

Tabla 3.7: Especificaciones del pHmetro Thermo Scientific.

Rango temperatura [°C]	-5 a 105	Precisión temperatura [°C]	±0,1
Rango de pH	-2 a 20	Precisión del pH	±0,002

3.3 Reactivos

- Cloruro de sodio (NaCl) de pureza analítica
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) grado analítico p.a.
- Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄ 5H₂O) de grado analítico
- Sulfato de hierro férrico (Fe₂(SO₄)₃ 5H₂O) y ferroso (FeSO₄ 5H₂O), ambos de grado p.a (GA ventas)

Tabla 3.8: Resumen de propiedades de los reactivos.

Reactivo	Pureza [%]	PM [g/mol]	Proveedor
NaCl	99,9	58,46	KMS
H ₂ SO ₄	97,1	98,08	Wrinkler
CuSO ₄ •5H ₂ O	99,9	249,70	GA ventas
Fe ₂ (SO ₄) ₃	99,8	399,88	GA ventas

3.4 Metodología experimental

Para evaluar la solubilidad del cloruro de sodio en agua y en una solución de IPLS se siguió el siguiente procedimiento:

- **Preparación de muestras:** El cloruro de sodio se pulverizó en un mortero por 5 minutos hasta obtener una granulometría de aproximadamente 150 μm .
- **Preparación de solución:** En un vaso precipitado de 200 ml, se añaden 100 ml de solución y se le añade el cloruro de sodio correspondiente a cada muestra.
- **Mezclado:** La mezcla se agitó con agitador de paleta durante 10 minutos, asegurando una homogenización adecuada de la solución.
- **Filtración:** Posteriormente se vierte la solución en el embudo Bunsen con papel filtro previamente pesado conectado a un matraz y a un compresor para crear un vacío y facilitar la filtración.
- **Secado:** El filtrado se transfirió a un vidrio reloj, también previamente pesado, y se secó en una estufa a 80 °C durante 24 horas. Luego, se retiró y se registró su peso.
- **Determinación de la masa precipitada:** Para calcular la cantidad de cloruro de sodio precipitado, se aplicó la siguiente fórmula:

$$Masa_{precipitada} = Masa_{Total} - Masa_{vidrio\ reloj} - Masa_{papel\ filtro} \quad (3.1)$$

- **Análisis de los datos:** Los datos obtenidos se registraron en una hoja de cálculo de Excel, donde se compararon las masas para determinar la cantidad mínima de precipitado.

El IPLS utilizado consistió en una mezcla de ácido sulfúrico (100 μl), 5 g L^{-1} de cúprico y 4 g L^{-1} de férrico. Si bien esta solución pretendía imitar las características del IPLS original, su composición fue ajustada debido a limitaciones de recursos.

Tabla 3.9: Sal adicionada por cada muestra para estudiar la solubilidad de cloruro de sodio en agua e IPLS.

Muestra	NaCl adicionada [g]
1	45.00055
2	55.00035
3	65.0006
4	75.00045
5	85.0007
6	44.50015
7	44.00065
8	43.00055
9	42.00085
10	41.0006
11	40.00035
12	39.00075
13	38.5003
14	38.00065
15	37.5008
16	36.50055
17	36.00075
18	37.00055
19	35.5005
20	35.25035
21	35.0005

Para la preparación de las salmueras se sigue el siguiente protocolo:

- Para mejorar la cinética de disolución del NaCl sólido en agua o en la solución IPLS sintética se pulveriza mediante el uso de un mortero durante 10 min hasta una granulometría por debajo de los 150 μm (malla tamiz 100).
- En un vaso de precipitado de un volumen de 200 ml se adiciona 100 ml de agua destilada ajustando el pH a un valor de 1,5 mediante la adición controlada y medida de H_2SO_4 .
- A continuación, se agregan cantidades variables de NaCl molido sin y con adiciones definidas de otros iones para formular la solución sintética de IPLS, como son: NaCl, Cu_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , según corresponda de acuerdo con el diseño de experimentos que se describe más adelante en este capítulo.

- Se comienza el proceso de agitación mecánica durante 30 min usando una velocidad de rotación de 400 rpm en un vaso de precipitado de vidrio pyrex que se dispone sobre un agitador magnético orbital para mantener constante la temperatura considerada para cada experimento individual. La figura 3.9, muestra el montaje considerado para estudio de formación de las salmueras a pH de 1,5.

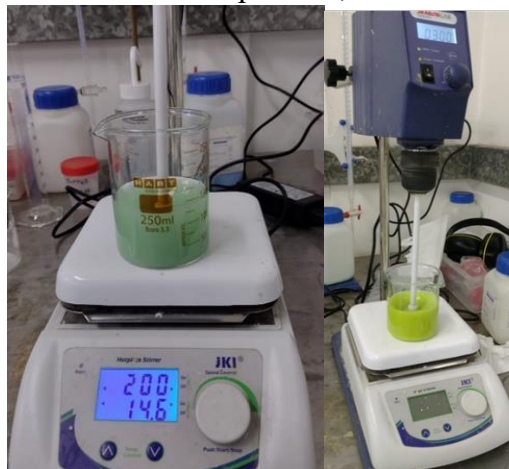


Figura 3.9. Montaje del sistema de lixiviación y calentamiento de la salmuera ácida

- Se miden al inicio y término del experimento los valores de temperatura de la solución y pH.
- El papel filtro se pesa en una balanza analítica de alta precisión y se instala en el embudo Bunster, componente del sistema de separación sólido/líquido en vacío.
- La solución con posibles sólidos en suspensión producto de la precipitación, se vacía sobre el filtro y se aplica vacío durante 2 a 15 min (ver figura 3.10-a). Para lo cual se une el matraz con una bomba de vacío a través de una manguera. En el matraz se coloca el embudo Bunster, el cual, dentro de sí, se utiliza un papel filtro de 2 μ m.
- Enseguida se dispone sobre una bandeja de aluminio y se seca en estufa a 80 °C durante al menos 12 h hasta alcanzar peso constante. Se pesa en la balanza analítica y se registra su valor en una planilla de control Excel (ver figura 3.10-b).

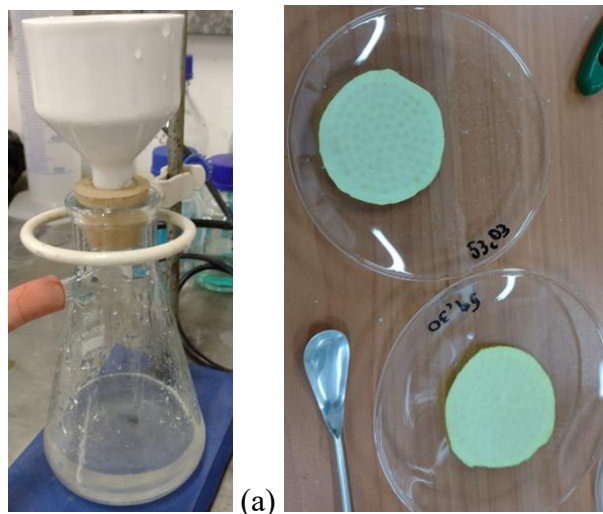


Figura 3.10. a) Proceso de filtrado con motor a presión de 10 atm, b) papel filtro después del secado en estufa.

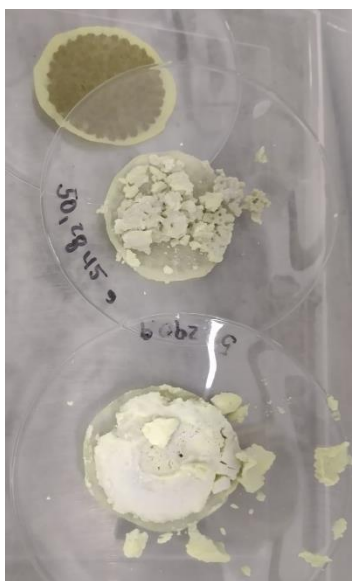


Figura 3.11: Masas precipitadas de 200, 300 y 400 g L⁻¹ (de arriba a abajo) después del secado de estufa.

- Se obtienen muestras representativas de los sólidos precipitados secos y de la solución de salmuera (aproximadamente 50 ml). Para su análisis químico, el cloruro (Cl⁻) se midió con precipitación volumétrica, para los iones de cobre y hierro total se utilizó espectrofotometría de absorción atómica (EAA), para luego hacer un análisis por titulación volumétrica para el ferroso (Fe²⁺) y así obtener el férrico (Fe³⁺) como la diferencia entre el hierro total y el ferroso. Estos resultados se incorporan a la planilla de control Excel.

Diseño:

Todos los experimentos que se describen a continuación se realizan a un valor de pH fijado en 1,5 que corresponde al valor indicado en los criterios de diseño de diferentes niveles de ingeniería en proyectos de lixiviación clorurada.

Grupo de ensayos I: Corresponde a una prueba de blanco orientada a evaluar la solubilidad del NaCl, con diferentes adiciones de esta sal (declaradas normalmente en estudios de lixiviación clorurada para sulfuros de cobre entre 0 y 90 g L⁻¹) en agua destilada.

Grupo de ensayos II: Se evalúa el efecto de la adición de 5 g L⁻¹ del ion cúprico, típica de soluciones PLS, en los fenómenos de precipitación con diferentes concentraciones de ion cloruro en el medio ácido sulfúrico a una temperatura de 15 °C.

Grupo de ensayos III: Se estudia experimentalmente el efecto de la adición de 4 g L⁻¹ de ion ferroso en el fenómeno de precipitación con adiciones variables de ion cloruro.

Grupo de ensayos IV: Se estudia experimentalmente el efecto de los iones combinados de cúprico y férrico en los fenómenos de precipitación bajo diferentes concentraciones de ion cloruro.

Grupos de ensayos V y VI: Se estudia experimentalmente el efecto del ion férrico (4 g L⁻¹) en el fenómeno de precipitación de salmueras concentradas, usando dosificaciones típicas de un reactor disolvedor de NaCl, con 200, 300 y 400 g L⁻¹ de ion cloruro a dos temperaturas: 15 °C y 20 °C.

Grupos de ensayos VII y VIII: Se estudia experimentalmente el efecto del ion ferroso (4 g L⁻¹) en el fenómeno de precipitación de salmueras concentradas, usando dosificaciones típicas de un reactor disolvedor de NaCl, con 200, 300 y 400 g L⁻¹ de ion cloruro a dos temperaturas: 15 °C y 25 °C.

Grupos de ensayos IX y X: Se estudia experimentalmente el efecto combinado del ion férrico (4 g L⁻¹) y el ion cúprico (5 g L⁻¹) en el fenómeno de precipitación de salmueras concentradas, usando dosificaciones típicas de un reactor disolvedor de NaCl, con 200, 300 y 400 g L⁻¹ de ion cloruro a dos temperaturas: 15 °C y 25 °C.

Grupo de ensayos XI y XII: Se estudia experimentalmente el efecto combinado del ion ferroso (4 g L⁻¹) y el ion cúprico (5 g L⁻¹) en el fenómeno de precipitación de salmueras concentradas, usando dosificaciones típicas de un reactor disolvedor de NaCl, con 200, 300 y 400 g L⁻¹ de ion cloruro a dos temperaturas: 15 °C y 25 °C.

La tabla 3.9 resume las condiciones experimentales consideradas para cada experimento individual por grupo de ensayo.

Tabla 3.10: Matriz de diseño de experimentos con las condiciones específicas para cada uno de los ensayos.

Grupo de ensayos	Nº Exp.	Cl ⁻ [g L ⁻¹]	Cu ²⁺ [g L ⁻¹]	Fe ³⁺ [g L ⁻¹]	Fe ²⁺ [g L ⁻¹]	Temperatura [°C]
I	1	0	-	-	-	20
	2	20	-	-	-	20
	3	40	-	-	-	20
	4	90	-	-	--	20
II	5	0	5	-	-	15
	6	20	5	-	-	15
	7	40	5	-	-	15
	8	90	5	-	-	15
III	9	0	0	4	-	15
	10	20	0	4	-	15
	11	40	0	4	-	15
	12	90	0	4	-	15
IV	13	0	5	4	-	15
	14	20	5	4	-	15
	15	40	5	4	-	15
	16	90	5	4	-	15
V	17	200	0	4	-	20
	18	300	0	4	-	20
	19	400	0	4	-	20
VI	20	200	0	4	-	15
	21	300	0	4	-	15
	22	400	0	4	-	15
VII	23	200	0	0	4	25
	24	300	0	0	4	25
	25	400	0	0	4	25
VIII	26	200	0	0	4	15
	27	300	0	0	4	15
	28	400	0	0	4	15
IX	29	200	5	4	0	25
	30	300	5	4	0	25
	31	400	5	4	0	25
X	32	200	5	4	0	15
	33	300	5	4	0	15
	34	400	5	4	0	15
XI	35	200	5	0	4	25
	36	300	5	0	4	25
	37	400	5	0	4	25
XII	38	200	5	0	4	15
	39	300	5	0	4	15
	40	400	5	0	4	15

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusiones

En la siguiente sección se presentan los resultados de los experimentos descritos previamente. Para fijar el concepto de solución saturada y no saturada, se debe saber que en las sustancias iónicas que son poco solubles en agua, se establece un equilibrio entre el sólido no disuelto y los iones presentes en la disolución saturada que lo rodea. Es lo que llamamos equilibrio de solubilidad.

El coeficiente de solubilidad varía en función del soluto (NaCl, en este caso) y del solvente (agua acidulada), pero también en función de la temperatura a la que se encuentra la solución. Por lo tanto, sustancias diferentes se disuelven en cantidades diferentes en una misma cantidad de solvente a la misma temperatura, y sustancias iguales se disuelven en cantidades diferentes en una misma cantidad de solvente a distinta temperatura, no obstante, la solubilidad del NaCl en agua pura varía muy poco con el aumento de la temperatura.

Tabla 4.1: Masa precipitada para los estudios de solubilidad del cloruro de sodio en agua.

Muestra	NaCl adicionada [g]	Masa precipitada [g]
1	45.0005	0.1802
2	55.0003	8.2877
3	65.0006	23.6529
4	75.0004	33.5257
5	85.0007	42.6044
6	44.5001	2.3987
7	44.0006	2.1309
8	43.0005	7.9371
9	42.0008	1.8004
10	41.0006	2.1074
11	40.0003	1.7323
12	39.0007	1.4118
13	38.5003	0.9505
14	38.0006	0.6682
15	37.5008	0.6014
16	36.5005	0.3512
17	36.0007	0.1050
18	37.0005	0.4822
19	35.5005	0.0474
20	35.2503	0.0981
21	35.0005	0.0971

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.1 la masa mínima de precipitación se registró cuando se añadieron 35,5 gramos de cloruro de sodio, con un valor de 0,04 g de masa precipitada (muestra 19).

Tabla 4.2: Masa precipitada para los estudios de solubilidad del cloruro de sodio en IPLS.

Muestra	NaCl adicionada [g]	Masa precipitada [g]
1	45.0002	2.0618
2	55.0007	7.7536
3	65.0009	16.7839
4	75.0006	25.9866
5	85.0001	32.3403
6	44.5008	1.7340
7	44.0002	1.5871
8	43.0009	2.7993
9	42.0004	2.4017
10	41.0007	2.5621
11	40.0001	1.5309
12	39.0003	1.4564
13	38.5002	1.2570
14	38.0007	0.3579
15	37.5009	0.3136
16	36.5004	0.3159
17	36.0001	0.4912
18	37.0003	0.8109
19	35.5002	0.6763
20	35.2508	0.4723
21	35.0009	0.9372
22	34.5006	0.6136
23	34.0007	0.4574
24	33.5001	0.2543
25	33.0009	0.1783
26	32.5004	0.0527
27	32.0006	0.0836

Según la Tabla 4.2, la masa mínima de precipitación se observó cuando se añadieron 32,5 g de cloruro de sodio, con un valor de 0,05 g de masa precipitada (muestra 26).

En comparación con los resultados de la Tabla 4.1, donde no se registraron valores de masa precipitada por debajo del primer decimal, se decidió ampliar el número de muestras y reducir gradualmente la cantidad de cloruro de sodio adicionado. Este cambio permitió observar una disminución de la masa precipitada, lo que sugiere que la presencia de iones cúprico (Cu^{2+}), férrico y ferroso (Fe^{3+} y Fe^{2+}) en la solución IPLS reduce la solubilidad del cloruro de sodio.

Este efecto Puede explicarse por el aumento de la fuerza iónica en la solución debido a los iones presentes, que favorece la formación de complejos clorurados. Además, aunque el

ácido sulfúrico no reacciona directamente con el cloruro de sodio, los protones (H^+) pueden formar complejos con el ión cloruro (Cl^-), interfiriendo en la solubilidad del cloruro de sodio en presencia de los iones cúprico, férrico y ferroso.

Tabla 4.3: pH final, concentración final en $g\ L^{-1}$ de los iones cloruro, cúprico, férrico y ferroso, y las masas precipitadas de cada ensayo.

Nº de Exp.	pH	$Cl^- [g\ L^{-1}]$	$Cu^{2+} [g\ L^{-1}]$	$Fe^{3+} [g\ L^{-1}]$	$Fe^{2+} [g\ L^{-1}]$	Masa precipitada [g]
1	2.06	0	0	0	0	0
2	2	20	0	0	0	0.00
3	1.84	39	0	0	0	0.01
4	1.57	85	0	0	0	0.07
5	1.94	0	5	0	0	0
6	1.89	20	5	0	0	0.02
7	1.77	38	5	0	0	0.02
8	1.43	87	5	0	0	0.04
9	1.91	0	0	4	0	0
10	1.77	19	0	4	0	0.06
11	1.73	39	0	4	0	0.03
12	1.52	86	0	4	0	0.06
13	1.97	0	5	4	0	0
14	1.61	19	5	4	0	0.03
15	1.45	39	5	4	0	0.09
16	1.28	89	5	4	0	0.08
17	1.19	198	0	4	0	0.15
18	1.05	178	0	3.68	0	13.15
19	0.74	135	0.	3.99	0	26.52
20	1.36	199	0	4	0	0.12
21	1.06	179	0.	4	0	12.1
22	0.98	177	0	3.58	0	22.72
23	0.85	199	0	0	4	0.04
24	0.59	177	0	0	3.01	9.09
25	0.5	154	0	0	2.82	25.80
26	1.03	195	0	0	3.52	0.04
27	0.59	202	0	0	3.26	9.79
28	0.5	174	0	0	2.96	29.30
29	1.36	199	4.38	3.77	0	0.18
30	1.06	223	3.75	3.53	0	7.86
31	0.98	252	3.73	3.28	0	15.02
32	1.15	199	4.32	3.98	0	0.17

33	1.06	185	4.08	3.66	0	9.20
34	0.82	146	3.61	3.41	0	25.60
35	0.97	200	4.49	3.06	0.71	0.07
36	0.87	185	4.14	3.12	0.35	8.32
37	0.73	185	3.79	3.29	0.44	26.27
38	0.84	199	4.45	3.35	0.55	0.17
39	0.64	222	3.79	2.85	0.50	7.93
40	0.57	151	3.75	3.01	0.43	25.07

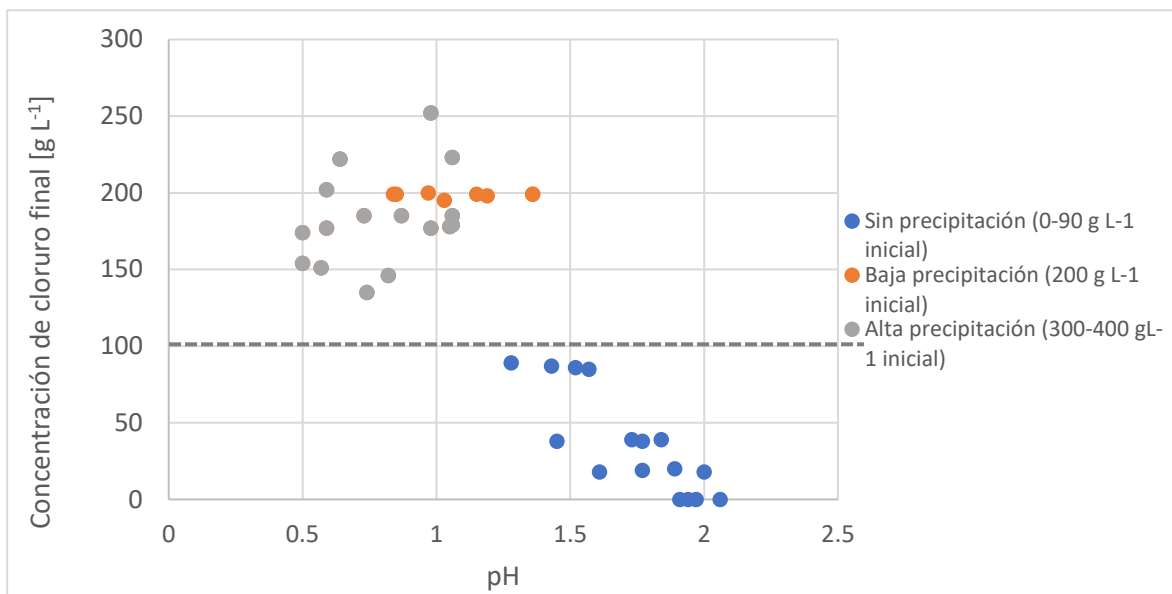


Figura 4.1: Representación de la concentración de cloruro final respecto al pH a 1 atm.

En la Figura 4.1 se muestra la concentración final de cloruro en función del pH.

Los ensayos ubicados sobre los 100 g L⁻¹ corresponden a ensayos donde la concentración inicial de cloruro se encuentra en el rango de los 200 a 400 g L⁻¹. De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.2 los puntos anaranjados corresponden a los ensayos en los cuales la concentración inicial fue de 200 g L⁻¹ y se observa que se mantienen sobre la misma línea de los 200 g L⁻¹ por lo que la diferencia con la concentración inicial fue del 0,5 al 1%. Los puntos grises corresponden a las concentraciones iniciales de 300 y 400 g L⁻¹ y se observa con la Tabla 4.2 que los valores sobre la línea de los 200 g L⁻¹ corresponden a precipitaciones de 300 g L⁻¹ ya que no superan los 10 g de masa precipitada (exceptuando dos ensayos que llegan a los 13 y 12 g). Los puntos grises bajo la línea de los 200 g L⁻¹ corresponden a ensayos donde la concentración inicial fue de 400 g L⁻¹ por lo que en su mayoría superan los 20 g de masa precipitada (exceptuando un ensayo de 15 g de masa precipitada).

Los puntos azules son los ensayos en el rango de 0 a 90 g L⁻¹ de cloruro inicial, y se observa que los puntos se mantienen en sus líneas de concentración inicial, por lo tanto, no registran masa precipitada significativa (mayor a 0,09 g). Se observa en los resultados de la Tabla 4.1

que la adición de iones cúprico, férrico y cloruro forman complejos clorurados que aumentan la actividad del protón, disminuyendo el pH hasta 0,5 (Hashemzadeh, 2020).

La tabla 4.2 indica la diferencia entre las concentraciones iniciales y finales de los distintos iones en solución en $[g\ L^{-1}]$, así como la masa precipitada. En la primera columna se tiene el número de ensayo, en la segunda columna se tiene la diferencia de concentración de cloruro, en la tercera columna la variación de concentración cúprica, en la cuarta columna la diferencia de concentración de férrico, en la quinta columna, la diferencia de concentraciones de ferroso y en la última columna la masa precipitada de cada ensayo.

En los primeros seis ensayos (17 al 22) solo se añadió férrico y se puede observar que a excepción del ensayo 19, mantuvo su concentración ya sea de forma libre o en compuestos más complejos, ya que las variaciones son más bajas que $0,4\ g\ L^{-1}$ (menores al 10%). Esto se debe a la estabilidad que tiene el ion férrico en soluciones acuosas de medio clorurado (Dong, 2021; Vargas, 2004).

En los segundos seis ensayos (23 al 28) se añadió la misma concentración de hierro que en el anterior, pero en vez de férrico fue ferroso ($FeSO_4$) (Tabla 3.9). Se puede observar que las variaciones del ferroso en comparación con el férrico son mayores ($0,4\ g\ L^{-1}$ la variación más grande del férrico y 0 la más baja; $1,18$ la variación más alta del ferroso, $0,48$ la más baja), esto se debe a que el ferroso precipita en mayor cantidad debido a la formación de complejos como el $FeCl_{2(s)}$ que son poco soluble en medio clorurado. Esta formación se ve favorecida por la alta concentración de cloruros y acidez del medio (Hernández, 2011).

En el tercer grupo de seis ensayos con precipitados (29 al 34), se añadieron los iones de cobre y férrico en forma de sulfato ($CuSO_4$ y $Fe_2(SO_4)_3$ respectivamente) de acuerdo con la Tabla 3.9. Se observa que aumentan las variaciones de férrico ya que pasan un rango de 0 a $0,4\ g\ L^{-1}$ a un rango de $0,02$ a $0,72\ g\ L^{-1}$, por lo que se puede decir que el ion cúprico tiene un efecto en el que acelera y aumenta la precipitación del férrico (de 0 a $0,23$; $0,32$ a $0,47$; $0,01$ a $0,72$; de 0 a $0,02$; 0 a $0,34$ y $0,42$ a $0,59\ g\ L^{-1}$). También se observa que la disminución de temperatura disminuye la variación del férrico ($0,23$ a $25^{\circ}C$, $0,02$ a $15^{\circ}C$; $0,47$ a $0,34$, $0,72$ a $0,59$), esto se debe a que la temperatura disminuye la actividad de los iones reduciendo su variación (Cerón, 2004).

Para el último grupo de seis ensayos precipitados (35 al 40), se añadieron cobre y hierro en forma de ferroso. Con la Tabla 4.1 y 4.2 se observa que la concentración de ferroso pasó de 4 a máximo $0,7\ g\ L^{-1}$ y la concentración de férrico de 0 a máximo $3,35\ g\ L^{-1}$, lo que significa que el ferroso se oxidó en férrico ($3,06\ g\ L^{-1}$ de ferroso a de férrico, 77%; $3,12\ g\ L^{-1}$, 78%; $3,29\ g\ L^{-1}$, 83%; $3,35\ g\ L^{-1}$, 84%; $2,85\ g\ L^{-1}$, 71%; $3,01\ g\ L^{-1}$, 75%), la diferencia entre lo oxidado y el valor de la variación de la Tabla 4.2 corresponde a la precipitación del ferroso (Tabbi, 2013).

Tabla 4.4: Resultados de las variaciones de los ensayos precipitados.

N° de Ensayo	$\Delta \text{Cl}^- [\text{g L}^{-1}]$	$\Delta \text{Cu}^{2+} [\text{g L}^{-1}]$	$\Delta \text{Fe}^{3+} [\text{g L}^{-1}]$	$\Delta \text{Fe}^{2+} [\text{g L}^{-1}]$	Masa precipitada [g]
17	2	0	0	0	0.15
18	122	0	0.32	0	13.15
19	265	0	0.01	0	26.52
20	1	0	0	0	0.12
21	121	0	0	0	12.1
22	223	0	0.42	0	22.72
23	1	0	0	0	0.04
24	123	0	0	0.99	9.09
25	246	0	0	1.18	25.81
26	5	0	0	0.48	0.04
27	98	0	0	0.74	9.78
28	226	0	0	1.04	29.29
29	1	0.62	0.23	0	0.18
30	77	1.25	0.47	0	7.86
31	148	1.27	0.72	0	15.01
32	1	0.68	0.02	0	0.16
33	115	0.92	0.34	0	9.19
34	254	1.39	0.59	0	25.60
35	0	0.51	3.06	3.29	0.07
36	115	0.86	3.12	3.65	8.32
37	215	1.21	3.29	3.56	26.27
38	1	0.55	3.35	3.45	0.17
39	78	1.21	2.85	3.50	7.93
40	249	1.25	3.01	3.57	25.07

La Figura 4.2 muestra la masa precipitada de la solución acuosa en ausencia de iones cobre y de hierro influenciada por la variación de la concentración de ion cloruro en la solución. Se determinó experimentalmente que el error es de aproximadamente $\pm 0,001$.

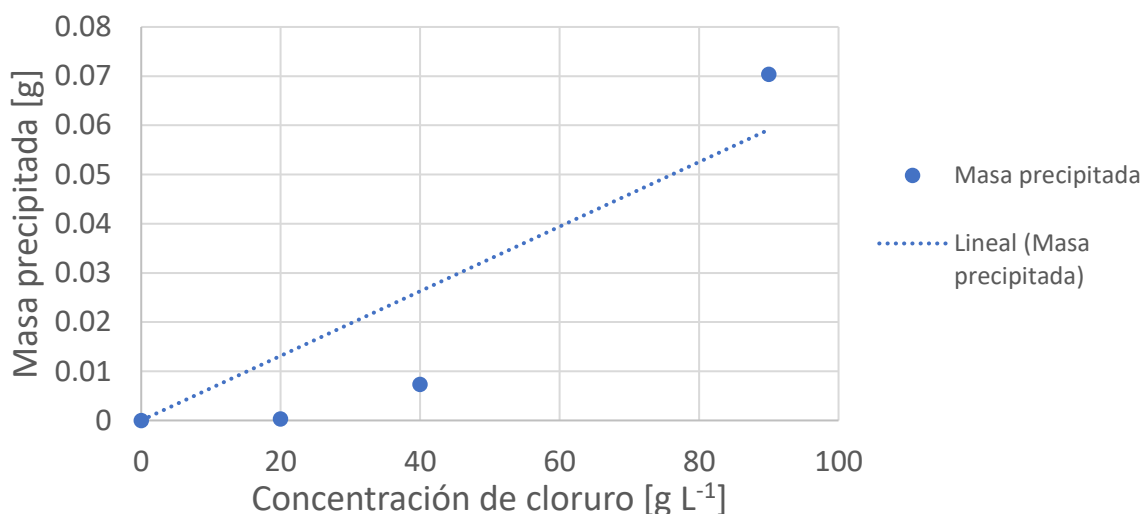


Figura 4.2: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. En 100 ml de agua, con pH cercano a los 1,5. Sin Cu ni Fe. A 20°C.

Tabla 4.5: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del primer grupo de ensayos.

Compuesto	[Cl ⁻] _i [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
HCl	0	No	-	-131,20
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
NaHSO ₄	0	No	-	0
	20	Si	0,002	
	40	Si	0,004	
	90	Si	0,005	
Na ₂ SO _{4(s)}	0	No	-	-260,40
	20	Si	0,004	
	40	Si	0,005	
	90	Si	0,009	

Basados en la información termodinámica reportada en la literatura técnica (Chang, 2005; Robie, 1984; Muñoz, 2011), de acuerdo con la *Tabla 2.1* y las figuras 2.2 y 2.5, la precipitación registrada en el gráfico se debería a NaHSO₄. Además, está presente la formación de HCl en acuoso, la reacción tiene un $\Delta G_{reacción} = -131,20 \text{ kJ/mol}$ por lo que es espontánea.

A los 20 g L⁻¹ (0,57 M) de cloruro inicial, se añadieron 25 µl de H₂SO₄ lo que son aproximadamente 5×10^{-4} M, por lo que dado el pH (2) son aproximadamente 0,01 M de protones, por lo que se generan, 0,01 M de HCl_(ac) y quedan en solución 0,56 M de Cl_(ac)⁻.

Para el $Na^+_{(ac)}$, inicialmente también son 0,57 M. De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH 2, hay más iones sulfatos ($3 \times 10^{-4} M$) que bisulfatos ($2 \times 10^{-4} M$), por lo tanto, hay $3 \times 10^{-4} M$ de $Na_2SO_{4(s)}$ ($\Delta G_{reacción} = -260,40 kJ/mol$) y $2 \times 10^{-4} M$ de $NaHSO_{4(s)}$ y en solución quedan 0,5695 M de Na^+ libre.

Para los 40 g L⁻¹ de cloruro (1,14 M), se añadieron $7 \times 10^{-4} M$ de ácido sulfúrico concentrado (50 µl) y de acuerdo con la figura 2.5, como se reparten 50% entre sulfato y bisulfato, se genera un pH de 1,84, por lo que en solución hay 0,015 M de protones, y se forman 0,015 M de $HCl_{(ac)}$ y quedan libre 1,2 M de cloruro, y para el sodio se generan $3,5 \times 10^{-4} M$ de $Na_2SO_{4(s)}$ y $3,5 \times 10^{-4} M$ de $NaHSO_{4(s)}$ por lo que quedan libres 1,13 M de Na^+ .

Para los 90 g L⁻¹ de cloruro (2,54 M), se añadieron $1 \times 10^{-3} M$ de H_2SO_4 (60 µl) por lo que hay un pH de 1,57 lo que son 0,027 M de protones, por lo que se generan 0,027 M de $HCl_{(ac)}$ y quedan libres 2,51 M de cloruro en solución. y de acuerdo con la Figura 2.5 hay 60% de bisulfato y 40% de sulfato, por lo tanto, para el sodio, se generan $6 \times 10^{-4} M$ de $NaHSO_{4(s)}$ y $4 \times 10^{-4} M$ de $Na_2SO_{4(s)}$, quedando 2,53 M de Na^+ libre. Las diferencias que se registran entre las masas de las tablas y el gráfico en este punto, es cloruro de sodio no disuelto.

En este caso, por falta de hierro no existe la posibilidad de que se forme natrojarosita.

La Figura 4.3 indica la masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro de la solución acuosa, en presencia de iones cobre y ausencia de iones de hierro. La línea de tendencia se prolonga cruzando el eje de las ordenadas en 0,005 (g), pero en ese punto (0 g L⁻¹) no precipita nada. Se determinó experimentalmente que el error del masaje de muestras es aproximadamente de $\pm 0,004 g$.

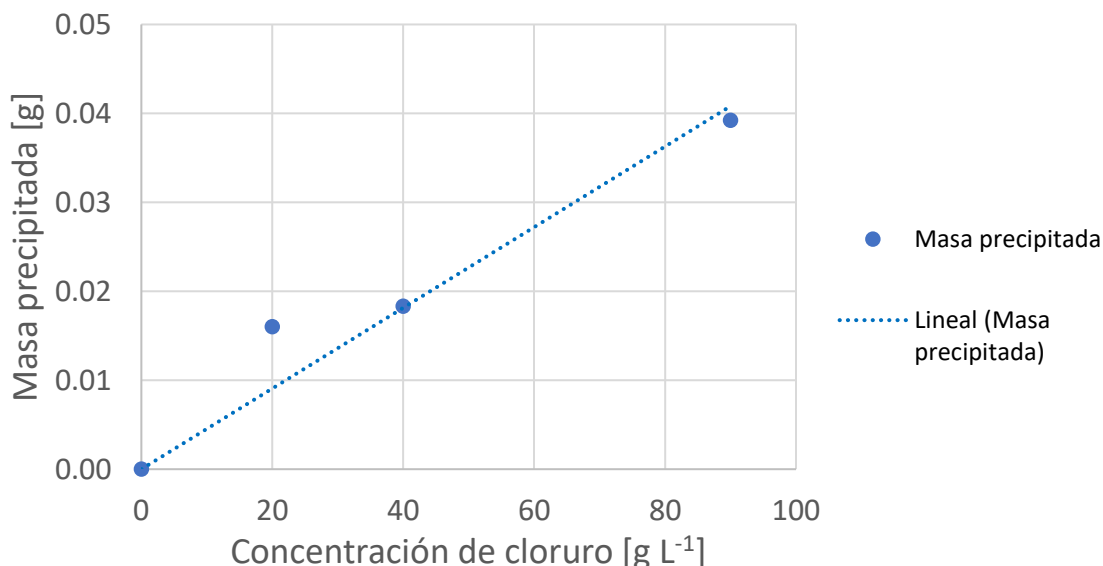


Figura 4.3: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. pH 1,5, $[Cu^{2+}]$: 5 g L⁻¹, 15°C.

Tabla 4.6: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del segundo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
$CuHSO_4^+_{(ac)}$	0	No	-	-25,79
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$CuCl^+_{(ac)}$	0	No	-	-5,26
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$Na_2SO_{4(s)}$	0	No	-	-260,40
	20	Si	0,006	
	40	Si	0,006	
	90	Si	0,009	

Basados en la información termodinámica reportada en la literatura técnica (Chang, 2005; Tenganán, 2014; Mora, 2013), para los 0 g L⁻¹ de cloruro, de acuerdo con la Figura 2.5 y la Tabla 2.1, ya que no se registraron precipitaciones, en solución quedan los 5 g L⁻¹ (0,08 M) de cúprico, se añadieron además 30 µl de H_2SO_4 lo cual son equivalentes a 3×10^{-4} M y genera un pH de 1,94, por lo que se tiene una concentración de protones de 0,011 M. De acuerdo a la Figura 2.5 hay 60% de sulfato y 40% de bisulfato, por lo que se generan 0,024 M de $CuHSO_4^+_{(ac)}$ ($\Delta G = -25,79$ kJ/mol), y como el $CuSO_{4(s)}$ es un compuesto soluble, quedan 0,056 M de $Cu^{2+}_{(ac)}$ libre y generando 0,13 M de $SO_4^{2-}_{(ac)}$ (0,08 M del $CuSO_{4(s)}$ en adición con 0,05 M del H_2SO_4).

Para los 20 g L⁻¹ de cloruro se tienen 0,57 M de Cl^- y de Na^+ , como la concentración de cúprico no varía siguen siendo 0,08 M. Además, se añadieron $8,5 \times 10^{-4}$ M de ácido sulfúrico (45 µl) por lo que da un pH de 1,89 que equivale a una concentración de 0,013 M de protones. De acuerdo con la Figura 2.5 se reparte 50% entre bisulfato y sulfato. Se generan entonces, $4,2 \times 10^{-4}$ M de $CuHSO_4^+_{(ac)}$ y $4,3 \times 10^{-4}$ M de $Na_2SO_{4(s)}$. Se generan entonces 0,079 M de $CuCl^+_{(ac)}$ ($\Delta G = -5,26$ kJ/mol) y quedan 0,569 M de Na^+ y 0,53 M de Cl^- libre.

Para los 40 g L⁻¹ de Cl^- se tienen 1,14 M de cloruro y de sodio, además con una concentración de protones de 0,017 M ya que se añadieron 9×10^{-4} M de ácido sulfúrico (50 µl) y de acuerdo con la Figura 2.5 se reparten 50 % entre sulfato y bisulfato, por lo que se generan $4,5 \times 10^{-4}$ M de $Na_2SO_{4(s)}$ y $4,5 \times 10^{-4}$ M de $CuHSO_4^+_{(ac)}$. Además, se generan 0,079 M de $CuCl^+_{(ac)}$. Por lo tanto, quedan 1,139 M de Na^+ libre y 1,06 M de Cl^- libre.

Para los 90 g L⁻¹ de cloruro, se tienen 2,6 M de Na^+ y Cl^- , con una concentración de protones de 0,4 M y se adicionaron $1,2 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (65 µl) por lo que genera un pH de 1,43, o sea 0,037 M de protones. De acuerdo con la figura 2.5 a este nivel de pH corresponde a 60% de bisulfato y 40% de sulfato. Se generan entonces, $7,2 \times 10^{-4}$ M de $CuHSO_4^+_{(ac)}$ y $4,8 \times 10^{-4}$ M de $Na_2SO_{4(s)}$, además de 0,07928 M de $CuCl^+_{(ac)}$. Esto da 2,4

M de Cl^- y 2,52 M de Na^+ libre. Las diferencias de precipitación que se registran entre la Tabla 4.4 y la Figura 4.3 es cloruro de sodio no disuelto.

Debido a la ausencia de hierro, en esta solución tampoco es posible la precipitación o formación de natrojarosita.

La Figura 4.4 muestra la masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro de la solución acuosa, en ausencia de iones de cobre y en presencia de 4 g L^{-1} de iones de férrico. Se determinó mediante pruebas duplicadas que el error experimental entre mediciones es de aproximadamente $\pm 0,004$.

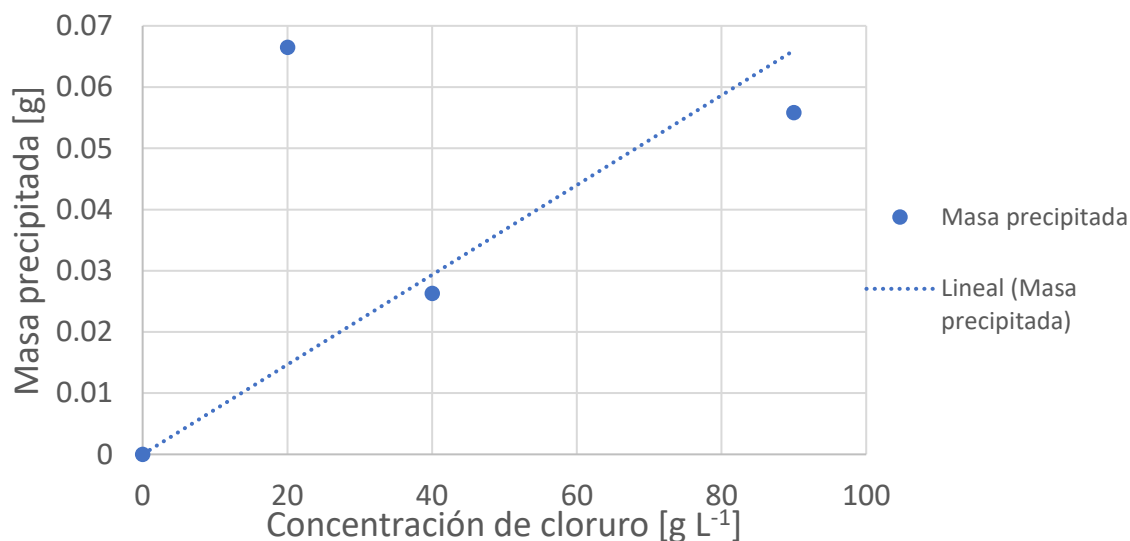


Figura 4.4: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. pH 1,5. $[Cu] = 0 \text{ g L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, 15°C .

Tabla 4.7: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del tercer grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L^{-1}]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{\text{reacción}}$ [kJ/mol]
$Na_2SO_{4(s)}$	0	-	--	-260,40
	20	-	0,06	
	40	-	0,011	
	90	No	0,009	
$FeHSO_{4(ac)}^{2+}$	0	No	-	-2,77
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$FeCl_{(ac)}^{2+}$	0	No	-	-20,28
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$FeCl_{2(ac)}^+$	0	No	-	-142,26
	20	Si	-	
	40	Si	-	
	90	Si	-	

Basados en la información termodinámica reportada en la literatura técnica (Mora, 2013; Briand, 2022; Robie, 1984), además de las Figuras 2.5, 2.6 y 2.7, en conjunto con la Tabla 2.1 y 4.1, a los 0 g L⁻¹ de cloruro se tiene una concentración de 4 g L⁻¹ de férrico (0,071 M) y 0,012 M de protones ya que se añadieron 1,2 * 10⁻³ M de ácido sulfúrico (65 µl) y se obtuvo un pH de 1,83. De acuerdo con la Figura 2.5 se tiene un 60% de sulfato y 40% de bisulfato, por lo tanto, se generaron 4,8 * 10⁻⁴ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ ($\Delta G_{reacción} = -2,77 \text{ kJ/mol}$) y se generaron 7,2 * 10⁻⁴ M de iones $SO_4^{2-}(ac)$ libre. En adición a lo dicho anteriormente, se tiene que hay 0,070 M de $Fe^{3+}(ac)$ libre.

Para los 20 g L⁻¹ se tienen 0,57 M de cloruro y sodio, además de 0,017 M de protones (pH de 1,76), ya que se añadieron 1,4 * 10⁻³ M de ácido sulfúrico (75 µl). Con estas concentraciones se generan 7 * 10⁻⁴ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y 7 * 10⁻⁴ M de $Na_2SO_4(s)$. Se generan entonces 0,0703 M de $FeCl_2^{2+}(ac)$ ($\Delta G_{reacción} = -20,28 \text{ kJ/mol}$). En estas condiciones quedan 0,55 M libres de Na^+ y 0,5 M libres de Cl^- .

Para los 40 g L⁻¹ se tienen 1,14 M de cloruro y de sodio, se añadieron 1,6 * 10⁻³ M de ácido sulfúrico (85 µl) por que se tiene un pH de 1,73 lo que equivale a 0,018 M de protones, 0,071 M de Fe^{3+} . Bajo estas condiciones y la Figura 2.5 (50% de bisulfato y sulfato) se generaron 8 * 10⁻⁴ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y 8 * 10⁻⁴ M de $Na_2SO_4(s)$. Además, se generaron 0,070 M de $FeCl_2^{2+}(ac)$. Por lo que quedaron 1,10 M libres de Na^+ y 1,04 M libres de Cl^- .

Para los 90 g L⁻¹ de cloruro (2,6 M), se adicionaron 1,6 * 10⁻³ M de ácido sulfúrico (85 µl), lo que da un pH de 1,31 y en consecuencia se tienen 0,05 M de protones y, la concentración inicial de férrico no varía. Bajo estas condiciones y la Figura 2.5 (60% de bisulfato y 40 %sulfato), se generaron 9,6 * 10⁻⁴ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y 6,4 * 10⁻⁴ M de $Na_2SO_4(s)$. Además, se generaron 0,07 M de $FeCl_2^{2+}(ac)$ ($\Delta G_{reacción} = -2,77 \text{ kJ/mol}$). Dado lo anterior, quedaron 2,5 M libres de Na^+ y 2,53 M libres de Cl^- . La diferencia de precipitación registrada entre la tabla y el gráfico es cloruro de sodio no disuelto.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido 7 * 10⁻⁴, 8 * 10⁻⁴ y 6,4 * 10⁻⁴ M de natrojarosita para cada ensayo.

La Figura 4.5 muestra la masa precipitada de la solución acuosa en función de la concentración de ion cloruro en presencia de $5 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ y $4 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$

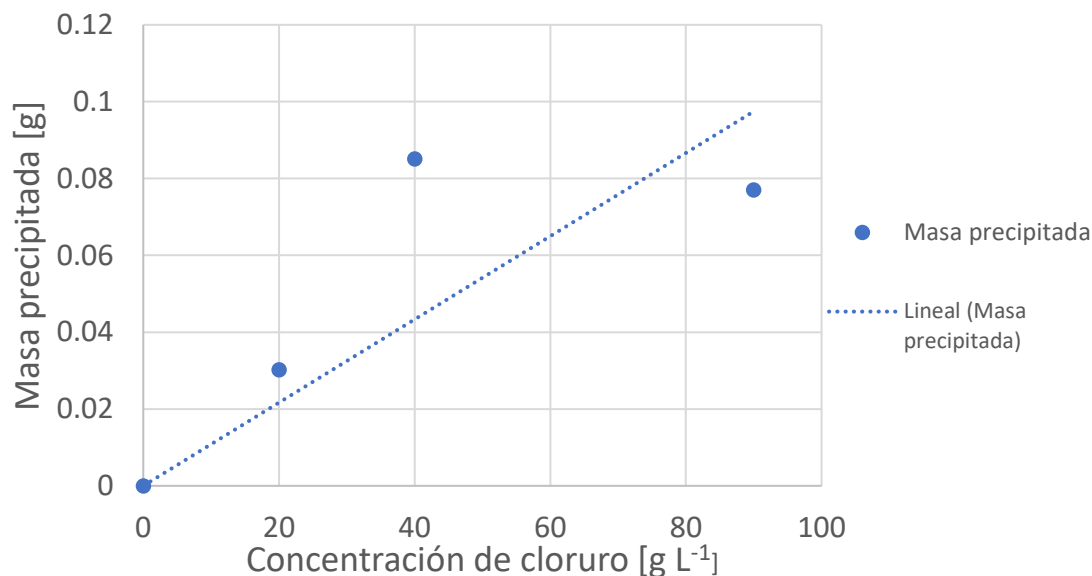


Figura 4.5: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $\text{pH} = 1,5$. $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, 15°C .

Tabla 4.8: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del cuarto grupo de ensayos.

Compuesto	$[\text{Cl}^-]_i [\text{g L}^{-1}]$	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{\text{reacción}} [\text{kJ/mol}]$
$\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$	0	No	-	-25,79
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$\text{CuCl}^+_{(ac)}$	0	No	-	-5,26
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$\text{FeCl}^{2+}_{(ac)}$	0	No	-	-20,28
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$\text{FeCl}^+_{2(ac)}$	0	No	-	-142,26
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$	0	No	-	-30,90
	20	No	-	
	40	No	-	
	90	No	-	

En base a la información termodinámica presentada en la literatura técnica (Robie, 1984; Espinoza, 2023; Ipinza, 2014), de acuerdo con las Figuras 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7, y la Tabla 2.1 y 4.1, cuando la concentración de cloruro es 0, hay 0,01M de protones ya que se añadieron $1,7 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (90 μ l) y el pH es de 1,97, 0,07 M de cúprico y 0,071 M de férrico. Como no hubo precipitaciones, todas las especies quedaron en solución. De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH de la solución hay un 60% de iones sulfato y 40% de iones bisulfato, y de acuerdo con la Tabla 2.1, es más espontánea la especiación del $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ ($6,8 \times 10^{-4}$ M) y $1,02 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$, quedando una concentración de $8,9 \times 10^{-3}$ M de protones libres. Además, quedan 0,0693 M de $\text{Cu}^{2+}_{(ac)}$ libres, y 0,0621 M de $\text{Fe}^{3+}_{(ac)}$ libres.

Para los 20 g L^{-1} se tienen 0,57 M de cloruro y sodio, se adicionaron $2,8 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (150 μ l) lo que da un pH de 1,61 por lo que son 0,025 M de protones libres, las 0,07 M de cúprico y 0,071 M de férrico. De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH se tiene un 60% de bisulfato y 40% de sulfato, dando así a $1,7 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $1,1 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. Además, se forman 0,068 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, 0,069 M de $\text{FeCl}^{2+}_{(ac)}$. Quedando así 0,51 M de Na^+ libres, 0,37 M de Cl^- libres y 0,024 M de protones libres.

Para los 40 g L^{-1} de cloruro se tiene 1,14 M de cloruro y sodio, se añadieron $3,1 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (165 μ l) lo que da un pH de 1,45, lo que significa una concentración de 0,036 M de protones, 0,07 M de cúprico, 0,071 M de férrico y. De acuerdo con la Figura 2.5 hay 60% de ion bisulfato y 40% de ion sulfato, generándose así $1,86 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $1,24 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. Además, especieron 0,0681M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$ y 0,0693M de $\text{FeCl}^{2+}_{(ac)}$. Quedando así, 1,05 M de Na^+ , 0,913 M de Cl^- libre y 0,034M de protones libre.

Para los 90 g L^{-1} de cloruro se tienen 2,6 M de cloruro y sodio, se añadieron $3,4 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (180 μ l) lo que da un pH de 1,28, que es una concentración de 0,05M de protones, las concentraciones iniciales ya mencionadas del cúprico y férrico, y. De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH de la solución, se tiene un 70% de iones bisulfato y un 30% de iones sulfato, generándose así $2,4 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y 1×10^{-3} M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. Además, especian también 0,0676M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$ y 0,07M $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$, por lo tanto, quedan 2,51 M de Na^+ libres, 2,37 M de Cl^- y 0,049 M de protones libres. La diferencia de precipitación registrada entre la tabla y el gráfico es cloruro de sodio no disuelto.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $1,1 \times 10^{-3}$, $1,24 \times 10^{-3}$ y 1×10^{-3} M de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.6 muestra la masa precipitada de la solución acuosa en función de la concentración del ion cloruro, en ausencia de iones cúpricos y presencia de $4 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$.

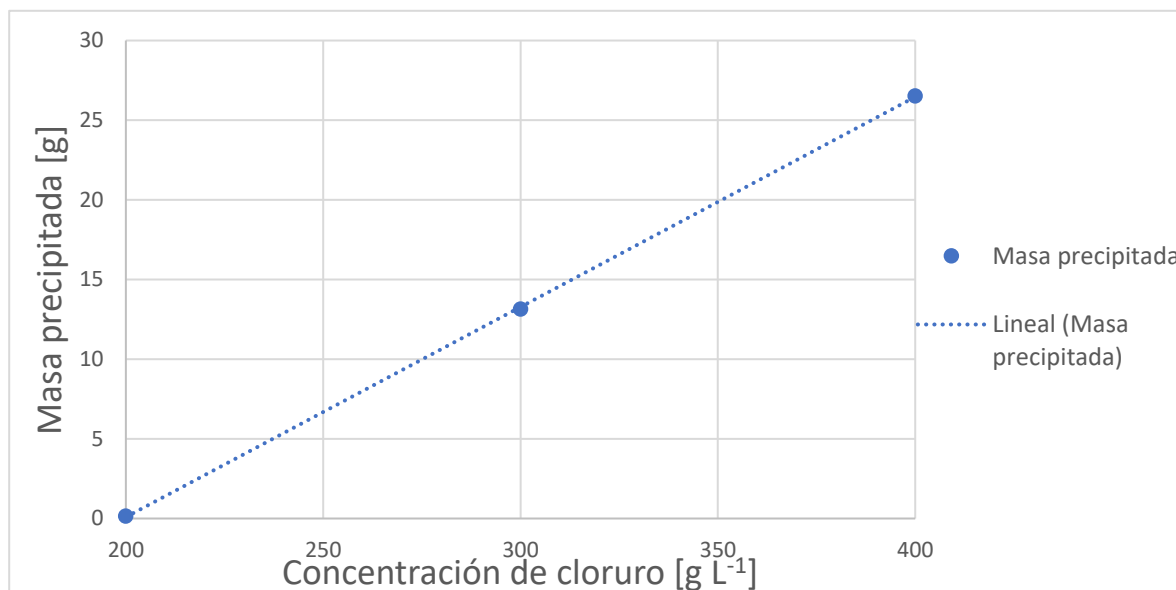


Figura 4.6: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $\text{pH} = 1,5$, $[\text{Cu}^{2+}] = 0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, 20°C .

Tabla 4.9: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del quinto grupo de ensayos.

Compuesto	$[\text{Cl}^-]_i [\text{g L}^{-1}]$	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{\text{reacción}} [\text{kJ/mol}]$
NaCl	200	Si	0,15	-
	300	Si	12,2	
	400	Si	26,5	
FeHSO_4^{2+}	200	No	-	-2,77
	300	No	-	
	400	No	-	
FeCl_3^0	200	No	-	-20,28
	300	Si	0,091	
	400	Si	0,02	
FeCl_2^+	200	No	-	-142,26
	300	No	-	
	400	No	-	
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	200	No	-	-30,90
	300	No	-	
	400	No	-	

De acuerdo con la información termodinámica señalada en la literatura técnica (Ipinza, 2014; Lazo, 2019; Osorio, 2022), con la Tabla 2.1, las Figuras 2.7 y 2.6, para los 200 g L^{-1} de cloruro inicial, quedan en solución $198,5 \text{ g L}^{-1}$ lo que representa $5,7 \text{ M}$ de cloruro y sodio en solución, y por lo tanto precipitan $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{NaCl}_{(s)}$ lo que corresponden a $0,04 \text{ M}$ de cloruro y sodio, se adicionaron $1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido sulfúrico ($100 \mu\text{l}$) lo que da un pH de $1,19$, por

lo tanto hay inicialmente habían 0,065 M de protones, la concentración inicial de férrico de 0,071M. De acuerdo con la Figura 2.5 y 2.6 se generan 70% de iones bisulfatos y 30% de iones sulfatos, lo cual genera $1,33 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$, y $2,9 \times 10^{-4}$ M de $Fe(SO_4)_2^-(ac)$ ($\Delta G_{reacción} = -30,90 \text{ kJ/mol}$). De acuerdo con la Figura 2.7 especia, además, 0,069 M de $FeCl_2^+(ac)$. Dado esto, quedan libres, 5,66 M de Na^+ y 5,49 M de $Cl^-(ac)$.

Para los 300 g L⁻¹ inicial de cloruro (8,57 M), quedan en solución 178 g L⁻¹ lo que son 5,08 M de cloruro y sodio, por lo que precipitan 12,2 g de NaCl lo que corresponden a 3,49 M de $Cl^-(ac)$. Precipitan $5,8 \times 10^{-3}$ M de Fe^{3+} como compuesto $FeCl_3(s)$ ($\Delta G_{reacción} = -5,46 \text{ kJ/mol}$) lo que corresponde a un 8% de la concentración total. Se adicionaron $2,3 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (125 µl) y de acuerdo con la Figura 2.5 se tiene un 75% de iones bisulfato y 25% de iones sulfato, el pH de la solución (1,05) genera 0,09M de protones. Entonces se forman $1,73 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y $2,9 \times 10^{-4}$ M de $Fe(SO_4)_2^-(ac)$. Además, se especia, 0,063 M de $FeCl_2^+(ac)$. Por lo tanto, en la solución quedan 5,08 M de Na^+ libre y 5 M de $Cl^-(ac)$ libre.

Para los 400g L⁻¹ (11,42 M) de cloruro se tienen en solución 135 g L⁻¹ (3,86 M) lo que indica que precipitaron 265 g L⁻¹ correspondientes a 7,57 M de cloruro y sodio y 26,5 g, además se adicionaron $2,8 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (150 µl), lo que da un pH de 0,75y genera una concentración de 0,18 M de protones. Precipitan 0,001 g de férrico lo que corresponden a $1,8 \times 10^{-4}$ M de Fe^{3+} y precipita como $FeCl_3(s)$. De acuerdo con la Figura 2.5 se distribuye en 80% de iones bisulfato y 20% de iones sulfato, por lo que se generan $2,24 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y $2,8 \times 10^{-4}$ M de $Fe(SO_4)_2^-(ac)$. Además, se especia 0,068 M $FeCl_2^+(ac)$. Con lo anterior quedan 3,86 M de Na^+ libre y 3,72 M de $Cl^-(ac)$ libre.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $2,9 \times 10^{-4}$, $2,9 \times 10^{-4}$ y $2,8 \times 10^{-4}$ M de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.7 muestra la masa precipitada con 200 a 400 g L⁻¹ de cloruro y con presencia de férrico en forma de sulfato ($Fe_2(SO_4)_3$) a 15 °C.

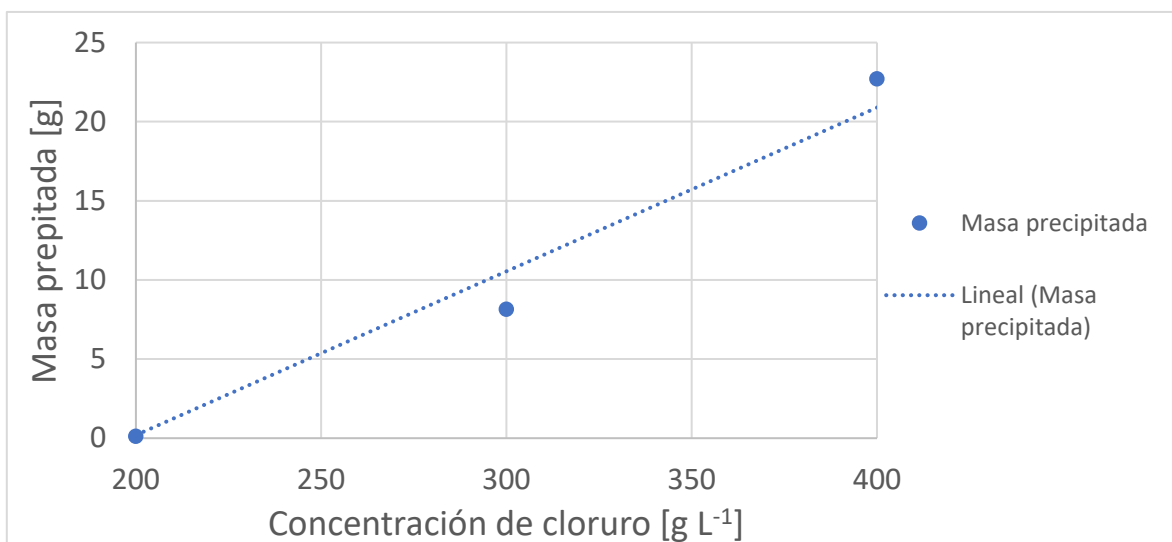


Figura 4.7: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $pH=1,5$, $[Cu^{2+}]=0\text{ gL}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=4\text{ gL}^{-1}$, $15^{\circ}C$.

Tabla 4.10: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del sexto grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
NaCl	200	Si	0,12	-
	300	Si	12,1	
	400	Si	22,3	
$FeHSO_4^{2+}(ac)$	200	No	-	-2,77
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_3^0(s)$	200	No	-	-20,28
	300	No	-	
	400	Si	0,042	
$FeCl_2^+(ac)$	200	No	-	-142,26
	300	No	-	
	400	No	-	
$Fe(SO_4)_2^-(ac)$	200	No	-	-30,90
	300	No	-	
	400	No	-	

De acuerdo con las literaturas técnicas (Nila, 1995; Dong, 2021; Lilja, 2020), con la Tabla 2.1, las Figuras 2.6 y 2.7, y la Tabla 4.2, a los 200 g L^{-1} ($5,7M$) de cloruro se tiene un precipitado de $0,12\text{ g}$ lo que corresponde a $3,4 \times 10^{-3} M$ de cloruro y sodio. Además, se tiene una concentración inicial de férrico de $0,071 M$, y se adicionó $1,8 \times 10^{-3} M$ de ácido sulfúrico ($100\text{ }\mu\text{l}$). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución ($1,6$) la relación de bisulfato y sulfato corresponde a un 60% y 40% respectivamente, por lo que se genera $1,13 \times 10^{-3} M$ de $FeHSO_4^{2+}(ac)$ y $3,4 \times 10^{-4} M$ de $Fe(SO_4)_2^-(ac)$. Además, en la solución especia $0,045 M$ de $FeCl_2^+(ac)$. Con lo anterior, quedan $5,6 M$ de Na^+ libres y $5,6 M$ de $Cl^-(ac)$ libre.

Para los 300 g L⁻¹ (8,5 M) y precipitan 12,1 g de cloruro, por lo que en solución quedan 179 g L⁻¹ (5,11 M) de cloruro. Además, se adiciona $2,4 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (130 µl), y de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH de la solución (1,12) la concentración de iones bisulfato y sulfato corresponden a un 70% y 30% respectivamente, por lo que genera $1,68 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^{2+}$ y $3,6 \times 10^{-4}$ M de $Fe(SO_4)_2^{-}$. Además, en la solución se especifica, 0,068 M de $FeCl_2^{+}$. Con lo dicho anteriormente, se tiene 5,11 M Na^{+} libre y 5,10 M de $Cl_{(ac)}^{-}$ libres.

Para los 400 g L⁻¹ de cloruro inicial (11,4 M), precipitan 22,3 g lo que corresponde a 6,37 M de cloruro y sodio. También se adicionaron $2,63 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (140 µl) el cual, de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,92) las concentraciones de iones bisulfato y sulfato corresponden a un 80% y un 20% respectivamente, lo que genera $2,1 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^{2+}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de $Fe(SO_4)_2^{-}$. También en la solución especifica 0,061 M de $FeCl_2^{+}$. Además, precipitan 0,042 g de $FeCl_3(s)$ lo que corresponde a $7,5 \times 10^{-3}$ M y un 10% del total. Con lo anterior se tiene 5,06 M de Na^{+} libre y 4,92 M de $Cl_{(ac)}^{-}$ libre.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $3,4 \times 10^{-4}$, $3,6 \times 10^{-4}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.8 muestra la masa precipitada con una concentración de cloruro de 200 a 400 g L⁻¹, concentración de ferroso a 4 g L⁻¹ y a 25 °C.

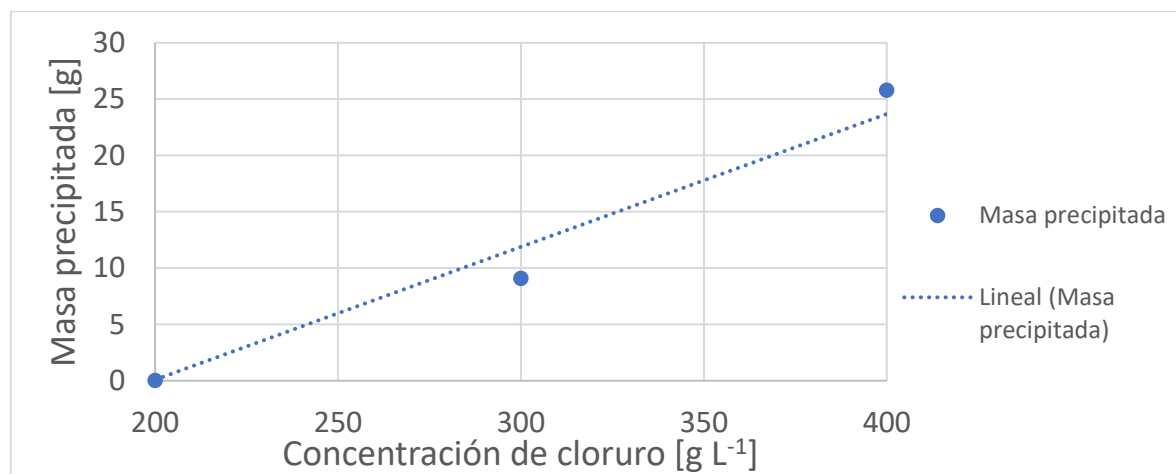


Figura 4.8: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. $[Cu^{2+}] = 0$ gL⁻¹, $[Fe^{2+}] = 4$ gL⁻¹, 25°C.

Tabla 4.11: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del séptimo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
NaCl	200	Si	0,04	-
	300	Si	9	
	400	Si	24,6	
$FeHSO_4^+_{(ac)}$	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_{2(s)}^0$	200	No	-	-20,28
	300	Si	0,09	
	400	Si	0,12	
$FeCl^+$	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	

Respecto a la información termodinámica reportada en la literatura técnica (Chang, 2005; Cárcamo, 2019; Aracena, 2018) y de acuerdo con la Tabla 4.2, a los 200 g L⁻¹ de cloruro (5,7 M), precipitan 0,04 g lo que equivalen $1,14 \times 10^{-3}$ M de cloruro y sodio, y por lo tanto quedan 5,69 M en solución. También en este caso se añadió 4 g L⁻¹ (0,071 M) ferroso, y $1,8 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (100 µl), el cual de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,85) la concentración de iones bisulfato y sulfato son 80% y 20% respectivamente. Con lo anterior, se generan $1,44 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^+_{(ac)}$. Además, en la solución se especia $6,96 \times 10^{-2}$ M de $FeCl^+_{(ac)}$. Con lo dicho anteriormente en la solución quedan 5,69M de Na^+ y 5,62 M de $Cl^-_{(ac)}$ libre.

Para los 300 g L⁻¹ de cloruro inicial, precipitan 9 g de $NaCl_{(s)}$ lo que equivale a 2,57 M de cloruro y sodio, por lo tanto, en solución quedan 6 M de cada ion ya mencionado. Además, se añadieron los 0,071 M de ferroso, y $2,4 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (130 µl), y de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,59), las concentraciones de los iones bisulfato y sulfato corresponden a un 80% y 20% respectivamente, generándose así $1,92 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^+_{(ac)}$. También precipitan 0,09 g de ferroso como $FeCl_{2(s)}$ (Tabla 4.1) lo que corresponden a $1,6 \times 10^{-3}$ M y en la solución se especia $6,75 \times 10^{-2}$ M de $FeCl^+_{(ac)}$. Con lo anterior, se tiene que en solución quedan 5,93 M libres de $Cl^-_{(ac)}$.

Para los 400 g L⁻¹ de cloruro inicial se tiene una precipitación de 246 g L⁻¹, lo que corresponde a 24,6 g 7,03 M de cloruro, por lo tanto, en la solución quedan 4,4 M de sodio y cloruro. Además, se añadió la concentración inicial de ferroso y $2,6 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (140 µl), lo cual de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,5), las concentraciones de iones bisulfato y sulfato corresponden a un 80% y un 20% respectivamente, lo que genera $2,08 \times 10^{-3}$ M de $FeHSO_4^+_{(ac)}$. También, en la solución precipita 0,12 g de ferroso como $FeCl_{2(s)}$ lo que equivale a 0,02M de ferroso. En adición a lo anterior, en la solución se especia

0,049 M de $FeCl_{(ac)}^+$. Con lo anterior dicho, la concentración libre de $Cl_{(ac)}^-$ corresponde a 4,31 M.

Debido a la ausencia de férrico en la solución es poco probable que bajo estas condiciones se forme natrojarosita.

La figura 4.9 representa la masa precipitada y sus tendencias respectivas con una concentración de cloruro de 200 a 400 g L⁻¹, ferroso a 4 g L⁻¹ y 15 °C.

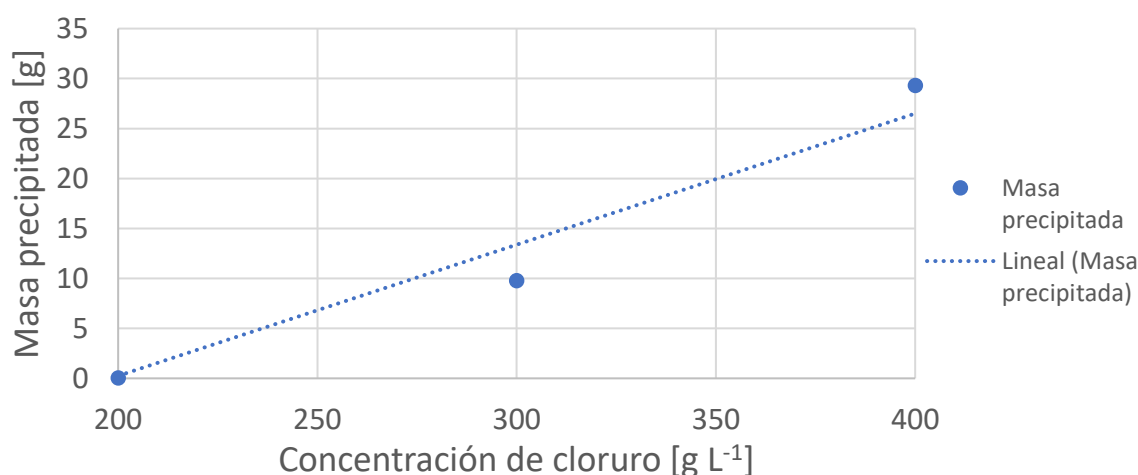


Figura 4.9: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. pH= 1,5. $[Cu^{2+}] = 0 \text{ g L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, 15°C.

Tabla 4.12: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del octavo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i \text{ [g L}^{-1}]$	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción} \text{ [kJ/mol]}$
NaCl	200	Si	0,04	-
	300	Si	9,71	
	400	Si	29,19	
$FeHSO_{4(ac)}^+$	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_{2(s)}^0$	200	No	-	-20,28
	300	Si	0,07	
	400	Si	0,1	
$FeCl^+$	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	

Dadas las literaturas técnicas (Robbie, 1984; Cerón, 2004 y Shi, 2022), se puede observar que, a los 200 g L⁻¹ inicial de cloruro se tiene un precipitado de 0,04 g de $NaCl_{(s)}$ lo que correspondería a $1,14 \times 10^{-3} \text{ M}$ de cloruro y sodio por lo que en solución queda 5,69 M de cloruro y de sodio. Además, se adicionaron 0,071 M de ferroso y $1,18 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido sulfúrico (100 µl) y de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (1,03) las

concentraciones de iones bisulfato y sulfato corresponden a 70% y 30% respectivamente, por lo que genera $8,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{FeHSO}_{4(ac)}^+$ ($\Delta G_{\text{reacción}} = -7,08 \text{ kJ/mol}$). También en la solución se especia 0,07 M de $\text{FeCl}_{(ac)}^+$ ($\Delta G_{\text{reacción}} = -10,74 \text{ kJ/mol}$). Con lo anterior mencionado se tiene que en solución quedan 5,62 M de $\text{Cl}_{(ac)}^-$ libre.

Para los 300 g L⁻¹ inicial de cloruro, se tiene una precipitación de 9,71 g lo que corresponde a una concentración de 97,1 g L⁻¹ (2,8 M) lo que significa que en solución queda 5,8M de cloruro y sodio. Además, se adicionaron la concentración inicial de ferroso, y $2,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido sulfúrico (130 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,59) las concentraciones de los iones bisulfato y sulfato corresponderían a un 80% y 20% respectivamente, por lo tanto, se generaría $1,92 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{FeHSO}_{4(ac)}^+$. También se aprecia la precipitación de 0,07 g de ferroso lo que correspondería a 0,74 g L⁻¹ de este ion (0,01 M), y precipita como $\text{FeCl}_{2(s)}$ ($\Delta G_{\text{reacción}} = -8,7 \text{ kJ/mol}$). Además, en la solución se especia 0,069M de $\text{FeCl}_{(ac)}^+$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan 5,71 M de $\text{Cl}_{(ac)}^-$ libre.

Para 400 g L⁻¹ precipitan 29,19 g de $\text{NaCl}_{(s)}$ que corresponden a 292 g L⁻¹ que corresponden a 8,34 M de cloruro y sodio, y por lo tanto en solución quedan 3,08 M de cloruro y sodio. Además de la adición de la concentración inicial de ferroso (0,071 M) se agregaron $2,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido sulfúrico (140 µl), y de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,5) las concentraciones de iones bisulfato y sulfato corresponden a 80% y 20%, por lo que se generaría $2,08 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{FeHSO}_{4(ac)}^+$. Además, precipitan 0,1 g de ferroso que en corresponden a 1,04 g L⁻¹ de este ion y en moles equivalen a 0,02 M que corresponden a un 25% aproximado de la concentración inicial, y precipita como $\text{FeCl}_{2(s)}$. También en la solución se especia 0,049 M de $\text{FeCl}_{(ac)}^+$. Con lo dicho anteriormente se tiene que en solución quedan 2,99 M de $\text{Cl}_{(ac)}^-$ libre.

Debido a la ausencia de férrico en la solución es poco probable que bajo estas condiciones se forme natrojarosita.

La figura 4.10 representa la masa precipitada con sus respectivas tendencias, bajo las condiciones de 200 a 400 g L⁻¹ con 5 g L⁻¹ de ion cúprico y 4 g L⁻¹ de férrico a 25°C.

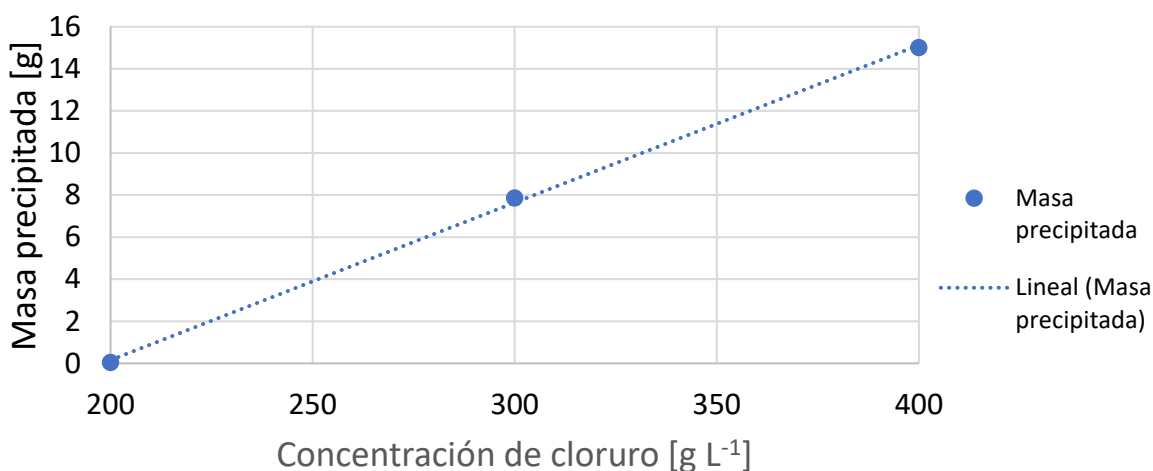


Figura 4.10: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $pH= 1,5$. $[Cu^{2+}] = 5 \text{ gL}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 4 \text{ gL}^{-1}$, $25^{\circ}C$.

Tabla 4.13: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del noveno grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i \text{ [g L}^{-1}]$	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción} \text{ [kJ/mol]}$
NaCl	200	Si	0,1	-
	300	Si	7,69	
	400	Si	14,82	
$CuHSO_4^+_{4(ac)}$	200	No	-	-25,79
	300	No	-	
	400	No	-	
$CuCl_{2(s)}$	200	Si	0,06	-3,4
	300	Si	0,125	
	400	Si	0,127	
$CuCl^+$	200	No	-	-5,26
	300	No	-	
	400	No	-	
$Fe(SO_4)_{2(ac)}^-$	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_{3(s)}^0$	200	Si	0,023	-20,28
	300	Si	0,05	
	400	Si	0,072	
$FeCl_2^+$	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	

Respecto con la literatura técnica (Appelo, 2005; Briand, 2022, Cohrs, 2004), además la Tabla 2.1, las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7, y la Tabla 4.2, a los 200 g L⁻¹ inicial de cloruro precipitaron 0,1 g de $NaCl_{(s)}$ por lo que en solución quedan 5,69 M de cloruro y sodio. También se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de férrico y $1,8 \cdot 10^{-3}$ M de ácido

sulfúrico (100 µl). De acuerdo con la figura 2.5 el pH final de la solución (1,36) las concentraciones de iones bisulfato y sulfato corresponden a un 70% y 30% respectivamente. De acuerdo con la Tabla 2.1 el $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ se forma más rápido ya que tiene un $\Delta G_{reacción} = -25,79$, en cambio el $\text{FeHSO}_4^{2+}_{(ac)}$ tiene un $\Delta G_{reacción} = -2,77$, pero el $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$ tiene un $\Delta G_{reacción} = -30,90$, por lo tanto se forman $1,26 * 10^{-3}\text{M}$ de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $2,7 * 10^{-4}\text{M}$ de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. Además, precipita 0,062 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ ($\Delta G_{reacción} = -3,40 \text{ kJ/mol}$) lo que equivalen a $9,7 * 10^{-3} \text{ M}$ de cúprico y también precipita 0,023 g de férrico como $\text{FeCl}_{3(s)}$ lo que equivalen a $4,1 * 10^{-3}\text{M}$ de férrico. Además, en la solución especian 0,068 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$ y 0,067 M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene entonces que en la solución quedan 5,52 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libre.

Para los 300 g L⁻¹ de cloruro inicial se tiene una precipitación de 7,69 g de $\text{NaCl}_{(s)}$, por lo que en solución quedan 223 g L⁻¹ lo que representa 6,37 M de cloruro y sodio. Además, en esta solución se adiciona los 0,079M de cúprico y 0,071 M de férrico, y $2,4 * 10^{-3}\text{M}$ de ácido sulfúrico (125 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (1,06) las concentraciones de los iones bisulfato y sulfato corresponden a un 75% y 25% respectivamente, por lo que se genera $1,8 * 10^{-3}\text{M}$ de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $3 * 10^{-4}\text{M}$ de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También, precipita 0,125 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ lo que son 1,25 g L⁻¹ de cúprico (0,02 M) y precipita 0,047 g de férrico como $\text{FeCl}_{3(s)}$ que son 0,47 g L⁻¹ de férrico ($8,4 * 10^{-3}\text{M}$). Además, en la solución especia 0,057 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$ y 0,062M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que en la solución quedan 6,19 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libre.

Para los 400 g L⁻¹ de cloruro inicial se tiene que precipitan 14,82 g de $\text{NaCl}_{(s)}$, por lo que en solución quedan 252 g L⁻¹ lo que equivalen a 7,2 M de cloruro y sodio. Además, se adicionaron las concentraciones iniciales de cúprico y ferroso y $2,72 * 10^{-3}\text{M}$ de ácido sulfúrico (145 µl), por lo que de acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,98) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfato y sulfato corresponden a 75% y 25% respectivamente. Por lo tanto, se generan $2,04 * 10^{-3}\text{M}$ de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $3,4 * 10^{-4}\text{M}$ de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan 0,127 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ lo que corresponden a 0,02M y precipitan 0,072 g de $\text{FeCl}_{3(s)}$ lo que corresponden a 0,013 M de férrico. Además, en la solución especian 0,057 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$ y 0,058 M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente quedan en solución 6,95M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libre.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $2,7 * 10^{-4}$, $3 * 10^{-4}$ y $3,4 * 10^{-4} \text{ M}$ de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.11 muestra los cambios de la masa precipitada respecto a la concentración de cloruro que varía de 200 a 400 g L⁻¹ con presencia de iones de cobre a 5 g L⁻¹ y iones férricos a 4 g L⁻¹ a 15 °C.

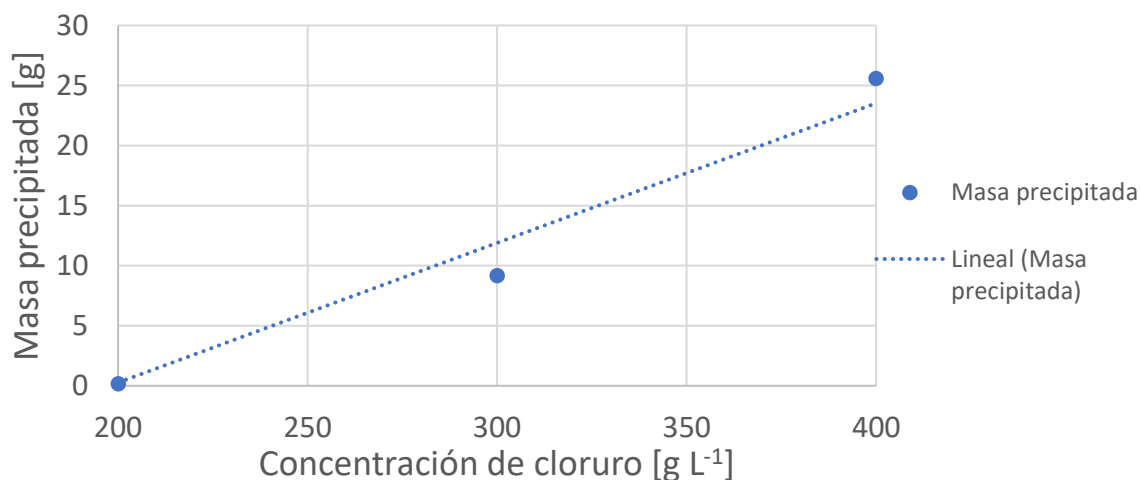


Figura 4.11: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $pH=1,5$. $[Cu^{2+}]=5\text{ gL}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=4\text{ gL}^{-1}$, 15°C .

Tabla 4.14: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del décimo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
NaCl	200	Si	0,09	-
	300	Si	9,06	
	400	Si	25,4	
$CuHSO_4^+_{4(ac)}$	200	No	-	-25,79
	300	No	-	
	400	No	-	
$CuCl_{2(s)}$	200	Si	0,07	-3,4
	300	Si	0,09	
	400	Si	0,14	
$CuCl^+$	200	No	-	-5,26
	300	No	-	
	400	No	-	
$Fe(SO_4)_2^-_{2(ac)}$	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl^0_{3(s)}$	200	Si	0,002	-20,28
	300	Si	0,03	
	400	Si	0,06	
$FeCl_2^+$	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	

Dada las literaturas técnicas (Drouet, 2004; Espinoza, 2023; Hernández, 2012), la Tabla 2.1, y las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7, y la Tabla 4.2, a los 200 g L⁻¹ precipitan 0,098 g en forma de $NaCl_{(s)}$ por lo que quedan en solución 199 g L⁻¹ de cloruro y sodio que equivalen a 5,7 M. Además, se adiciona 0,079 M de cúprico, 0,071 M de férrico y $1,8 \times 10^{-3}$ M de ácido

sulfúrico (100 μ l). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (1,15) las concentraciones de los iones bisulfato y sulfato corresponden a un 70% y un 30% respectivamente, por lo tanto, se genera $1,26 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+{}_{(ac)}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-{}_{(ac)}$. También precipita 0,068 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ lo que representa $3,15 \times 10^{-4}$ M de cúprico, y precipita 2×10^{-3} g de férrico como $\text{FeCl}_{3(s)}$ y que representa $3,6 \times 10^{-4}$ M de férrico. En la solución también especian 0,058 M de $\text{CuCl}^+{}_{(ac)}$ y 0,07 M de $\text{FeCl}^+{}_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 5,53 M de $\text{Cl}^-{}_{(ac)}$.

Para los 300 g L^{-1} inicial de cloruro se tiene una precipitación de 9,06 g de $\text{NaCl}_{(s)}$, que llevados a concentración son 90,6 g L^{-1} equivalentes a 2,6 M, por lo que en solución quedan 209 g L^{-1} equivalentes a 5,97 M de cloruro y sodio. Además, se adicionaron las concentraciones iniciales constantes de cúprico y férrico, y $2,4 \times 10^{-4}$ M de ácido sulfúrico (125 μ l). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (1,06), las concentraciones de iones bisulfato y sulfato son de 75% y 25% respectivamente, por lo que se genera $1,8 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+{}_{(ac)}$ y 3×10^{-4} M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-{}_{(ac)}$. También precipitan 0,09 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ equivalentes a 0,014 M de cúprico, y precipitan 0,034 g de férrico como $\text{FeCl}_{3(s)}$ equivalentes a $7,88 \times 10^{-3}$ M de este ion. Además, en la solución especian 0,063 M de $\text{CuCl}^+{}_{(ac)}$ y 0,063 M de $\text{FeCl}^+{}_{2(ac)}$. Con lo mencionado anteriormente se tiene que en solución quedan 5,73 M de $\text{Cl}^-{}_{(ac)}$ libres.

Para los 400 g L^{-1} inicial de cloruro se tiene una precipitación de 25,40 g de $\text{NaCl}_{(s)}$, que llevados a concentración son 254 g L^{-1} equivalentes a 7,2 M, por lo que en solución quedan 146 g L^{-1} equivalentes a 4,17 M de cloruro y sodio. Además, se adicionaron las concentraciones iniciales constantes de cúprico y férrico, y $2,72 \times 10^{-4}$ M de ácido sulfúrico (145 μ l). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,82), las concentraciones de iones bisulfato y sulfato son de 80% y 20% respectivamente, por lo que se genera $2,18 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+{}_{(ac)}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-{}_{(ac)}$. También precipitan 0,14 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ equivalentes a 0,022 M de cúprico, y precipitan 0,059 g de férrico como $\text{FeCl}_{3(s)}$ equivalentes a 0,011 M de este ion. Además, en la solución especian 0,055 M de $\text{CuCl}^+{}_{(ac)}$ y 0,059 M de $\text{FeCl}^+{}_{2(ac)}$. Con lo mencionado anteriormente se tiene que en solución quedan 3,92 M de $\text{Cl}^-{}_{(ac)}$ libres.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $2,7 \times 10^{-4}$, 3×10^{-4} y $2,7 \times 10^{-4}$ M de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.12 representa la masa precipitada respecto a la concentración de cloruro que varía de 200 a 400 g L^{-1} con presencia de iones Cu^{2+} a 5 g L^{-1} y iones Fe^{2+} a 4 g L^{-1} a 25°C.

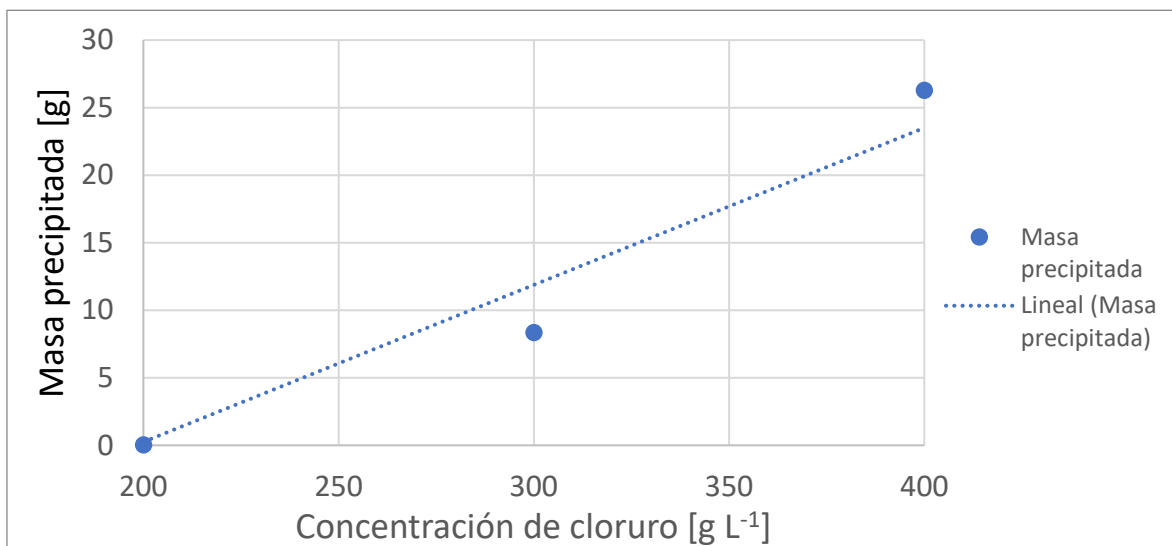


Figura 4.12: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $pH=1,5$. $[Cu^{2+}]=5\text{ gL}^{-1}$, $[Fe^{2+}]=4\text{ gL}^{-1}$, 25°C .

Tabla 4.15: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del undécimo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
NaCl	200	No	-	-
	300	Si	8,19	
	400	Si	26,12	
$CuHSO_4^+_{(ac)}$	200	No	-	-25,79
	300	No	-	
	400	No	-	
$CuCl_{2(s)}$	200	Si	0,051	-3,4
	300	Si	0,086	
	400	Si	0,121	
$CuCl^+$	200	No	-	-5,26
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_{2(s)}^0$	200	Si	0,023	-20,28
	300	Si	0,05	
	400	Si	0,03	
$FeCl_{(ac)}^+$	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	
$Fe(SO_4)_{2(ac)}^-$	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
$FeCl_2^+$	200	No	-	-142,26
	300	No	-	
	400	No	-	

Dadas las lecturas técnicas (Liao, 2023; Muñoz, 2011; Osorio, 2022), respecto a la Tabla 2.1, las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7 y la Tabla 4.2, a los 200 g L⁻¹ de cloruro inicial no existe precipitación de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 5,71 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y 1.8×10^{-3} M de ácido sulfúrico (100 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,97) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 75% y 25% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L⁻¹, queda en solución un 17% (0,71 g L⁻¹) de ferroso inicial, ya que 3,06 g L⁻¹ de los 3,29 g L⁻¹ (93%) se oxidaron a férrico (0,054 M). Esta oxidación se debe a la presencia de complejos clorurados de cobre, ya que de acuerdo a las patentes de Full Sal y Cuprochlor, explican que en estos medios clorurados se forman cloruros cúpricos y cloruros cuprosos, los cuales, estos últimos son dismutables y reaccionan entre sí formando la cupla cúprico/cuproso (cloruido), la cual además teóricamente tiene un mayor potencial redox que la cupla férrico/ferroso y en consecuencia, el ferroso se oxida. Dado esto es que en los análisis químicos aparece mayor concentración de iones férrico que ferroso. Dicho lo anterior, el $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ reacciona primero con los bisulfatos, ya que tiene un $\Delta G_{reacción} = -25,79$, el $\text{FeHSO}_4^{2+}_{(ac)}$ tiene un $\Delta G_{reacción} = -2,7$ y el $\text{FeHSO}_4^+_{(ac)}$ tiene un $\Delta G_{reacción} = -7,08$, el férrico reacciona con los iones sulfato como $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$ más rápido ya que tiene un $\Delta G_{reacción} = -30,90$, por lo que el ion ferroso queda libre de iones sulfato y bisulfato. Por lo tanto, se tienen en solución hay 0,054 M de férrico y además se generan $1,35 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y 2.3×10^{-4} M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan 0,023 g de ferroso como $\text{FeCl}_{2(s)}$ lo que equivalen a $4,1 \times 10^{-3}$ M y 0,051 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ que equivalen a $8,03 \times 10^{-3}$ M de cúprico. Además, en la solución especian 0,07M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, 0,012M de $\text{FeCl}^+_{(ac)}$ y 0,053M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 5,49 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libres.

Para los 300 g L⁻¹ de cloruro inicial precipitan 8,19 g (81,9 g L⁻¹) de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 6,23 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y $2,4 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (125 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,87) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 80% y 20% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L⁻¹, queda en solución un 9% (0,35 g L⁻¹) de ferroso inicial, ya que 3,12 g L⁻¹ de los 3,65 g L⁻¹ (85%) se oxidaron a férrico (0,056 M). Por lo tanto, se generan $1,92 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y 2.4×10^{-4} M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan 0,053 g de ferroso como $\text{FeCl}_{2(s)}$ lo que equivalen a $9,5 \times 10^{-3}$ M y 0,086 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ que equivalen a 0,014M de cúprico. Además, en la solución especian 0,063M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, $6,3 \times 10^{-3}$ M de $\text{FeCl}^+_{(ac)}$ y 0,056M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 6,06 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libres.

Para los 400 g L⁻¹ de cloruro inicial precipitan 26,12 g (261 g L⁻¹) de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 3,97 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y $2,72 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (145 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el

pH final de la solución (0,73) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 80% y 20% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L^{-1} , queda en solución un 11% ($0,44 \text{ g L}^{-1}$) de ferroso inicial, ya que $3,29 \text{ g L}^{-1}$ de los $3,56 \text{ g L}^{-1}$ (92%) se oxidaron a férrico ($0,058 \text{ M}$). Por lo tanto, se generan $2,18 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$ de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan $0,027 \text{ g}$ de ferroso como $\text{FeCl}_{2(s)}$ lo que equivalen a $4,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $0,121 \text{ g}$ de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ que equivalen a $0,019 \text{ M}$ de cúprico. Además, en la solución especian $0,058 \text{ M}$ de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, $7,88 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{FeCl}^+_{(ac)}$ y $0,058 \text{ M}$ de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución $3,74 \text{ M}$ de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libres.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $2,3 \times 10^{-4}$, $2,4 \times 10^{-4}$ y $2,7 \times 10^{-4} \text{ M}$ de natrojarosita para cada ensayo.

La figura 4.13 representa la masa precipitada de la solución con sus respectivas tendencias dependiendo de la concentración de cloruro que varía en un rango de 200 a 400 g L^{-1} , con presencia de iones de cobre a 5 g L^{-1} y de ferroso a 4 g L^{-1} a 15°C .

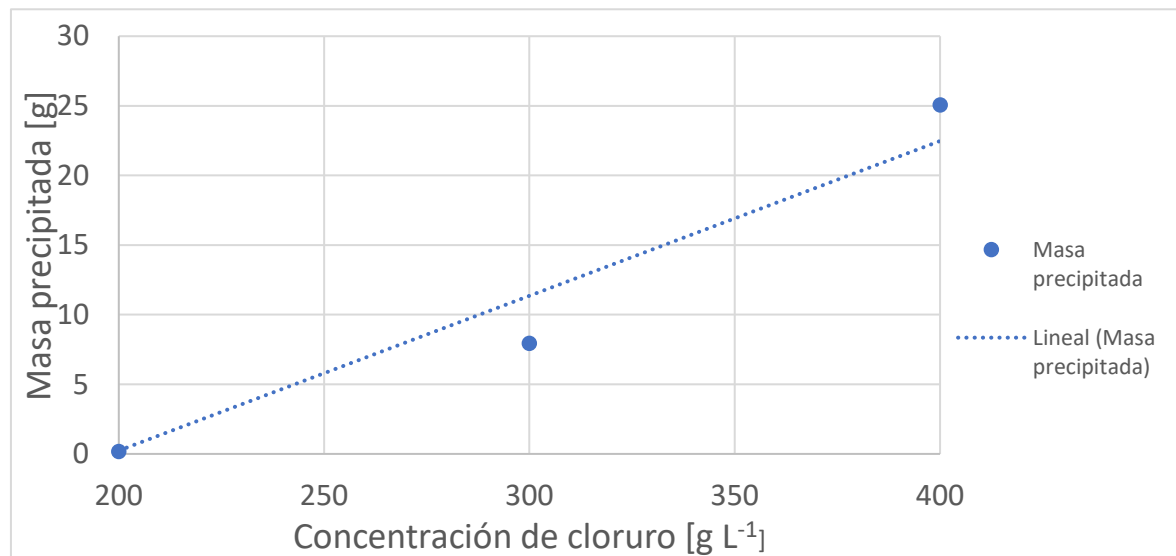


Figura 4.13: Masa precipitada en función de la concentración de ion cloruro. $\text{pH} = 1,5$, $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, 15°C .

Tabla 4.16: Tabla resumen de los compuestos y precipitaciones del duodécimo grupo de ensayos.

Compuesto	$[Cl^-]_i$ [g L ⁻¹]	¿Precipita?	¿Cuánto? [g]	$\Delta G_{reacción}$ [kJ/mol]
<i>NaCl</i>	200	Si	0,11	-
	300	Si	7,8	
	400	Si	24,89	
<i>CuHSO₄⁺_(ac)</i>	200	No	-	-25,79
	300	No	-	
	400	No	-	
<i>CuCl_{2(s)}</i>	200	Si	0,06	-3,4
	300	Si	0,12	
	400	Si	0,13	
<i>CuCl⁺</i>	200	No	-	-5,26
	300	No	-	
	400	No	-	
<i>FeCl_{2(s)}⁰</i>	200	Si	0,01	-20,28
	300	Si	0,07	
	400	Si	0,06	
<i>FeCl_(ac)⁺</i>	200	No	-	-10,74
	300	No	-	
	400	No	-	
<i>Fe(SO₄)_{2(ac)}⁻</i>	200	No	-	-7,08
	300	No	-	
	400	No	-	
<i>FeCl₂⁺</i>	200	No	-	-142,26
	300	No	-	
	400	No	-	

Según la literatura técnica (Robie, 1984; Shi, 2022; Vargas, 2004), y con respecto a la Tabla 2.1, las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, y 2.7, y la Tabla 4.2, a los 200 g L⁻¹ de cloruro inicial precipita 0,11 de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 5,7 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y 1.8×10^{-3} M de ácido sulfúrico (100 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,84) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 80% y 20% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L⁻¹, queda en solución un 13% (0,55 g L⁻¹) de ferroso inicial, ya que 3,35 g L⁻¹ de los 3,45 g L⁻¹ (97%) se oxidaron a férrico (0,06M). Por lo tanto, se generan $1,44 \times 10^{-3}$ M de *CuHSO₄⁺_(ac)* y 1.8×10^{-4} M de *Fe(SO₄)_{2(ac)}⁻*. También precipitan 0,01 g de ferroso como *FeCl_{2(s)}* lo que equivalen a 1.8×10^{-3} M y 0,055 g de cúprico como *CuCl_{2(s)}* que equivalen a $8,66 \times 10^{-3}$ M de cúprico. Además, en la solución especian 0,077M de *CuCl_(ac)⁺*, $9,85 \times 10^{-3}$ M de *FeCl_(ac)⁺* y 0,059M de *FeCl_{2(ac)}⁺*. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 5,53 M de *Cl_(ac)⁻* libres.

Para los 300 g L⁻¹ de cloruro inicial precipitan 7,8 g (78 g L⁻¹) de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 6,34 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y $2,4 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico (125 µl). De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,64) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 80% y 20% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L⁻¹, queda en solución un 13% (0,5 g L⁻¹) de ferroso inicial, ya que 2,85 g L⁻¹ de los 3,5 g L⁻¹ (81%) se oxidaron a férrico (0,051 M). Por lo tanto, se generan $1,92 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $2,4 \times 10^{-4}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan 0,065 g de ferroso como $\text{FeCl}_{2(s)}$ lo que equivalen a 0,012 M y 0,121 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ que equivalen a 0,019 M de cúprico. Además, en la solución especian 0,058 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, 9×10^{-3} M de $\text{FeCl}^+_{(ac)}$ y 0,05 M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 6,11 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libres.

Para los 400 g L⁻¹ de cloruro inicial precipitan 24,89 g (249 g L⁻¹) de cloruro de sodio por lo que en solución quedan 4,31 M de cloruro y sodio. Se adicionaron 0,079 M de cúprico, 0,071 M de ferroso y $2,72 \times 10^{-3}$ M de ácido sulfúrico. De acuerdo con la Figura 2.5 y el pH final de la solución (0,57) se tiene que las concentraciones de los iones bisulfatos y sulfatos son un 80% y 20% respectivamente. Se aprecia en la Tabla 4.1, y considerando que la concentración inicial de ferroso era 4 g L⁻¹, queda en solución un 11% (0,43 g L⁻¹) de ferroso inicial, ya que 3,01 g L⁻¹ de los 3,57 g L⁻¹ (84%) se oxidaron a férrico (0,054 M). Por lo tanto, se generan $2,18 \times 10^{-3}$ M de $\text{CuHSO}_4^+_{(ac)}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-_{(ac)}$. También precipitan 0,056 g de ferroso como $\text{FeCl}_{2(s)}$ lo que equivalen a 0,01 M y 0,125 g de cúprico como $\text{CuCl}_{2(s)}$ que equivalen a 0,02 M de cúprico. Además, en la solución especian 0,057 M de $\text{CuCl}^+_{(ac)}$, $7,7 \times 10^{-3}$ M de $\text{FeCl}^+_{(ac)}$ y 0,052 M de $\text{FeCl}^+_{2(ac)}$. Con lo dicho anteriormente se tiene que quedan en solución 4,08 M de $\text{Cl}^-_{(ac)}$ libres.

Dadas las presencias de férrico, sodio y iones sulfato, es posible la formación de natrojarosita pero debido a que las muestras sólidas eran amorfas, no se pudieron enviar a análisis por lo que no se pudo comprobar su existencia. En tal caso se hubieran producido $1,8 \times 10^{-4}$, $2,4 \times 10^{-4}$ y $2,7 \times 10^{-4}$ M de natrojarosita para cada ensayo.

Según Dong (2021) “La distribución calculada para cada especie de Fe (II y III) y Cu (II) en el sistema Fe(II)-Fe(III)-H₂SO₄-H₂O y Fe(II)-Fe(III)-Cu(II)-H₂SO₄-H₂O revela que Fe(II) primeramente se distribuye como Fe^{2+} , FeHSO_4^+ y FeSO_4^0 ; Fe(III) principalmente se distribuye como Fe^{3+} , FeSO_4^+ , FeHSO_4^{2+} y $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$; Cu(II) es principalmente disuelto como Cu^{2+} , CuSO_4^0 y CuHSO_4^+ . Especialmente después de la adición de una gran cantidad de cobre (40-50 g L⁻¹) las tendencias de distribución general de cada especie de Fe(II) y Fe(III) no presentan cambios sustanciales”.

Los resultados obtenidos en general de este estudio fueron bastantes similares a los que indica Dong (2021), cuando la solución acuosa no estaba en su punto de saturación o sobresaturada, ya que de acuerdo con la Tabla 2.1 y las Figuras 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 y 2.7 indican que los resultados deben ser similares. Existe otra diferencia, ya que los experimentos llevados por

Dong (2021) fueron realizados en sistemas de medio sulfato, y en el caso de este estudio en medio clorurado, por lo que puede existir una “competencia” de los iones cloruros, sulfatos y bisulfatos por los protones, y los iones ferroso, férrico y cúprico. Además, los ensayos realizados por Dong (2021) se realizaron a temperaturas de 25 y 75 °C, a diferencia de que en este estudio se hicieron a 15 y 25 °C.

Según Casas (2000) “En soluciones acuosas de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, el cobre se distribuye como especies solubles: Cu^{2+} , $\text{CuSO}_{4(ac)}$, $\text{Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$. La especie predominante depende del pH y también del tipo y cantidad de ligandos (OH^- o SO_4^{2-}) presentes en la solución. Es importante notar que los iones hidróxidos cúpricos están presentes en cantidad significativa solo a pH mayores a 5, soluciones ácido-sulfúricas los complejos sulfato-cobre son más estables que los hidróxido-cobre.”

En el caso del estudio se llegaron a especies similares, la diferencia es que no se llegaron a valores de pH mayores que 5, por lo que es poco probable que en este sistema se obtengan $\text{Cu}_2\text{OH}_2^{2+}$ y $\text{Cu}(\text{OH})^+$, pero si es probable que se puedan $\text{CuSO}_{4(ac)}$ y tener iones Cu^{2+} libres. Este estudio también a diferencia de Casas (2000) se hizo en medio clorurado, por lo que cuando el medio no estaba en su punto de saturación o sobresaturado, los resultados deben ser similares.

Según Hashemzadeh (2020) “Los resultados de la especiación muestran que la especie dominante de férrico y ferroso era FeCl_2^+ , y Fe^{2+} hidratado. A $[\text{Cl}^-] < 0.5 \text{ M}$ el Cu^{2+} hidratado y el CuCl_2^+ son las especies de cúprico y cuproso predominante. A $0.5 \text{ M} < [\text{Cl}^-] < 3 \text{ M}$, el CuCl^+ y CuCl_3^{2-} son las especies dominantes de los iones cúprico y cuproso. Con base en los resultados de la especiación, se propuso la reacción catódica de reducción férrica y cúprica y la reacción anódica de lixiviación de calcocita. Según la reacción anódica propuesta, el aumento de concentración de cloruro reduce el potencial de disolución de calcocita. En general, el aumento de la concentración de cloruro aumenta la diferencia de potencial entre los procesos catódicos y anódicos, lo que hace que la lixiviación de calcocita sea termodinámicamente más favorable.”

En general, se obtuvieron resultados bastantes similares, ya que cuando el medio no está en su punto de saturación o sobresaturado (0 a 90 g L^{-1}) se concluyeron especies similares tanto de los iones de cúprico, férrico y ferroso, ya sea para cuando las concentraciones estén bajo los 0.5 M de cloruro y entre el rango de 0.5 a 3 M de cloruro.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- **Conclusiones:**

- Las condiciones para la precipitación de diferentes especies químicas es tener una concentración de cloruro sobre 200 g L^{-1} y tener un pH ácido, bajo 1,25.
- Se determinó que la precipitación
 - del hierro férrico y ferroso ocurre en forma de $FeCl_{3(s)}$ y $FeCl_{2(s)}$ respectivamente.
 - Para el ion cúprico precipita como $CuCl_{2(s)}$.
 - El sodio precipita principalmente como $NaCl_{(s)}$ pero también como $Na_2SO_{4(s)}$.
- Además, bajas temperaturas (aproximadamente $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ayudan a disminuir la variación de concentración (precipitado), de los iones presentes en solución.
- Las especies que se formaron en la solución acuosa son:
 - $Cu_{(ac)}^{2+}$, $CuCl_{(ac)}^{+}$, $CuCl_{2(s)}^0$ y $CuHSO_{4(ac)}^{+}$, por parte del cobre (II),
 - $Fe_{(ac)}^{3+}$, $FeCl_3$, $FeCl_2^{+}$, $FeCl_2^{2+}$, $FeHSO_4^{2+}$, $Fe(SO_4)_{2(ac)}^{-}$, por parte del férrico, $FeCl_2$, $FeCl_{(ac)}^{+}$ por parte del ferroso,
 - $NaHSO_{4(ac)}$, Na_2SO_4 y $NaCl_{(s)}$, por parte del sodio.
- Se determinó que la solubilidad para el cloruro de sodio:
 - En agua es de $35,5 \text{ g}$ en 100 ml de agua (355 g L^{-1})
 - En IPLS es de $32,5 \text{ g}$ en 100 ml de solución (325 g L^{-1})

- **Recomendaciones:**

- Se recomienda repetir estos experimentos considerando un mayor número de ensayos para cada condición experimental analizándolos con DRX para reforzar la existencia de bisulfato de sodio y las otras especies formadas en estos.
- Se recomendaría estudiar la incorporación de un agente reductor para minimizar la precipitación del ion férrico y su efecto negativo en la recuperación de cobre en la lixiviación en pilas.
- Se sugiere profundizar en el efecto de otros iones de impureza que podrían afectar positiva o negativamente en la masa precipitada.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

Albarrán-Zavala, E., (2008). *El potencial redox y la espontaneidad de las reacciones electroquímicas*.

Aracena, O. (2018). “ANÁLISIS TÉCNICO Y ECONÓMICO DEL MEJORAMIENTO DE DESEMPEÑO Y MANTENIBILIDAD DEL SISTEMA HIDRAÚLICO EN PISCINAS DE LIXIVIACIÓN ÁREA HÚMEDA, COMPAÑÍA MINERA ZALDÍVAR”. UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA.

Appelo, C., & Postma, D. (2005). *GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION*. A.A. BALKEMA PUBLISHERS.

Aydogan, S., Motasim, M., & Ali, B. (2024). The novelty of silver extraction by leaching in acetic acid with hydrogen peroxide as an organic alternative lixivante for cyanide. *Science Direct*.

Briand, L. E. (2022). *INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA*. Editorial de la Universidad de la Plata (EDULP).

Browne C. Handbook of Sugar Analysis. Copyright 1912 for Jhon Willey & Sons. Inc. New York, pp. 649.

Cárcamo, J. (2019). *PROPUESTA DE MEJORA A PLAN DE MANTENIMIENTO Y AL SISTEMA DE GESTIÓN DE STOCK DE REPUESTOS A MOTOR DIESEL DE CAMIONES DE EXTRACCIÓN 797 CATERPILLAR EN COMPAÑÍA MINERA CENTINELA UBICADA EN LA CIUDAD DE ANTOFAGASTA*. UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA.

Casas de Prada, J. (2005). *Speciation of the Fe(II)-Fe(III)-H₂SO₄-H₂O system at 25 and 50 degrees C*.

Casas, J., Alvarez, F., Cifuentes, L. (2000) *Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions*.

Castillo, J. (2022). *Memoria Anual 2022*

Cerón, M., Soto-Bubert, A. (2004). *Elementos de Electroquímica*.

Chang, R. (2005). *Química 7b0 edición*. McGraw-Hill Companies.

Cohrs, D. (2004). *Las propiedades y la composición del agua de mar: Una visión general "elemental"*. 1st International Symposium of Water Systems in Aquaria and Zoological Parks, (p. 23). Lisboa, Portugal.

Cuprochlor-T: Una innovación con posibles repercusiones en toda la industria. (2022). Amsa. Recuperado el 10 de marzo de 2023 de <https://ww.aminerals.cl/centro-de-información/2022/01/31/cuprochlor-t-una-innovacion-con-posibles-repercusiones-en-toda-la-industria>.

Dong, Y., Xu, J., Yue, G. (2022). *Speciation study of the aqueous Fe-Cu-As-Sb-Bi-H₂SO₄ system and prediction of redox potential in copper electrorefining from 25 °C to 75 °C.*

Dong, Y., Xu, J., Wesstrom, B., Olave, B., Sanchez, J., Quinn, J., Yue, G. (2021). *Thermodynamic Modeling of the Fe(II)-Fe(III)-Cu(II)-H₂SO₄-H₂O Solution and its Application to Determination of Redox Potential during Copper Electrorefining up to 70 °C.*

Drouet, C., Pass, K., Baron, D., Draucker, S., & Navrotsky, A. (2004). *Thermochemistry of jarosite-alunite and natrojarosite-natroalunite solid solutions.* Elsevier.

Duque, R. (2014). *LIXIVIACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE DE BAJA LEY EN COLUMNAS UNITARIAS UTILIZANDO LA TECNOLOGÍA CUPROCHLOR®.* Universidad de Chile.

Espinoza, A., Camacho H., & Ipinza, J. (2023). *Natrojarosite Formation in Brines of Leaching Solutions and Chlorinated Salts.*

Hashemzadeh, M., Liu, W. (2020). *Analysis of iron and copper speciation and activities in chloride leaching solutions of high ionic strength.*

Hernández R., A. (2011). “*CONDUCTA DE CRISTALIZACIÓN DE MINERALES DEL GRUPO DE LA JAROSITA*”. FACULTAD DE GEOLOGÍA, UNIVERSIDAD DE OVIEDO.

Hernández, J. (2012). *DIAGRAMAS DE POURBAIX: HERRAMIENTA TERMODINÁMICA APLICADA A LOS PROBLEMAS DE CORROSIÓN.*

Ipinza, J. (2014). *TERMODINÁMICA DE LA LIXIVIACIÓN DE COBRE CON AGUA DE MAR.* RIL Editores (Ed.), *AGUA MAR EN LA MINERÍA.* Capítulo 4.

Lazo, L. (2019). *ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO EN EL PLS SOBRE LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES USANDO DIFERENTES EXTRACTANTES.* UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA.

Liao, S., Liu, T., Zhou, Z., Wang, K., Jin, Y., & Zhang, Q. (2023). *Auto-ignition of ionic liquid fuels with hydrogen peroxide triggered by copper-containing liquid promoter.*

Lilja, C., King, F., Puigdomenech, I., Pastina, B. (2020). *Speciation of copper in high chloride concentrations, in the context of corrosion of copper canister.*

Lopez, S., Coy-ill, R., García, O. (1985). *ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE NATROJAROSITA EN PRESENCIA DE COBRE.* DEPARTAMENTO DE GEOLOGÍA, UNIVERSIDAD DE MURCIA.

Monardes, J. (2010). *Pre-estudio técnico-económico de la aplicación de la energía solar para pilas de Biolixiviación*. Santiago de Chile.

Mora, M. S. (2013). *FLUIDOS DE TERMINACION DE POZOS EN AGUAS PROFUNDAS: SALMUERAS Y FORMIATOS*. UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

Muñoz, M. J. (2011). *Características y usos de los diagramas de Pourbaix*.

Nila, C., González, I. (1995). *Thermodynamics of Cu-H₂SO₄-Cl—H₂O and Cu-NH₄Cl-H₂O based on predominance-existence diagrams and Pourbaix-type diagrams*.

Osorio, F. (2022). *ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ION CLORURO EN EL PLS EN LA ETAPA DE EXTRACCIÓN DE SX*. UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA.

Patiño, E., James, M., & Rautenbach, G. (2017). HEAP LEACHING METHOD (USPTO Patent Núm 9,816,155, B2). En *US Patent* (9,816,155 B2)

Proyecto Full Sal – Mantencion Proyectos y Montajes. (s/f). mpm.cl. Recuperado el 10 de marzo de 2023, de <https://www.mpm.cl/proyecto-full-sal/>

Del Río, C. (2016). *ESTUDIO DEL EQUILIBRIO QUÍMICO DE LA REACCIÓN DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES EN SOLUCIONES ÁCIDAS CON CLORURO DE SODIO*. UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA.

Robie, R. A., Hemingway, B. S., & Fisher, J. R. (1984). *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher Temperatures*.

Rodríguez R. (2014). Estudio del comportamiento térmico en pilas de biolixiviación. Memoria de título de ingeniero civil mecánico. Universidad de Chile.

Romero, H., & Fernández, L. (2015). *Principios Básicos de Química Analítica Cuantitativa*. Universidad Técnica de Machala Editoriales.

Ruiz-Sánchez, A., & Lapidus, G. T. (2022). *Decomposition of organic additives in the oxidative chalcopirite leaching with hydrogen peroxide*. Science direct

Senanayake, G., Muir, D. (1988). *Speciation and Reduction Potentials of Metal Ions in Concentrated Chloride and Sulfate Solutions Relevant to Processing Base Metal Sulfides*.

Shi, M., Min, X., Tian, C., Hao, T., Zhu, S., Ge, Y., Wang, Q., Yan, X., Lin, Z. (2022). *Mechanism of Pb (II) coprecipitation with natrojarosite and its behavior during acid dissolution*. Elsevier.

Tabbi, G., Giuffrida, A., & Bonomo, R. (2013). *Determination of formal redox potentials in aqueous solution of copper (II) complexes with ligands having nitrogen and oxygen donor atoms and comparison with their EPR and UV-Vis spectral features*.

Tenganán, Y.M.A. (2014), *ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE LA SAL NAPROXENO-COBRE EN MEDIOS ACUOSOS*. UNIVERSIDAD ICESI.

Vargas-Ramírez, M., & Cruz, V. (2004). *Diagramas de Pourbaix y el efecto de la actividad para sistemas M^+ - H_2O*