



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**ESTUDIO CINÉTICO Y ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCIÓN
DE PIRITA EN MEDIO CLORURO CON ION CÚPRICO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
MENCION METALURGIA EXTRACTIVA

KATHERINE IVANOVA JARAMILLO MARTÍNEZ

PROFESOR GUÍA:
TOMÁS VARGAS VALERO

PROFESOR CO-GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
WILLY KRACHT GAJARDO
ROBINSON CONSTANZO ROJAS

SANTIAGO DE CHILE
2018

RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE: Magister en Ciencias de la Ingeniería, mención Metalurgia Extractiva.
POR: Katherine Ivanova Jaramillo Martínez
FECHA: 20/03/2018
PROFESOR GUÍA: Tomás Vargas Valero

ESTUDIO CINÉTICO Y ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCIÓN DE PIRITA EN MEDIO CLORURO CON ION CÚPRICO

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo estudiar la disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico mediante técnicas cinéticas y electroquímicas, para establecer el mecanismo de la disolución de pirita en medio cloruro, utilizando ion cúprico como agente oxidante. Para ello se evaluó el efecto de factores como la temperatura y la concentración de ion cúprico en el proceso y se determinó los parámetros cinéticos según el modelo del núcleo sin reaccionar, los parámetros cinéticos electroquímicos y la estequiometría que siguió la reacción. Adicionalmente se estableció la cinética de oxidación del ion cuproso.

Los ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico fueron realizados en un reactor con volumen efectivo de 1 L durante 250 horas. Cuando se evaluó el efecto del ion cúprico, las concentraciones utilizadas fueron: 0,05M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} y 0,50 M Cu^{2+} a 65°C y cuando se evaluó el efecto de la temperatura, las temperaturas utilizadas fueron: 50°C, 65°C y 80°C a 0,05 M Cu^{2+} . En este mismo sistema se realizaron los experimentos de oxidación de ion cuproso bajo las mismas condiciones de concentración y temperatura, durante 40 horas. Los ensayos cronoamperométricos se realizaron en una celda de dos compartimientos (anódico y catódico), donde se utilizó partículas de pirita como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl) y un contra-electrodo de oro. La disolución electroquímica se realizó durante 24 horas a un potencial de 0,54 y 0,60 V vs Ag/AgCl y a 65°C. Los ensayos de polarización de la pirita se realizaron en una celda de vidrio de tres electrodos. El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo masivo de pirita, el electrodo de referencia fue Ag/AgCl (3 M KCl), el contra – electrodo fue de platino. El barrido de potencial fue desde el potencial de reposo a 1,20 V vs Ag/AgCl.

Los resultados de los ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico permitieron establecer que el aumento de la concentración del ion cúprico y de la temperatura, tuvieron un efecto positivo sobre la disolución de este mineral. Además se pudo establecer que este proceso se rige por un mecanismo electroquímico, debido a que se encuentra fuertemente influenciado por el potencial que se establece en el sistema. Los resultados de los ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro indicaron que la temperatura fomenta la regeneración del agente oxidante (oxidación del ion cuproso), mientras que el aumento de la concentración de este ion la dificulta. Los experimentos cronoamperométricos permitieron determinar los electrones involucrados en la reacción de disolución de la pirita en medio cloruro y en base a la estequiometría propuesta (Reacción 5.1) se estableció los coeficientes estequiométricos a cada potencial evaluado. Los resultados de los experimentos de polarización anódica de la pirita revelaron que para un potencial dado la velocidad de disolución de la pirita aumentó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico y la temperatura en la solución pasivante y en el barrido de potencial. Por otro lado, la reducción del ion cúprico en la superficie de la pirita para un potencial dado la velocidad de reducción disminuyó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico del electrolito, mientras que esta velocidad aumentó a medida que se incrementó la temperatura.

DEDICATORIA

A mi familia.

*Quienes me han dado el apoyo y la fortaleza
para seguir adelante a lo largo de esta etapa.*

A mi futuro cómplice de vida.

*Quien siempre estuvo ahí, demostrándome
su amor a pesar de las adversidades.*

Los amo

AGRADECIMIENTOS

Al Gobierno Ecuatoriano, en especial a la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación (SENESCYT) y al Instituto de Fomento al Talento Humano (IFTH), por la beca otorgada.

Al Centro Avanzado de Tecnología para la Minería (AMTC) por el financiamiento parcial de esta investigación.

A la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) de la Universidad de Chile, por haberme formado académicamente como magister e investigadora.

Al profesor Tomás Vargas, mi especial gratitud hacia él, por confiar en mí y darme la oportunidad de llevar a cabo este trabajo, por todos los conocimientos enseñados, la paciencia, el apoyo y la ayuda constante desde el inicio de esta aventura.

A los miembros de mi comisión, la profesora Melanie Colet, el profesor Willy Kracht y el profesor Robinson Constanzo por guiarme en esta etapa final de mis estudios.

Al personal académico, técnico y administrativo del Departamento de Ingeniería de Minas, en especial del laboratorio de Biohidrometalurgia, Electrometalurgia y Procesamiento de Minerales por brindar las facilidades para el uso de sus equipos, herramientas e instalaciones.

A mis compañeros de laboratorio por los gratos momentos que compartimos durante estos años.

A todas las personas que me brindaron su ayuda desinteresada y participaron de manera directa e indirecta en la realización del presente trabajo.

GRACIAS A TODOS.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO.....	3
2.1. Propiedades de la pirita.	3
2.1.1. Composición y estructura de la pirita.....	3
2.1.2. Propiedades semiconductoras de la pirita.	3
2.1.3. Características de la superficie de la pirita.....	4
2.1.4. Solubilidad de la pirita.	4
2.2. Fundamentos termodinámicos.....	4
2.2.1. Diagramas de Eh – pH.	6
2.3. Fundamentos de cinética química.	7
2.3.1. Ecuación de Arrhenius.	7
2.4. Modelos cinéticos de lixiviación.....	8
2.4.1. Modelo de conversión progresiva.	8
2.4.2. Modelo del núcleo sin reaccionar.....	9
2.4.2.1. Control por difusión en capa porosa.	9
2.4.2.2. Control por reacción química.	10
2.4.2.3. Control mixto.	11
2.5. Fundamentos de cinética electroquímica.	12
2.5.1. Ecuación corriente – sobrepotencial.	12
2.5.2. Control por transferencia de carga (CTC).....	12
2.5.2.1. Aproximación de campo alto.	13
2.5.2.2. Aproximación de campo bajo.	13
2.5.3. Control por transferencia de masa (CTM).	13
2.5.4. Control mixto (CM).	14
2.5.4.1. Aproximación de campo alto.	14
2.5.5. Teoría del potencial mixto en la lixiviación de sulfuros.	14
2.5.6. Carga electroquímica y número de electrones.	16
2.6. Química de las soluciones con cloruro.....	17
2.6.1. Solubilidad de los cloruros de cobre.	17
2.6.2. Formación de complejos de cloruro.	18
2.6.3. Potencial de oxidación.	20
2.7. Hidrometalurgia del cloruro.	20
2.7.1. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro.	21
2.7.2. Lixiviación de pirita en medio cloruro.	22
2.7.3. Regeneración del agente oxidante.....	23
CAPÍTULO 3: ESTADO DEL ARTE.....	24
3.1. Mecanismos de disolución de pirita en medio ácido.....	24
3.2. Estudios de lixiviación de pirita en medio cloruro.....	25
3.3. Estudios electroquímicos anódicos de pirita en medio cloruro.....	26
3.4. Estudios electroquímicos catódicos de pirita en medio cloruro.....	28
3.5. Justificación del proyecto.....	29
3.6. Objetivos.	30
3.6.1. Objetivo General.	30
3.6.2. Objetivos específicos.....	30

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA	31
4.1. Pretratamiento del mineral particulado.	31
4.2. Caracterización del mineral particulado.....	31
4.3. Descripción del sistema de lixiviación de pirita con ion cúprico y oxidación de ion cuproso.	31
4.4. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico.	32
4.5. Ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro.	32
4.6. Descripción del sistema utilizado en la cronoamperometría de pirita en medio cloruro. ...	33
4.7. Ensayos de cronoamperometría de pirita particulada en medio cloruro.	34
4.8. Elaboración del electrodo masivo de pirita y pretratamiento.....	34
4.9. Descripción del sistema utilizado en ensayos de polarización de pirita en medio cloruro.	35
4.10. Ensayos de polarización anódica de pirita en medio cloruro.	35
4.11. Ensayos de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	36
CAPÍTULO 5: RESULTADOS.....	37
5.1. Caracterización del mineral y de las soluciones utilizadas.	37
5.1.1. Muestra particulada de pirita.	37
5.1.2. Muestra en cubo de pirita (electrodo masivo).	38
5.1.3. Análisis de las soluciones.....	38
5.2. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.	39
5.2.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.	39
5.2.2. Efecto de la temperatura.....	42
5.3. Modelos cinéticos de lixiviación.....	44
5.3.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.	44
5.3.2. Efecto de la temperatura.....	48
5.4. Estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.	52
5.4.1. Determinación de la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.	52
5.4.2. Determinación de la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico.....	55
5.5. Ensayos de oxidación del ion cuproso en medio cloruro.	57
5.5.1. Efecto de la concentración de ion cuproso.....	57
5.5.2. Efecto de la temperatura.....	59
5.6. Ensayos electroquímicos de polarización de pirita en medio cloruro.	62
5.6.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.	62
5.6.1.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.....	62
5.6.1.2. Polarización total de pirita en medio cloruro.	63
5.6.1.3. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	63
5.6.2. Efecto de la temperatura.....	64
5.6.2.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.....	64
5.6.2.2. Polarización total de pirita en medio cloruro.	66
5.6.3.3. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	67
5.7. Modelos cinéticos de la polarización de pirita en medio cloruro.....	69
5.7.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.	69
5.7.1.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.....	69
5.7.1.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	71
5.7.2. Efecto de la temperatura.....	73
5.7.2.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.....	73
5.7.2.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	75

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN	78
6.1. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.	78
6.2. Modelos cinéticos de lixiviación.....	80
6.3. Estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.	81
6.4. Ensayos de oxidación del ion cuproso en medio cloruro.	82
6.5. Ensayos electroquímicos de polarización de pirita en medio cloruro.	83
6.5.1. Polarización anódica de la pirita en medio cloruro.	83
6.5.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	84
6.6. Modelos cinéticos de la polarización de pirita en medio cloruro.....	85
6.6.1. Polarización anódica de la pirita en medio cloruro.	85
6.6.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.....	86
 CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES.....	 87
 BIBLIOGRAFÍA	 89
 ANEXOS	 93
Anexo A: Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita inicial y lixiviadas.....	93
Anexo B: Aplicación de las variantes de control del modelo cinético de lixiviación, núcleo sin reaccionar a los ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.....	96
Anexo C: Ejemplo de cálculo de parámetros cinéticos electroquímicos (método gráfico).....	98

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 5.1. Concentración de cobre (mol/L) de los diferentes medios cloruros utilizados en las pruebas de lixiviación.	38
Tabla 5.2. Concentración de cobre (mol/L) de los diferentes medios cloruros utilizados en las pruebas electroquímicas.	38
Tabla 5.3. Datos Fe y SO_4^{2-} de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.	39
Tabla 5.4. Datos del potencial de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.	40
Tabla 5.5. Composición elemental y razón molar Fe/S de las partículas de pirita lixiviadas en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.	42
Tabla 5.6. Datos Fe y SO_4^{2-} de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas...	43
Tabla 5.7. Datos del potencial de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas	44
Tabla 5.8. Composición elemental y razón molar Fe/S de las partículas de pirita lixiviadas en medio cloruro a diferentes temperaturas	44
Tabla 5.9. Resumen de los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico, según el modelo del núcleo sin reaccionar.	47
Tabla 5.10. Resumen de los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas, según el modelo del núcleo sin reaccionar.	50
Tabla 5.11. Validación del modelo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico según la Ecuación 5.8.	51
Tabla 5.12. Validación del modelo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico según la Ecuación 5.9.	51
Tabla 5.13. Resumen de datos de los experimentos de cronoamperometría para determinar la estequiometría de la reacción de pirita en medio cloruro.	55
Tabla 5.14. Datos de los experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico para determinar la estequiometría de la reacción.	56
Tabla 5.15. Datos de los experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico a diferentes temperaturas para determinar la estequiometría de la reacción.	56
Tabla 5.16. Datos del potencial de la oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes concentraciones.	57
Tabla 5.17. Datos del potencial de la oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes temperaturas.	59
Tabla 5.18. Datos del potencial obtenidos a partir de la polarización total de la pirita en soluciones a diferentes concentración de ion cúprico.	63
Tabla 5.19. Datos del potencial obtenidos a partir de la polarización total de la pirita a diferentes temperaturas.	67
Tabla 5.20. Resumen de los parámetros cinéticos de polarización anódica de pirita en un medio cloruro pasivada en soluciones con diferentes concentraciones de ion cúprico.	71
Tabla 5.21. Resumen de los parámetros cinéticos la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.	72
Tabla 5.22. Datos experimentales y modelados del potencial y densidad de corriente de corrosión de la pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.	73
Tabla 5.23. Resumen de los parámetros cinéticos de la polarización anódica de pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas.	74
Tabla 5.24. Resumen de los parámetros cinéticos de la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas.	76
Tabla 5.25. Datos experimentales y modelados del potencial y densidad de corriente de corrosión de la pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas.	77

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 2.1. Estructura cristalina de la pirita.	3
Figura 2.2. Diagrama de Eh – pH para el sistema de S – Fe – H ₂ O a 25°C.....	6
Figura 2.3. Esquema del modelo de conversión progresiva.....	8
Figura 2.4. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar	9
Figura 2.5. Esquema del modelo núcleo sin reaccionar cuando existe control por difusión en capa porosa.	10
Figura 2.6. Esquema del modelo núcleo sin reaccionar cuando existe control por reacción química	11
Figura 2.7. Mecanismo electroquímico de la disolución de un sulfuro – teoría del potencial mixto..	15
Figura 2.8. Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H ₂ O a diferentes temperaturas en HCl.....	18
Figura 2.9. Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl ₂ en agua.....	18
Figura 2.10. Diagrama E – log [Cl ⁻] para el sistema Fe ³⁺ /Fe ²⁺ – Cu ²⁺ /Cu ⁺ a 25°C.....	19
Figura 2.11. Distribución de clorocomplejos con Cu ²⁺ a diferentes concentraciones de cloruro	20
Figura 3.1. Curvas de polarización anódica de pirita en soluciones de HCl.....	26
Figura 3.2. La curva de corriente – potencial para un electrodo de pirita tipo n, en diferentes soluciones ácidas. Condiciones: temperatura: 25°C; velocidad de barrido: 0,66 mV/s.....	27
Figura 3.3. Curva de polarización anódica de pirita en electrolitos con diferente concentración de NaCl (velocidad de barrido 1mV/s, pH 3).....	28
Figura 4.1. Esquema del sistema de lixiviación de pirita y oxidación de ion cuproso utilizado.....	31
Figura 4.2. Esquema del sistema utilizado en la cronoamperometría de pirita en medio cloruro.....	33
Figura 4.3. Esquema del sistema electroquímico de polarización de pirita utilizado.	35
Figura 5.1. Difractograma de las partículas de pirita	37
Figura 5.2. Análisis SEM de partícula de pirita (muestra inicial).	37
Figura 5.3. Superficie del electrodo de pirita (1cm=50 μm).	38
Figura 5.4. Recuperación de hierro (%) en el tiempo (h) de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	39
Figura 5.5. Potencial medido (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ y 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.	40
Figura 5.6. Análisis SEM de las partículas de pirita lixiviadas a 0,05 M Cu ²⁺ (a); 0,25 M Cu ²⁺ (b) y 0,50 M Cu ²⁺ (c) a 65°C.....	41
Figura 5.7. Recuperación de hierro (%) en el tiempo (h) de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu ²⁺	42
Figura 5.8. Potencial medido (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu ²⁺	43
Figura 5.9. Análisis SEM de las partículas de pirita lixiviadas a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c) a 0,05 M Cu ²⁺	45
Figura 5.10. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro con 0,05 M Cu ²⁺ (a); 0,25 M Cu ²⁺ (b) y 0,50 M Cu ²⁺ (c) a 65°C.	46
Figura 5.11. Orden de dependencia de [Cu ²⁺] en la disolución de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 65°C.	48
Figura 5.12. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c) a 0,05 M Cu ²⁺	49
Figura 5.13. Gráfico de Arrhenius con las constantes cinéticas de velocidad de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C) y 0,05 M Cu ²⁺	50
Figura 5.14. Evolución de la corriente anódica en el tiempo de partículas de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a potencial constante de 0,60 y 0,54 V vs Ag/AgCl y a 65 °C.....	52
Figura 5.15. Acumulación de la carga en el tiempo por disolución electroquímica de partículas de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a potencial constante de 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl y a 65 °C.....	53

Figura 5.16. Monitoreo del potencial (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu ⁺ , 0,25 M Cu ⁺ , 0,50 M Cu ⁺) y a 65°C.	57
Figura 5.17. Concentración de ion cuproso (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu ⁺ ; 0,25 M Cu ⁺ ; 0,50 M Cu ⁺) y a 65°C.....	58
Figura 5.18. Concentración de ion cúprico (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu ⁺ ; 0,25 M Cu ⁺ ; 0,50 M Cu ⁺) y a 65°C.....	58
Figura 5.19. Orden de la dependencia de [Cu ⁺] en su oxidación en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 65°C.....	59
Figura 5.20. Monitoreo del potencial (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu ⁺	60
Figura 5.21. Concentración de ion cuproso (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu ⁺	60
Figura 5.22. Concentración de ion cúprico (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu ⁺	61
Figura 5.23. Gráfico de Arrhenius de la oxidación del ion cuproso en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C) y a 0,05 M Cu ⁺	61
Figura 5.24. Curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en soluciones a diferentes concentración de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ , 0,25 M Cu ²⁺ , 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	62
Figura 5.25. Curvas de polarización total de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	63
Figura 5.26. Curva de polarización anódica, total y catódica neta de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) en 0,05 M Cu ²⁺ (a); 0,25 M Cu ²⁺ (b) y 0,50 M Cu ²⁺ (c) a 65°C.....	65
Figura 5.27. Curvas catódicas netas de la polarización de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentración de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	66
Figura 5.28. Curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en una solución de 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	66
Figura 5.29. Curvas de polarización total de pirita pasivada en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) en una solución de 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	67
Figura 5.30. Curva de polarización anódica, total y catódica neta de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) con 0,05 M Cu ²⁺ y a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c).....	68
Figura 5.31. Curvas catódicas netas de la polarización de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) con 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	69
Figura 5.32. Modelo de las curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en soluciones con diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	70
Figura 5.33. Modelo de las curvas de reducción de Cu ²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	72
Figura 5.34. Diagrama de Evans de la pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu ²⁺ ; 0,25 M Cu ²⁺ ; 0,50 M Cu ²⁺) y a 65°C.....	73
Figura 5.35. Modelo de las curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en una solución con 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	75
Figura 5.36. Modelo de las curvas de reducción de Cu ²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	76
Figura 5.37. Diagrama de Evans de la pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 0,05 M Cu ²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).....	77

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La pirita (FeS_2) es el sulfuro mineral más abundante de la tierra, su disolución tiene gran importancia económica y ambiental. Esto se debe a que generalmente se encuentra asociada a minerales de interés económico como esfalerita, calcopirita, galena, entre otros sulfuros; además se la puede encontrar encapsulando metales preciosos como oro y plata. Por otro lado, este sulfuro de hierro contribuye a la formación de drenajes ácidos tanto en mina como en los diferentes tipos de disposición de relaves, generando un impacto negativo al medio ambiente, es por ello que es trascendental conocer su mecanismo de lixiviación (Bryson y Crundwell, 2014; Chandra y Gerson, 2010).

En los últimos años la tecnología más utilizada para solubilizar minerales piríticos y calcopiríticos ha sido la lixiviación bacteriana; sin embargo, esta tecnología presenta inconvenientes bajo ciertos escenarios (Tao y Dongwei, 2014). Por ejemplo, cuando existen altas concentraciones de pirita, el proceso se torna lento; es decir, la velocidad de oxidación disminuye drásticamente debido a la gran cantidad de iones sulfatos liberados en el medio que dificultan el crecimiento y reproducción microbiana (Basson et al., 2013; Nicol et al., 2013). Además actualmente a causa de la escasez de agua dulce existe la tendencia de procesar utilizando agua de mar, lo que inhibe totalmente el proceso bacteriano, ya que los microorganismos no toleran la alta concentración de cloruro presente en ese tipo de agua (Deveci et al., 2008; Gahan, et al., 2009).

Esta problemática ha dado paso a la búsqueda de nuevos procesos hidrometalúrgicos para la disolución de pirita, donde la lixiviación en medio cloruro es una alternativa prometedora que ofrece diversas ventajas (Chandra y Gerson, 2010; Sen et al., 2014), entre las que destacan: (1) velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico, (2) formación de cloruros metálicos muy solubles, lo que permite retener cantidades importantes del metal en solución, (3) uno de los principales subproductos es el azufre elemental (Guy et al., 1983; Havlik, 2008).

Varios sulfuros minerales se disuelven fácilmente con la tecnología del cloruro utilizando el ion cúprico como agente oxidante (Lundström et al., 2012). Esto se debe a que los iones cúpricos en un medio cloruro desempeñan eficientemente el rol de oxidante y a medida que aumenta la concentración de cloruro en el medio el ion cúprico es capaz de alcanzar un alto potencial redox (Lundström et al., 2009). Es por ello que en un medio cloruro el ion cúprico es considerado mejor agente oxidante que el ion férrico (Havlik, 2008).

Otra de las ventajas destacadas que ofrece la tecnología del cloruro radica en que la reacción entre el ion cúprico y el mineral tiende a perdurar en el tiempo, esto se debe a que el ion cúprico es un oxidante intermedio de fácil regeneración; es decir, el ion cuproso generado en la lixiviación del mineral continuamente se oxida por acción del oxígeno que ingresa al sistema ya sea por agitación y/o burbujeo de aire en un medio cloruro (Bonan et al., 1981; Limpo, 1997; McDonald et al., 1987; Mukherjee et al., 1985). Esto constituye un sistema análogo a lo que sucede en la lixiviación bacteriana con la regeneración del ion férrico por oxidación del ion ferroso (Bobadilla – Fazzini et al., 2017; Vargas y Davis – Belmar, 2014).

Varios investigadores han utilizado el medio cloruro con ion cúprico para la lixiviación de sulfuros de cobre primarios y secundarios, así como para la lixiviación de concentrados auríferos refractarios, donde la refractariedad está asociada a una matriz pirítica, obteniendo buenos

resultados (Elomaa y Lundstrom, 2016; Hyvärinen y Hämäläinen, 2005; Lu y Dreisinger, 2013); sin embargo, en la literatura no existen investigaciones que hagan referencia al comportamiento de la pirita con iones cúpricos en medio cloruro de manera concreta.

La pirita es un mineral complejo y es un desafío determinar con precisión su comportamiento frente a esta solución lixivante. Es por ello que esta investigación pretende estudiar la disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico mediante técnicas cinéticas y electroquímicas, para establecer el mecanismo de lixiviación de la pirita en medio cloruro con ion cúprico, determinar el efecto que tienen factores como la temperatura y la concentración de ion cúprico y a partir de esto establecer los parámetros cinéticos del proceso y la estequiometría que sigue la reacción. Adicionalmente se plantea determinar la cinética de oxidación del ion cuproso.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Propiedades de la pirita.

La pirita es uno de los sulfuros más abundantes en la superficie terrestre, es comúnmente conocida como “oro falso” por su brillo y color similar al metal precioso. La densidad que posee este sulfuro se encuentra en un rango de $4,9 - 5,2 \text{ g/cm}^3$ y una dureza de $6 - 6,5$ en la escala de Mohs. En los yacimientos se la puede encontrar con otros minerales sulfurados, tales como la calcopirita (CuFeS_2), la arsenopirita (FeAsS_2) entre otros (Abraitis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010).

2.1.1. Composición y estructura de la pirita.

La pirita se compone de un catión ferroso (Fe^{2+}) y un anión disulfuro (S_2^{-2}), en una relación S/Fe de 2/1. En ocasiones esta relación estequiométrica tiene desviaciones ($< 1 \%$) debido a sustituciones o inclusiones en la red cristalina de átomos de radio atómico similares, lo que genera variaciones en sus propiedades que pueden llegar a influir en el comportamiento de la pirita frente a procesos de lixiviación o de flotación (Abraitis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010).

La fórmula nominal de la pirita es FeS_2 y tiene una estructura cúbica, comparable a la estructura del cloruro de sodio (NaCl) con menor grado de simetría. El ion ferroso (Fe^{2+}) se ubica en las esquinas de los cubos y en los centros de las caras mientras que el ion disulfuro en el centro de las aristas del cubo, como se muestra en la Figura 2.1. El enlace predominante de este sulfuro de hierro es covalente debido a la diferencia de electronegatividad entre Fe y S (Abraitis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010; Rickard y Luther, 2007; Rickard y Morse, 2005).

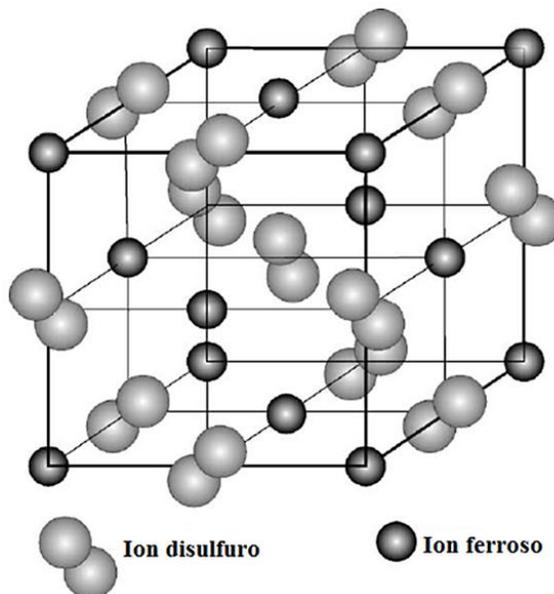


Figura 2.1. Estructura cristalina de la pirita (Rickard y Morse, 2005).

2.1.2. Propiedades semiconductoras de la pirita.

La pirita posee propiedades semiconductoras y puede existir como un semiconductor de tipo n o como un semiconductor de tipo p . La pirita de tipo n suele ser formada a temperaturas relativamente altas, su relación S/Fe < 2 y su conductividad media es del orden de $56,8 (\Omega\text{cm})^{-1}$, mientras que

la pirita de tipo *p* suele ser formada a temperaturas relativamente bajas, su relación S/Fe >2 y su conductividad media es del orden de $0,53 (\Omega\text{cm})^{-1}$. (Abraitis et al., 2004; Chandra y Gerson, 2010).

2.1.3. Características de la superficie de la pirita.

La pirita tiene una superficie muy heterogénea, tanto topográficamente como químicamente. La superficie de la pirita puede llegar a degradarse debido a diversos factores naturales, por lo que puede existir una gran variedad de especies en su superficie que incluyen especies de hierro y azufre oxidadas como: sulfato ferroso (FeSO_4), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), óxido ferroso (FeO), goethita ($\alpha - \text{FeOOH}$), hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), sulfito (SO_3^{-2}), sulfato (SO_4^{-2}), tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$), entre otros (Abraitis et al., 2004; Cai et al., 2009).

A partir de varias investigaciones en espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se ha determinado que en la superficie de pirita de alta pureza; es decir, libre de especies oxidadas, existen tres especies principalmente: disulfuro (S_2^{-2}), monosulfuro (S^{-2}) y polisulfuro (S_n^{-2} , $n > 2$). Esto se debe a que la unión de los enlaces S – S en la pirita son más débiles que los enlaces Fe – S, por tanto, durante la fractura de la pirita una cantidad considerable de S – S se rompen. (Chandra y Gerson, 2010; Cai et al., 2009; Rickard y Luther, 2007).

2.1.4. Solubilidad de la pirita.

Por lo general los sulfuros de hierro tienen baja solubilidad en condiciones atmosféricas y suele ser complejo determinar su constante de solubilidad (K_{ps}). Hoy por hoy la constante de solubilidad de la pirita se deriva a partir de medidas de la capacidad calorífica de formación de sus elementos a temperaturas muy altas. Esto proporciona un valor de la energía libre de formación de la pirita, que luego se puede utilizar para estimar su solubilidad en agua a temperatura ambiente (Rickard y Luther, 2007; Rickard y Morse, 2005).

Existen varias estimaciones; sin embargo, el producto de solubilidad en equilibrio de la pirita que siguen las reacciones 2.1, 2.2 y 2.3 son las más aceptadas. Donde la reacción 2.3 es la sumatoria de las reacciones 2.1 y 2.2 (Rickard y Morse, 2005).



2.2. Fundamentos termodinámicos.

Generalmente en la lixiviación de minerales, la termodinámica brinda información del equilibrio que existe entre las reacciones químicas o electroquímicas involucradas en el proceso. Así mismo, la termodinámica proporciona herramientas conceptuales para establecer las condiciones necesarias para que ocurra la disolución del mineral o metal de interés (Burkin, 2001; Havlik, 2008).

Un principio general de la termodinámica, relaciona la energía libre de Gibbs de una reacción química o electroquímica con la energía disponible para realizar trabajo, por lo que su variación,

ΔG , se define como el máximo del trabajo útil que se puede obtener de una reacción dada. La variación de la energía libre de Gibbs se puede determinarse a partir de la Ecuación 2.1 (Burkin, 2001; Havlik, 2008).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad [2.1]$$

Donde:

- ΔG : Variación de la Energía libre de Gibbs (J/mol).
- ΔG^0 : Variación de la Energía libre de Gibbs estándar (J/mol).
- K : Constante de equilibrio de la reacción involucrada.
- R : Constante de los gases (J/mol K).
- T : Temperatura (K).

Cuando la variación de la energía libre de Gibbs es igual a cero indica que el sistema estará en equilibrio, si el signo es negativo, el proceso será espontáneo, debido a que, se pasa de un estado de mayor energía a uno de menor energía, mientras que, si el signo es positivo el proceso será no espontáneo, por lo que se requiere energía externa para que se desarrolle la reacción de interés (Burkin, 2001).

Por otro lado, cuando existe transferencia de electrones en una reacción de oxidación o en una reacción de reducción en un sistema electroquímico, el trabajo máximo que puede realizar el sistema es directamente proporcional a la diferencia de potencial de la especie involucrada con respecto a un electrodo estándar como el electrodo estándar de hidrógeno (EHE), como se define en la Ecuación 2.2, la cual relaciona la energía libre de Gibbs con el potencial (Burkin, 2001; Havlik, 2008).

$$\Delta G = -nFE \quad [2.2]$$

Donde:

- n : Número de electrones.
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- E : Potencial de especie involucrada respecto a un electrodo estándar (V).

A partir de la Ecuación 2.2 se puede determinar el potencial de una reacción electroquímica bajo condiciones estándar donde las concentraciones de las especies son 1 M, la presión de los gases 1 atm y la temperatura 298 K; sin embargo, para determinar el potencial de una reacción electroquímica fuera de las condiciones estándar se utiliza la Ecuación de Nernst (Ecuación 2.3) (Burkin, 2001; Havlik, 2008).

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad [2.3]$$

Donde:

- E : Potencial de equilibrio (V).
- E_0 : Potencial estándar del equilibrio (V).
- n : Número de electrones involucrados.
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- R : Constante de los gases (J/mol K).

T : Temperatura (K).
 $[Ox]$: Concentración de la especie oxidada (mol/L).
 $[Red]$: Concentración de la especie reducida (mol/L).

La Ecuación 2.3 representa el potencial de la solución donde la concentración de la especie oxidada está en equilibrio con la concentración de la especie reducida. Si en esta solución se impone un potencial mayor al de equilibrio se favorecerá la oxidación de la especie reducida hasta alcanzar un nuevo equilibrio, mientras que si se impone un potencial menor al de equilibrio se favorecerá la reducción de la especie oxidada hasta alcanzar un nuevo equilibrio (Burkin, 2001; Havlik, 2008).

2.2.1. Diagramas de Eh – pH.

La termodinámica de sistemas acuosos se puede representar mediante los diagramas Eh – pH, también llamados Diagramas de Pourbaix. Estos diagramas permiten visualizar zonas de solubilidad/estabilidad de las especies presentes en los sistemas de lixiviación analizados, permitiendo así predecir su comportamiento bajo diferentes escenarios (Burkin, 2001).

En lixiviación se espera que las especies disueltas existan dentro de los límites de estabilidad del agua. Para estabilizar especies disueltas cerca del límite superior de la estabilidad del agua, se requiere un ambiente oxidante, mientras que para estabilizar especies disueltas cerca del límite inferior de estabilidad del agua, se requiere un ambiente reductor (Burkin, 2001).

En la lixiviación de la pirita, para establecer los rangos de estabilidad de este mineral en medio acuoso, los diagramas Eh – pH del sistema Fe – S – H₂O (Figura 2.2) son de gran utilidad. En la Figura 2.2 se observa que la disolución de la pirita en un medio ácido (pH < 2) es termodinámicamente favorable, si existen en el medio condiciones oxidantes, que dependiendo de qué tan fuerte sean, se puede llegar a formar iones férricos o ferrosos (Havlik, 2008).

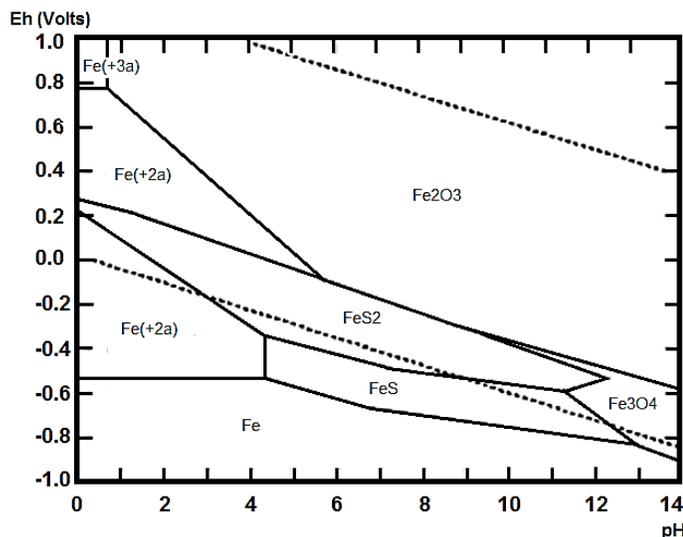


Figura 2.2. Diagrama de Eh – pH para el sistema de S – Fe – H₂O a 25°C (Havlik, 2008).

Es importante señalar que los diagramas Eh – pH representan solo el equilibrio y no indican qué vía de lixiviación será la más adecuada, ni la cinética de las reacciones implicadas. Es posible que una reacción sea termodinámicamente favorable bajo ciertas condiciones y cinéticamente desfavorable teniendo velocidades muy lentas de reacción (Burkin, 2001; Havlik, 2008). Por

ejemplo la reacción de la piritita con oxígeno y agua ocurre espontáneamente pero es una reacción de baja velocidad (Chandra y Gerson, 2010).

2.3. Fundamentos de cinética química.

La velocidad de una reacción química generalmente depende de una constante cinética de velocidad de reacción, k , y del cambio de la concentración de un reactante o producto. Para una reacción bimolecular del tipo $A + B \rightarrow X + Y$, esta velocidad se expresa como la Ecuación 2.4 respecto a la especie A, donde el orden total de la reacción es la suma de α y β (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad [2.4]$$

Donde:

- r_A : Velocidad de desaparición de A (mol/L s).
- k_A : Constante cinética de velocidad respecto A.
- C_A : Concentración del reactante A (mol/L).
- C_B : Concentración del reactante B (mol/L).
- α : Orden de la reacción con respecto a A.
- β : Orden de la reacción con respecto a B.

Las unidades de velocidad siempre se dan en términos de concentración por unidad de tiempo, es por ello que las unidades de la constante de velocidad son las que varían con el orden de la reacción. Para una reacción de orden cero, primer orden y segundo orden las unidades con las que se torna la constante cinética de velocidad son mol/L·h, 1/h, y L/mol·h respectivamente (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

Para el análisis de los resultados cinéticos existen dos métodos para tratar los datos experimentales, el método integral y el método diferencial, siendo el método integral el que se utilizó en esta investigación. El método integral usa un procedimiento de prueba y error para encontrar el orden de la reacción que más se ajuste a los datos experimentales (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

Si una reacción fuese de orden cero respecto a la especie A, la pendiente de la recta C_A vs tiempo debería ser lineal. Por otro lado, si es de primer orden respecto a la especie A la pendiente de la recta $\ln C_{A0}/C_A$ vs tiempo debería ser lineal y si la reacción llegara a ser de segundo orden respecto a la especie A, la pendiente de la recta $1/C_A$ vs tiempo debería ser lineal. En cada una de las gráficas anteriores la pendiente de la recta hace referencia al valor de la constante cinética de velocidad (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

2.3.1. Ecuación de Arrhenius.

Una de las relaciones más importantes en cinética química y aquella que provee mayor información acerca de los mecanismos es la ecuación que relaciona la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura a la que se lleva a cabo esta reacción. Hace muchos años se descubrió empíricamente que la constante de velocidad, k , está relacionada a la temperatura absoluta. Esta relación fue expresada por Van't Hoff y Arrhenius según la Ecuación 2.5 (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad [2.5]$$

Donde:

- k : Constante cinética de la velocidad de reacción.
- A : Factor pre – exponencial o factor de frecuencia.
- E : Energía de activación (J/mol).
- R : Constante de los gases (J/mol K).
- T : Temperatura (K).

La energía de activación es la energía mínima que se requiere para que se produzca una reacción química dada, esta puede determinarse experimentalmente graficando la recta $\ln k$ vs $1/T$ donde la pendiente entrega el valor de la energía de activación de la reacción química evaluada y el intercepto con el eje de las ordenadas entrega el valor del factor pre – exponencial o factor de frecuencia (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

En procesos sólido – fluido, como la lixiviación, generalmente cuando el valor de la energía de activación (valor absoluto) de la reacción de disolución evaluada se encuentra sobre los 40 kJ/mol, el proceso estará controlado por reacción química, mientras que si el valor de energía de activación se encuentra entre 5 – 20 kJ/mol el proceso estará dominado por difusión en la en capa porosa. (Levenspiel, 2004; Scott, 2008).

2.4. Modelos cinéticos de lixiviación.

Los modelos cinéticos que existen para partículas sólidas que reaccionan en un fluido son el modelo del núcleo sin reaccionar y el modelo de conversión progresiva. Estos modelos buscan representar el comportamiento del proceso real mediante una expresión matemática simple y fácil de manejar. En la mayoría de los casos, cuando se aplican estos modelos en la lixiviación de minerales, el modelo del núcleo sin reaccionar representa mejor al comportamiento de las partículas en el medio de lixiviación, que el modelo de conversión progresiva (Levenspiel, 2004).

2.4.1. Modelo de conversión progresiva.

El modelo de conversión progresiva considera que el reactivo penetra y reacciona a través de toda la partícula sólida de forma continua y progresiva en todo momento. En la Figura 2.3 se muestra el esquema del comportamiento de las partículas que actúan bajo este modelo (Levenspiel, 2004).

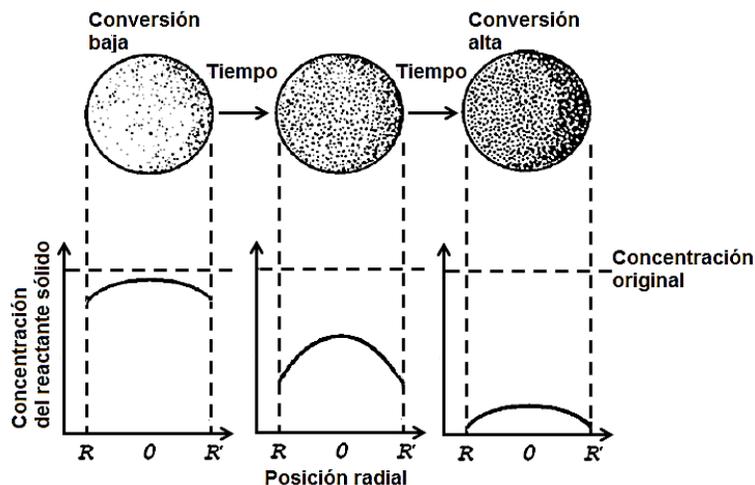


Figura 2.3. Esquema del modelo de conversión progresiva (Levenspiel, 2004).

2.4.2. Modelo del núcleo sin reaccionar

El modelo del núcleo sin reaccionar considera que la reacción se produce inicialmente en la superficie externa de la partícula, formándose una zona de reacción que paulatinamente se desplaza hacia el interior del sólido. A medida que la reacción avanza se tiene un material completamente convertido; es decir, un sólido inerte denominado "capa de ceniza" o "capa porosa" y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la reacción. El esquema del comportamiento de las partículas que actúan bajo este modelo se muestra en la Figura 2.4 (Levenspiel, 2004).

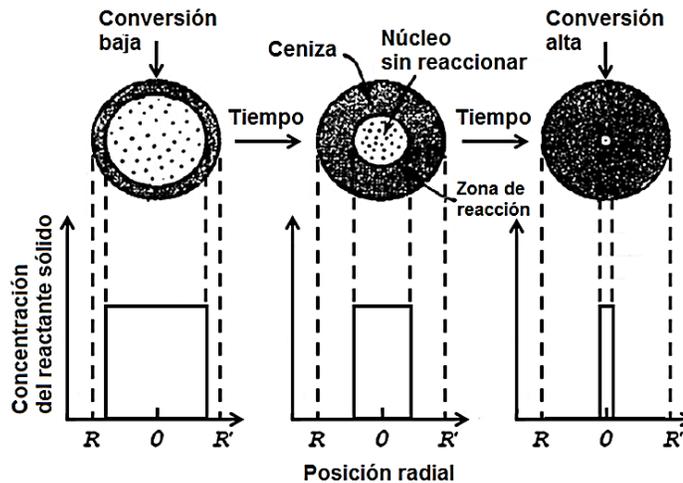
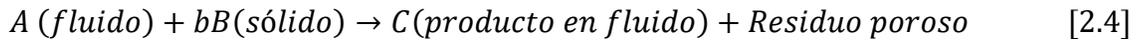


Figura 2.4. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 2004).

La reacción general para describir el comportamiento de un proceso bajo el modelo del núcleo sin reaccionar es la Reacción 2.4. Donde, b son el número de moles de B consumidos por mol de A reaccionado (Levenspiel, 2004).



Dentro del modelo del núcleo sin reaccionar, se ha desarrollado ecuaciones cinéticas para tres posibles regímenes de control que pueden ser aplicados en los procesos de lixiviación. El primero es el control por difusión en capa porosa, el segundo es el control por reacción química y el restante es por un control mixto que incluye los dos anteriores (Levenspiel, 2004). El otro tipo de control que existe es difusión externa a través de la capa del fluido; sin embargo, se ha encontrado que en procesos de lixiviación este control no es determinante de la velocidad (Chandra y Gerson, 2010).

2.4.2.1. Control por difusión en capa porosa.

En la Figura 2.5 se muestra la configuración con la que se torna la partícula B y el perfil de concentración de reactivo A en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R . El control por difusión en la capa porosa del modelo del núcleo sin reaccionar se describe con la Ecuación 2.6 (Levenspiel, 2004).

$$1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) = k_D t \quad [2.6]$$

Donde:

X_B : Fracción de B que reacciona.

- k_D : Inversa del tiempo necesario para que $X_B = 1$ (1/s).
 t : Tiempo de lixiviación (s).

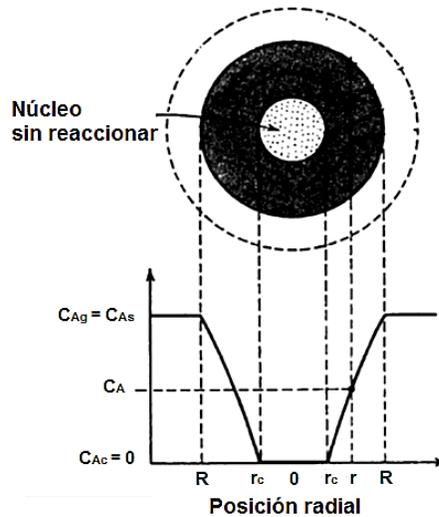


Figura 2.5. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por difusión en capa porosa (Levenspiel, 2004).

A su vez la inversa del tiempo necesario para lixiviar todo B presente (k_D) está descrito por la siguiente expresión (Ecuación 2.7) (Levenspiel, 2004):

$$k_D = \frac{6bD_e C_{ab}}{\rho R^2} \quad [2.7]$$

Donde:

- b : Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.
 D_e : Coeficiente de difusión efectivo de A a través de la capa de producto (m^2/s).
 C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido (mol/m^3).
 ρ : Densidad molar de B (mol/m^3).
 R : Radio de la partícula sólida (m).

2.4.2.2. Control por reacción química.

El esquema del control por reacción química se muestra en la Figura 2.6 donde se detalla la configuración con la que se torna la partícula B y el perfil de concentración de reactivo A. En este tipo de régimen de control la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo sin reaccionar. El control por reacción química del modelo del núcleo sin reaccionar se describe con la Ecuación 2.8 (Levenspiel, 2004).

$$1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} = k_R t \quad [2.8]$$

Donde:

- X_B : Fracción de B que reacciona.
 k_R : Inversa del tiempo necesario para que $X_B = 1$ (1/s).
 t : Tiempo de lixiviación (s).

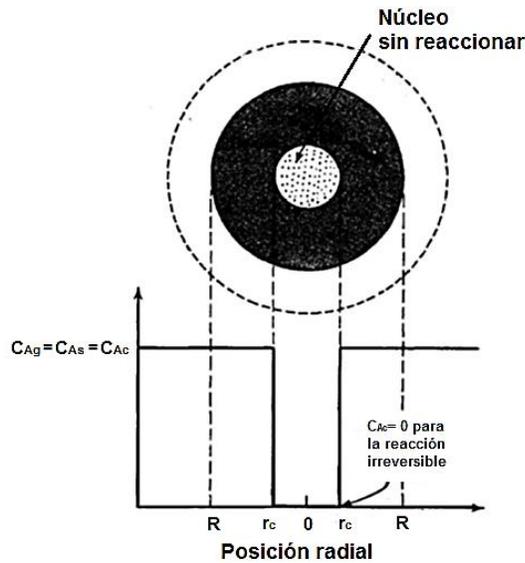


Figura 2.6. Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control por reacción química (Levenspiel, 2004).

A su vez la inversa del tiempo necesario para lixiviar todo B presente (k_R); es decir, cuando el radio de la partícula sea cero ($R = 0$), esta descrito por la siguiente expresión (Ecuación 2.9) (Levenspiel, 2004):

$$k_R = \frac{bkC_{ab}}{\rho R} \quad [2.9]$$

Donde:

- b : Moles de B consumidos por mol de A reaccionado.
- k : Constante cinética de primer orden para la reacción superficial (m/s)
- C_{ab} : Concentración de A en la mayor parte del fluido (mol/m^3).
- ρ : Densidad molar de B (mol/m^3).
- R : Radio de la partícula sólida (m)

2.4.2.3. Control mixto.

En el caso de que el régimen de control por reacción química en la superficie y el régimen de control por difusión de la capa porosa no controle por si solo las cinéticas de lixiviación, entonces se tiene un proceso gobernado por un régimen de control mixto, la ecuación que se aplica para describir este proceso es la Ecuación 2.10 (Levenspiel, 2004).

$$\left[1 - 3(1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B)\right] + \alpha \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}\right] = k_D t \quad [2.10]$$

Donde α representa la razón de cuanto influye en el proceso el control por difusión respecto al control por reacción química. Este coeficiente esta descrito por la siguiente expresión (Ecuación 2.11) (Levenspiel, 2004):

$$\alpha = \frac{6D_e}{Rk} = \frac{k_D}{k_R} \quad [2.11]$$

2.5. Fundamentos de cinética electroquímica.

La cinética electroquímica estudia la velocidad en la que ocurre una reacción electroquímica, en lixiviación hace referencia a la cantidad de un mineral o metal que se está disolviendo por unidad de tiempo en un electrolito dado. En electroquímica, la velocidad de reacción se expresa generalmente en términos de corriente (I) o densidad de corriente (i , corriente por unidad de área) (Bard y Faulkner, 2001).

2.5.1. Ecuación corriente – sobrepotencial.

La Ecuación 2.12 es conocida como ecuación corriente – sobrepotencial, la cual es la relación base para describir los diferentes casos de cinética electroquímica. La primera parte de esta expresión es la componente catódica de la corriente, mientras que el segundo término corresponde a la componente anódica (Bard y Faulkner, 2001). El sobrepotencial se describe según la Ecuación 2.13.

$$i = i_o \left[\frac{C_o^s}{C_o} \exp\left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_R^s}{C_R} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_a) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2.12]$$

Donde:

- i : Densidad de corriente (A/cm^2).
- i_o : Densidad de corriente de intercambio (A/cm^2).
- η : Sobrepotencial (V) Ecuación 2.13.
- C_o^s : Concentración del oxidante en el seno de la solución (mol/L).
- C_o : Concentración del oxidante en el sitio de reacción (mol/L).
- C_R^s : Concentración del reductor en el seno de la solución (mol/L).
- C_R : Concentración del reductor en el sitio de reacción (mol/L).
- α_c : Coeficiente de transferencia catódico.
- α_a : Coeficiente de transferencia anódico.
- n : Número de electrones involucrados.
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- R : Constante de los gases (J/mol K).
- T : Temperatura (K).

$$\eta = E - E_{eq} \quad [2.13]$$

Donde:

- E : Potencial aplicado.
- E_{eq} : Potencial de equilibrio.

La velocidad de una reacción electroquímica depende de la transferencia de electrones a través de la interfase sólido – líquido (transferencia de carga) y de la difusión del reactante desde el seno de la solución hacia el sitio de reacción (transferencia de masa). Esto da lugar a tres regímenes de control: control por transferencia de carga (CTC), control por transferencia de masa (CTM) y control mixto (CM). La velocidad de reacción para la transformación electroquímica estará controlada por el paso más lento (Bard y Faulkner, 2001).

2.5.2. Control por transferencia de carga (CTC).

La ecuación de Butler – Volmer (Ecuación 2.14) es válida siempre que la reacción ocurra bajo el régimen de control por transferencia de carga; es decir, en el caso que la solución se encuentre bien

agitada o que la corriente neta sea suficientemente baja como para que las concentraciones superficiales no difieran mayormente de las del seno de la solución. Los parámetros principales que definen la reacción electroquímica que se encuentra bajo este régimen de control son la densidad de corriente de intercambio (i_o) y el coeficiente de transferencia (α) (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1 - \alpha_a) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2.14]$$

2.5.2.1. Aproximación de campo alto.

Si el sobrepotencial es elevado, ya sea catódico o anódico, uno de los dos términos exponenciales de la Ecuación 2.14 se hace despreciable. Con esta simplificación se obtiene la Ecuación 2.15 y 2.16 para la rama catódica y anódica respectivamente (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2.15]$$

$$i = i_o \left[-\exp\left(\frac{(1 - \alpha_a) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad [2.16]$$

2.5.2.2. Aproximación de campo bajo.

En casos que el sobrepotencial es bajo (potenciales cercanos al equilibrio) la corriente neta varía linealmente con el sobrepotencial. La Ecuación 2.17 hace referencia a este comportamiento y puede ser aplicada para la rama catódica y anódica. La resistencia a la transferencia de carga, definida por la Ecuación 2.18 da una indicación sobre la reversibilidad del proceso (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left(\frac{n F \eta}{RT} \right) \quad [2.17]$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{n F i_o} \quad [2.18]$$

2.5.3. Control por transferencia de masa (CTM).

Si la velocidad de la reacción se ve limitada por la transferencia de masa, aumentando el sobrepotencial no se logrará elevar la densidad de corriente ya que ésta depende de la capacidad de transporte difusivo de materia hacia o desde la superficie del electrodo. La Ecuación 2.19 hace referencia a este régimen de control y fue postulada a partir de la ley de Faraday y la ley de Fick (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = n F D \left(\frac{C_b - C_s}{\Delta x} \right) \quad [2.19]$$

Donde:

- n : Número de electrones involucrados.
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- D : Coeficiente de difusión (m^2/s).

- C_b : Concentración del reactante en el seno de la solución (mol/L).
 C_s : Concentración del reactante en el sitio de reacción (mol/L).
 Δx : Gradiente del espesor de la capa de difusión (m).

Cuando la concentración del reactante en el sitio de reacción llega a disminuir en su totalidad ($C_s = 0$) se establece el espesor de la capa de difusión (δ) y la máxima velocidad de reacción que se puede llegar a obtener es la densidad de corriente límite (i_L), que es el parámetro principal que define una reacción electroquímica que se encuentre bajo este régimen de control. (Bard y Faulkner, 2001).

2.5.4. Control mixto (CM).

Cuando la reacción electroquímica se encuentra bajo el régimen de control mixto la densidad de corriente depende de la velocidad de la transferencia de carga, dada por la ecuación de Butler – Volmer y de la velocidad de transferencia de masa, dada por i_L . Esta relación esta descrita por la Ecuación 2.20 (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT} \right) - \left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp \left(\frac{(1 - \alpha_a) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad [2.20]$$

Donde:

- i_{Lc} : Densidad de corriente límite catódica.
 i_{La} : Densidad de corriente límite anódica.

El control mixto representa una transición entre CTC y CTM, por lo que el orden de magnitud de la densidad de corriente bajo cada régimen de control es la misma. Los parámetros que definen una reacción electroquímica que se encuentra bajo este régimen de control son la densidad de corriente límite (i_L), densidad de corriente de intercambio (i_o) y el coeficiente de transferencia (α) (Bard y Faulkner, 2001).

2.5.4.1. Aproximación de campo alto.

Análogo al control por transferencia de carga, en el control mixto si el sobrepotencial es elevado, ya sea catódico o anódico, uno de los dos términos exponenciales de la Ecuación 2.20 se hace despreciable, resultando la Ecuación 2.21 y 2.22 para la rama catódica y la rama anódica respectivamente (Bard y Faulkner, 2001).

$$i = i_o \left[\left(1 - \frac{i}{i_{Lc}} \right) \exp \left(\frac{-\alpha_c n F \eta}{RT} \right) \right] \quad [2.21]$$

$$i = i_o \left[- \left(1 - \frac{i}{i_{La}} \right) \exp \left(\frac{(1 - \alpha_a) n F \eta}{RT} \right) \right] \quad [2.22]$$

2.5.5. Teoría del potencial mixto en la lixiviación de sulfuros.

Desde el punto de vista electroquímico, en la disolución de un sulfuro mineral participan simultáneamente dos semirreacciones, las cuales tienen un comportamiento cinético específico. La disolución de cualquier sulfuro mineral, MS, generada por un oxidante catiónico, N^{n+} , puede ser representada mediante la Reacción 2.5 y 2.6, semirreacción anódica y catódica respectivamente (Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).



Los electrones liberados por la reacción de oxidación son instantáneamente aceptados por la reacción de reducción que se produce en la superficie del mismo sulfuro, esto significa que no hay acumulación de carga. En la lixiviación de un sulfuro la reacción catódica más común es la reducción del agente oxidante, que puede ser O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cl_2 , entre otros (Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

La cinética de cada semirreacción, se puede determinar a través de barridos electroquímicos en una celda de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo es el sulfuro mineral. En la Figura 2.7 se muestra la disolución de un sulfuro por el mecanismo electroquímico representado por las curvas de polarización anódica y catódica características (curvas $i - E$) de la Reacción 2.5 y 2.6 (Holmes y Crundwell, 2000; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

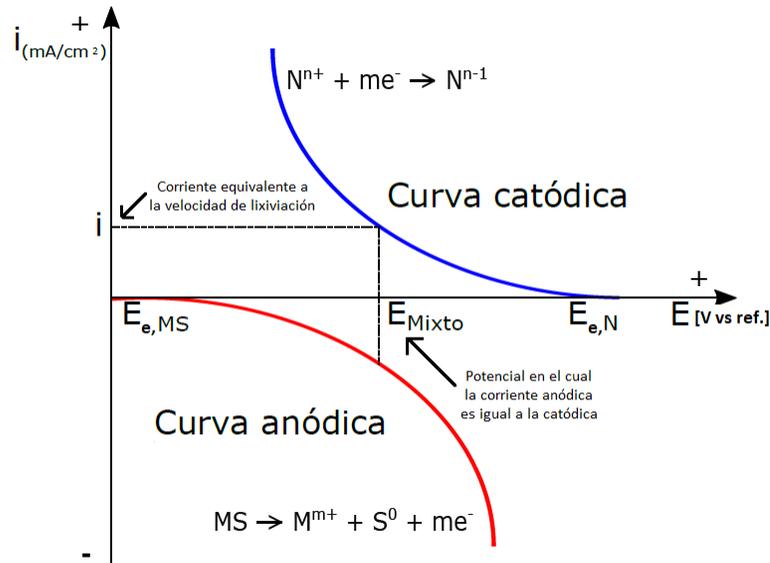


Figura 2.7. Mecanismo electroquímico de la disolución de un sulfuro en base a la teoría del potencial mixto (Holmes y Crundwell, 2000).

Según la teoría del potencial mixto, un requisito general para la disolución de una partícula es que la suma de todas las corrientes anódicas sea igual a la suma negativa de todas las corrientes catódicas, como se representa con la Ecuación 2.23. El potencial donde se cumple esta condición se denomina potencial mixto E_m , mientras que la corriente establecida en dicho potencial es la velocidad de disolución del sulfuro (Figura 2.7) (Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

$$\sum I_{anódica} = - \sum I_{catódica} \quad [2.23]$$

La corriente puede ser normalizada por el área del ánodo o el cátodo según sea el caso y ser expresada como densidad de corriente, donde la $I_{anódica} = i_a A_a$ e $I_{catódica} = i_c A_c$. Los términos A_a y A_c corresponden a las respectivas áreas anódicas y catódicas, mientras i_a y i_c a las respectivas densidades de corriente (Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

La teoría del potencial mixto ha sido útil para el estudio de la lixiviación de sulfuros, ya que permite la predicción de la velocidad de disolución en forma rápida. A partir de la densidad de corriente establecida en el potencial mixto, i_a , se puede determinar la velocidad con la que el sulfuro está siendo lixiviado. La velocidad de disolución del sulfuro y la densidad de corrientes son directamente proporcionales y se relacionan según la Ecuación 2.24 (Holmes y Crundwell, 2000; Li et al., 1992; Robertson et al., 2005).

$$v_{MS} = \frac{i_a}{nF} \quad [2.24]$$

Donde:

v_{MS} : Velocidad de lixiviación.

i_a : Densidad de corriente anódica.

F : Constante de Faraday.

n : Número de electrones involucrados en la semirreacción de oxidación.

2.5.6. Carga electroquímica y número de electrones.

El principio de conservación de la carga puede aplicarse a la lixiviación de un sulfuro cuando este se disuelve mediante el mecanismo electroquímico. En un proceso de disolución anódica a una determinada corriente ($E_m = \text{constante}$), se puede establecer la cantidad de carga que fluye en el tiempo; es decir, la carga involucrada en la lixiviación del sulfuro. Este principio se encuentra representado en su forma derivada con la Ecuación 2.25 y en su forma integrada con la Ecuación 2.26 (Bard y Faulkner, 2001).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad [2.25]$$

$$Q = \int_0^t I dt \quad [2.26]$$

La forma integrada (Ecuación 2.26) corresponde al área bajo la curva de un gráfico de corriente versus tiempo. La cual se puede discretizar numéricamente utilizando el algoritmo de Simpson para un rango de tiempo específico, como se muestra en la Ecuación 2.27.

$$Q(t_n) = \sum_1^n \left(\frac{I(t_i) + I(t_{i-1})}{2} \right) (t_i - t_{i-1}) \quad [2.27]$$

Donde:

$Q(t_n)$: Carga total obtenida desde el tiempo t_1 hasta t_n .

$I(t_i)$: Corriente en el tiempo t_i .

$I(t_{i-1})$: Corriente en el tiempo $t_i - 1$.

Conocida la carga total, se puede establecer el número de electrones asociados a la reacción de disolución del sulfuro a partir de la ecuación de Faraday de la electrólisis (Ecuación 2.28) (Bard y Faulkner, 2001).

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad [2.28]$$

Donde:

- m: Masa del metal de interés disuelta (g), ejemplo: Fe de FeS₂.
I: Corriente (A).
t: Tiempo (s).
M: Masa atómica del metal que se disuelve (g/mol).
n: Numero de electrones transferidos en el proceso.
F: Constante de Faraday (C/mol).

La Ecuación 2.28 se puede escribir respecto a la carga eléctrica para determinar el número de electrones transferidos como se muestra en la Ecuación 2.29.

$$n = \frac{Q}{F \cdot mol M^{m+}} \quad [2.29]$$

Donde:

mol M^{m+}: El número de moles del metal que se disuelve en un tiempo y volumen determinado.

2.6. Química de las soluciones con cloruro.

Las soluciones con cloruro poseen un poder altamente solubilizante debido a su elevada electronegatividad, por lo que se han utilizado en diversas investigaciones para la disolución de minerales sulfurados. Existen numerosas ventajas en la utilización de medios cloruros y en particular del sistema que utiliza ion cúprico, entre las más destacadas están:

- Los cloruros metálicos formados son generalmente muy solubles, permitiendo así retener cantidades importantes del metal en solución.
- Se puede alcanzar velocidades de reacción más altas, en comparación con los sistemas de ácido sulfúrico, evitando así la necesidad de utilizar alta presión.
- En el sistema de lixiviación en medio cloruro con ion cúprico el azufre elemental es uno de los principales subproductos, una forma generalmente más aceptable para el medio ambiente que el dióxido de azufre de la pirometalurgia o el sulfato de la hidrometalurgia a presión.
- El ion cúprico acepta fácilmente un electrón y actúa, por tanto, como agente oxidante. Además el producto de reacción, ion cuproso, se estabiliza mediante la formación de clorocomplejos (Guy et al., 1983).

Se ha demostrado que la adición de cloruros da lugar a un cambio en la actividad de los iones presentes, debido a la formación de complejos de cloruro. Para comprender el comportamiento de estos en medio cloruro se debe prestar atención especial a los siguientes fenómenos: solubilidad de los cloruros de cobre, formación de complejos de cloruro y potencial de oxidación (Havlik, 2008).

2.6.1. Solubilidad de los cloruros de cobre.

La solubilidad del CuCl incrementa linealmente con la concentración de NaCl, esto se debe a que la solubilidad depende en gran medida del complejo Cu – Cl que se forme. Así mismo la solubilidad

incrementa al aumentar la temperatura, estos hechos se resumen en la Figura 2.8. (Fritz, 1980; Havlik, 2008; Winand, 1991; Yazici y Deveci, 2013).

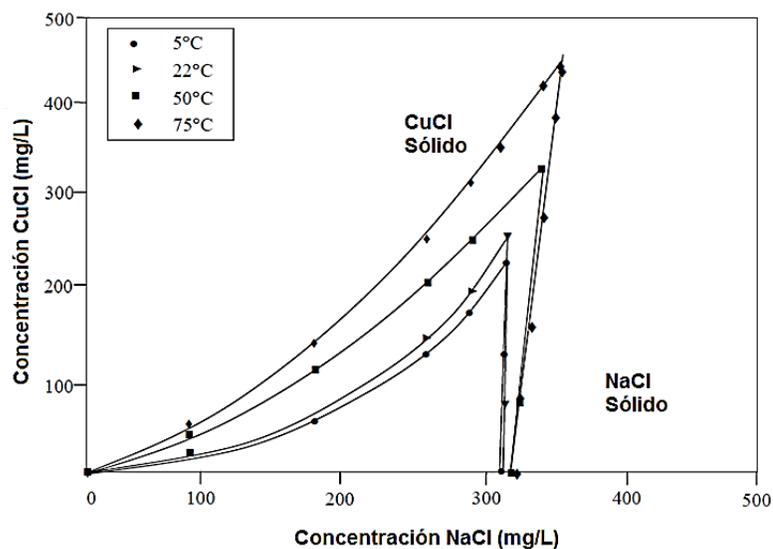


Figura 2.8. Solubilidad del sistema CuCl – NaCl – H₂O a diferentes temperaturas en HCl (Havlik, 2008).

Por otro lado, para el CuCl₂ la temperatura juega un rol muy importante ya que aumenta en gran medida su solubilidad, como se muestra en la Figura 2.9. El efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl₂ es mucho más fuerte que en el CuCl (Havlik, 2008; Winand, 1991).

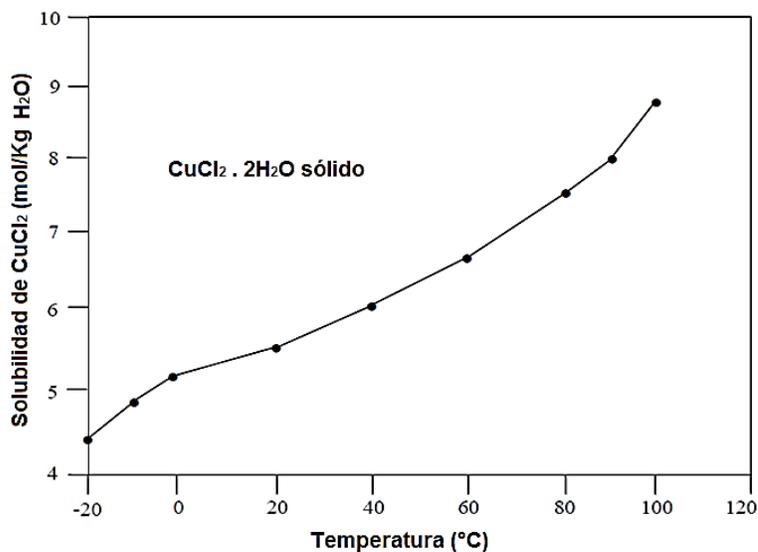


Figura 2.9. Efecto de la temperatura en la solubilidad del CuCl₂ en agua (Havlik, 2008).

2.6.2. Formación de complejos de cloruro.

La formación de cloro – complejos tiene un fuerte efecto sobre la solubilidad de los cloruros de los iones individuales y sobre el potencial redox de la solución de lixiviación. El efecto de la concentración de cloruro en la formación de cloro – complejos puede describirse mediante los diagramas de E – log [Cl⁻], como se muestra en la Figura 2.10 para el caso de hierro y cobre. Según esta figura el potencial de la relación Fe³⁺/Fe²⁺ disminuye gradualmente con el aumento de la

concentración de Cl^- debido a la formación de cloro – complejos de hierro de carácter débil, es decir donantes de iones cloruro, mientras que el potencial de la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ aumenta debido a que los iones de cobre son aceptores de cloruros y forma cloro – complejos más fuertes y estables. (Havlik, 2008; Senanayake, 2009; Winand, 1991).

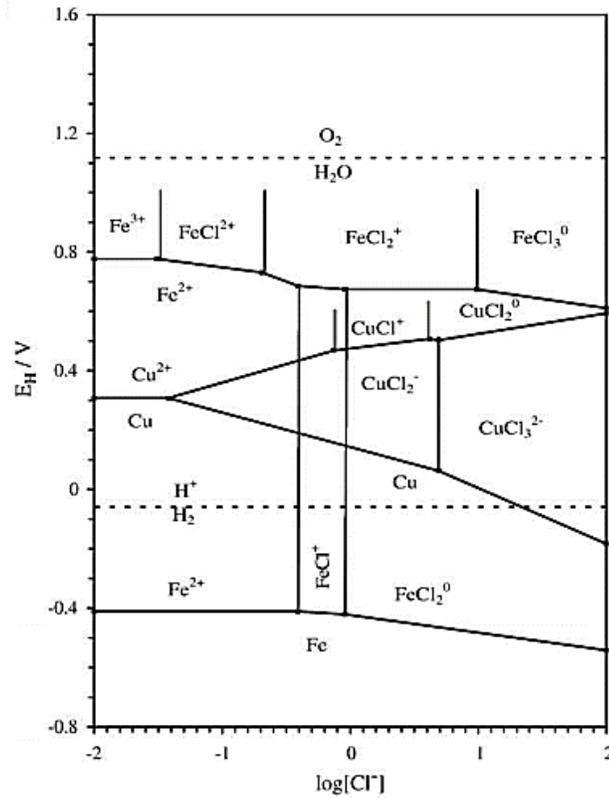
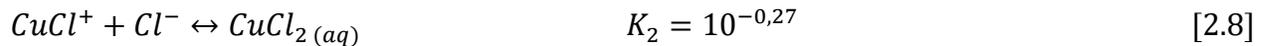


Figura 2.10. Diagrama E – log $[\text{Cl}^-]$ para el sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} - \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a 25°C (Senanayake, 2009).

Al inicio del proceso de lixiviación la distribución de especies cloruradas con ion cúprico se rige por los equilibrios de las reacciones 2.7, 2.8, 2.9 y 2.10. Para determinar la composición, los balances de masa de cada especie de ion cloruro y cúprico son de gran utilidad. (Herreros et al., 2005).



En la Figura 2.11 se muestra la distribución de cada cloro complejo con ion cúprico. La distribución de estos complejos solo depende de la concentración de cloruro libre que exista en el medio mas no de la concentración de cúprico. La especie que predomina cuando la concentración de cloruro es mayor o igual a 1 M es el CuCl_4^{2-} , aunque también está presente las especie CuCl_3^- y CuCl_2 en pequeñas cantidades (Zhao et al., 2013).

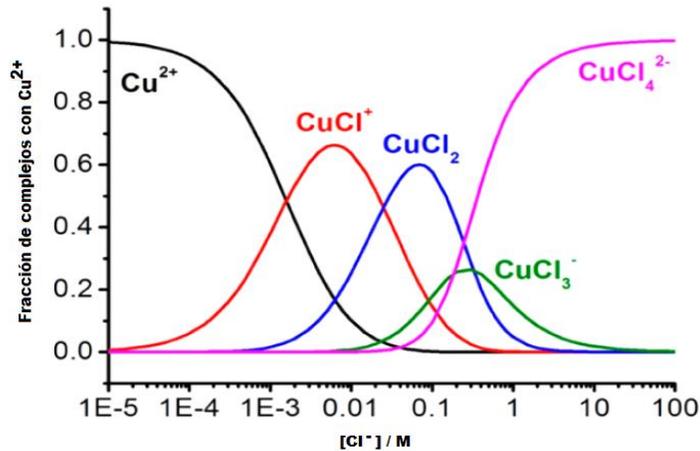


Figura 2.11. Distribución de clorocomplejos con ion cúprico a diferentes concentraciones de cloruro (Zhao et al., 2013).

2.6.3. Potencial de oxidación.

Desde el punto de vista del proceso de lixiviación, el potencial de oxidación del agente de lixiviación es un parámetro importante, especialmente en la lixiviación de pirita donde se requieren potenciales anódicos altos para tener una velocidad aceptable de disolución. Uno de los factores que hace atractiva a esta tecnología es que el potencial de oxidación del ion cúprico en medio cloruro es casi cuatro veces mayor que el potencial estándar de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Por ejemplo: el potencial de oxidación del ion cúprico en un medio $4 \text{ M NaCl} + 0,5 \text{ M HCl}$ a 30°C es de $0,584 \text{ V vs EHE}$ mientras que en un medio estándar libre de cloruros el potencial de oxidación es de $0,153 \text{ V vs EHE}$. Este incremento en el potencial está asociado al aumento de la fuerza iónica de la solución por la presencia de iones cloruro, en particular a $[\text{Cl}^-] > 0,1 \text{ M}$. (Havlik, 2008; Ho Park, et al., 2007)

Uno de los agentes de lixiviación más utilizados en la industria minera es Fe^{3+} por el poder oxidante que posee, sin embargo, el potencial del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ tiende a disminuir con el aumento de la concentración de cloruro. Es así que en el medio cloruro ($\text{NaCl } 4 \text{ M} + \text{HCl } 0,5 \text{ M}$, 30°C) el potencial de oxidación del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es de $0,681 \text{ V vs EHE}$, un potencial ligeramente mayor al potencial de oxidación del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en medio cloruro, $0,584 \text{ V vs EHE}$. Inclusive a concentraciones de cloruro $\geq 4,2 \text{ M}$ el potencial de oxidación del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ puede llegar a superar la del par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (Havlik, 2008; Yazici y Deveci, 2013).

En otras palabras, el rendimiento de oxidación del ion cúprico en medio cloruro es similar o mayor que el del ion férrico dependiendo de la concentración de cloruro en el medio. Además, la utilización de Cu^{2+} en lugar de Fe^{3+} proporciona mayores cinéticas de lixiviación y evita el exceso de contaminación por hierro de las soluciones lixiviantes. Por lo que el ion cúprico pasa a ser un agente oxidante de interés para la industria (Havlik, 2008; Yazici y Deveci, 2013). En los procesos de lixiviación con ion cúprico en medio cloruro para mantener el potencial de oxidación en altos valores anódicos, es importante mantener alta la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ mediante la alta concentración de cloruro, alta temperatura y pH bajo (Havlik, 2008).

2.7. Hidrometalurgia del cloruro.

Las ventajas potenciales de la lixiviación en medio cloruro para la obtención de metales a partir de minerales sulfurados han sido reconocidas desde hace mucho tiempo, como se refleja en las

patentes tempranas antes del cambio de siglo. Sin embargo, problemas de funcionamiento y corrosión del sistema no permitieron su aplicación comercial, por lo que la metalurgia del cloruro en esa época se usó rara vez en la industria (Jansz, 1984). En la actualidad ha surgido nuevamente el interés por la hidrometalurgia del cloruro, ya que hay disponibles materiales mejorados para la construcción del sistema que evitarían los problemas anteriores (Havlik, 2008; Puvada et al., 2003).

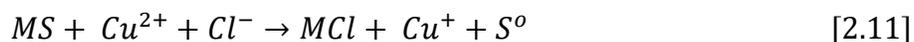
La mayor aplicación de la hidrometalurgia del cloruro ha sido para la producción de metales base como cobre, zinc, plomo, níquel, etc., pero gradualmente se ha ido aplicando para la producción de metales del grupo del platino y recientemente para la producción de metales preciosos como oro y plata, sobre todo cuando se encuentran ocluidos en minerales refractarios (Puvada et al., 2003).

Los procesos hidrometalúrgicos en medio cloruro se basan en el alto poder oxidante de iones férricos y/o cúpricos en medio cloruro para la oxidación de sulfuros metálicos a azufre elemental y en la alta estabilidad de los complejos metálicos de cloruro en solución (Havlik, 2008; Jansz, 1984; Winand, 1991). En soluciones con altas concentraciones de cloruro el potencial redox del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ es similar al par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; sin embargo, la capacidad de lixiviación el ion cúprico es mayor que la del ion férrico, ya que el ion cúprico tiende a regenerarse con mayor facilidad en presencia de oxígeno (Havlik, 2008; Ho Park et al., 2007).

Un ejemplo de la aplicación de la hidrometalurgia del cloruro que se encuentra en etapas de comercialización es el proceso Hydrocopper, desarrollado y registrado por Outokumpu. Esta tecnología consiste en la lixiviación de concentrados de cobre en soluciones de cloruro de sodio (250 – 300 g/L) utilizando ion cúprico y oxígeno como agentes oxidantes a una temperatura de 85 – 95°C (Hyvärinen y Hämäläinen , 2005). Otros procesos que ya han sido probados a escala piloto / laboratorio para el tratamiento de concentrados de cobre usando Fe^{3+} o Cu^{2+} como oxidante en medio cloruro son CLEAR, CYMET, Intec y Cuprex (Lundström, 2009).

2.7.1. Lixiviación de sulfuros en medio cloruro.

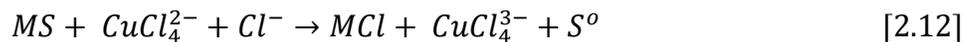
Para la disolución de un sulfuro se requiere por lo general un medio ácido y la presencia de un agente oxidante. En la lixiviación de sulfuros en medio cloruro, el ácido clorhídrico brinda condiciones ácidas al sistema, mientras que, el ion cúprico cumple el rol de oxidante principal y el oxígeno de oxidante secundario. La reacción general de lixiviación de sulfuros metálicos está descrita por la Reacción 2.11 (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Ho Park et al., 2007):



Donde MS puede ser representada por CuS, FeS, PbS, ZnS, NiS, CoS, entre otros. En la disolución de los sulfuros metálicos anteriores, el cobre, el hierro y el plomo se reducen al estado de oxidación más bajo; mientras que el zinc, el níquel y el cobalto permanece en el mismo estado de oxidación (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983).

En el proceso de lixiviación de sulfuros al instante que el ion cúprico acepta un electrón al oxidar el mineral se da paso a la formación del ion cuproso, el mismo que en un medio acuoso libre de iones cloruro es insoluble. Sin embargo, su solubilidad aumenta con la presencia de iones cloruros debido a la formación de cloro – complejos. En un medio con alta concentración de cloruro los complejos de iones cuprosos y cúpricos predominantes son CuCl_4^{3-} y CuCl_4^{2-} , respectivamente,

por lo que el proceso se describe de mejor manera con la Reacción 2.12 (Dutrizac, 1992; Guy et al., 1983; Ho Park et al., 2007):



Uno de los requisitos principales para llevar a cabo la lixiviación es el exceso de iones cloruro, los cuales se suministran mediante sales de sodio, potasio o calcio, siendo el más utilizado el cloruro de sodio (Dutrizac, 1992; Ho Park et al., 2007).

2.7.2. Lixiviación de pirita en medio cloruro.

Varios investigadores han considerado que la disolución de pirita en medio cloruro es “inerte” debido a su bajo porcentaje de disolución respecto a sulfuros metálicos como calcopirita, galena, esfalerita, entre otros. A nivel industrial para la extracción Cu, Zn, Pb, etc. este fenómeno ha sido beneficioso debido a que existe una mínima contaminación del metal de interés por hierro, lo que permite disminuir las etapas posteriores de separación y purificación (Dutrizac, 1992).

La pirita es el sulfuro que requiere las condiciones oxidantes más elevadas para llegar a disolverse. Por lo general el poder oxidante de las soluciones cloruradas utilizadas para la extracción Cu, Zn, Pb, etc. tiende a mantenerse por debajo de la disolución de pirita, donde su velocidad de lixiviación es mínima (Chandra y Gerson, 2010; Dutrizac, 1992). Sin embargo, en un medio con alta concentración de cloruro a temperaturas elevadas (<100°C) el poder oxidante de la solución lixivante se ve potenciado, favoreciendo positivamente la disolución de la pirita (Elomaa y Lundstrom, 2016).

La disolución de pirita en medio cloruro no ha tenido un interés comercial directo, es por ello que existe una cantidad limitada de datos disponibles publicados; sin embargo, en la actualidad la lixiviación de pirita en medio cloruro se ha considerado como una alternativa para el procesamiento de minerales auríferos refractarios directa, donde la refractariedad está asociada a sulfuros de hierro como la pirita (Lampinen et al., 2017).

La pirita puede contener cantidades significativas de oro ocluido, encapsulado y/o diseminado en su estructura. La pirita necesita ser oxidada con el fin de romper la matriz mineral y así liberar las finas partículas de oro, convencionalmente esta liberación se la ha venido realizando por procesos como la tostación, lixiviación por presión o biolixiviación, para posteriormente continuar con el proceso de cianuración (Pangum y Browner, 1996).

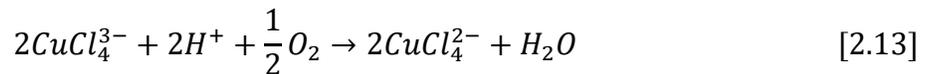
En la lixiviación en medio cloruro la presencia del ion cúprico actúa como agente lixivante con alto poder oxidante, que puede descomponer la estructura de la pirita y simultáneamente el “oro liberado” puede llegar a disolverse en la solución y ser recuperado posteriormente. El oro forma un complejo estable con cloruro como $[AuCl_4]^-$ o $[AuCl_2]^-$. La ventaja de este tipo de proceso es que los iones cúpricos se pueden considerar un oxidante de rápida regeneración en el proceso de lixiviación y además esta propuesta supera problemas relacionados con la contaminación por cianuro (Elomaa y Lundstrom, 2016; Lampinen, et al., 2017).

Para obtener una buena recuperación de oro, es esencial que la pirita sea lixiviada en mayor medida, por lo que conocer su mecanismo de reacción en un medio cloruro con ion cúprico es importante, y es el aspecto central para que el proceso sea exitoso (Pangum y Browner, 1996).

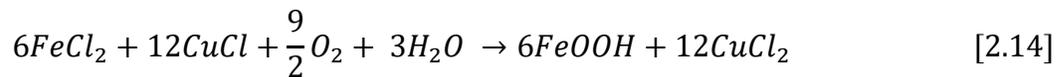
2.7.3. Regeneración del agente oxidante.

El éxito de los procesos de lixiviación que utilizan agentes oxidantes, es lograr mantener el poder oxidante de la solución lixivante en el tiempo; es decir, para la lixiviación en medio cloruro con ion cúprico se requiere que la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ sea alta durante todo el proceso de lixiviación. En la práctica tal situación se lleva a cabo con la utilización de una gran cantidad inicial de cloruro cúprico o por la oxidación in situ del ion cuproso (Bonan et al., 1981; Ho Park et al., 2007; Limpo, 1997; McDonald et al., 1987).

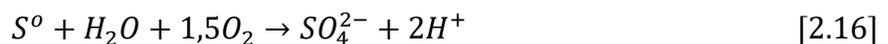
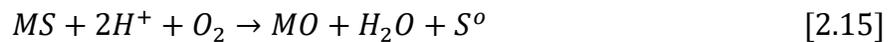
La regeneración del agente oxidante en el mismo sistema de lixiviación se puede lograr mediante la inyección de gases tales como oxígeno y/o cloro a presión atmosférica. El uso de oxígeno; sin embargo, es más atractivo, ya que, puede causar una rápida regeneración de cloruro cúprico y no representa grandes costos ya que se puede utilizar aire (Havlik, 2008; Hyvärinen y Hämäläinen, 2005; Limpo, 1997; Mukherjee et al., 1985). Mediante la Reacción 2.13 se describe la regeneración del ion cúprico en medio cloruro. Esta reacción es rápida y controlada por la difusión de oxígeno en el límite líquido – gas de la solución (Havlik, 2008).



La presencia de oxígeno en este sistema de lixiviación implica la posible ocurrencia de varios fenómenos. Por ejemplo a altas temperaturas y a pH bajos (< 2) puede dar lugar a la precipitación de jarosita de iones monovalentes alcalinos, tales como NH_4^+ , Na^+ y K^+ . Así mismo el oxígeno puede favorecer la precipitación de hierro como goethita cuando este se encuentra en grandes cantidades (Reacción 2.14) (Ho Park et al., 2007; Winand, 1991).



Dependiendo de las condiciones que prevalecen en el sistema de lixiviación es posible que el oxígeno inyectado llegue a oxidar directamente los sulfuros metálicos a través de la Reacción 2.15 y a su vez el azufre elemental formado por la Reacción 2.16, puede oxidarse para dar paso a la formación de sulfato de acuerdo con la Reacción 16 (Ho Park et al., 2007; Winand, 1991).



CAPÍTULO 3: ESTADO DEL ARTE

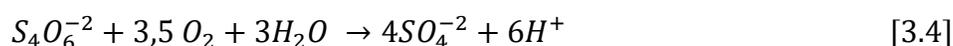
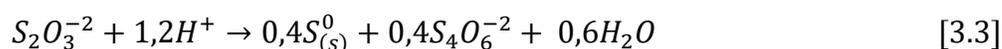
3.1. Mecanismos de disolución de pirita en medio ácido.

Biegler y Swift, 1979, investigaron la disolución anódica de la pirita con técnicas electroquímicas en soluciones ácidas de H_2SO_4 , HCl y $HClO_4$ a $25^\circ C$. A partir de los resultados estos investigadores determinaron que no existe una diferencia significativa en las curvas corriente – potencial entre los diferentes medios ácidos. Por lo tanto propusieron una reacción general que describe la estequiometría de la disolución anódica de la pirita en medio ácido (Reacción 3.1).

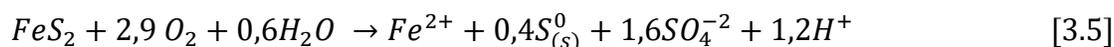


Además Biegler y Swift, 1979 concluyeron que esta reacción es una combinación de la vía de disolución de pirita que produce azufre elemental y la que produce sulfato. La proporción de influencia de cada vía varía linealmente con el incremento del potencial; es decir, la cantidad de sulfato incrementará con el aumento del potencial. Así mismo indicaron que el rendimiento de sulfato a potencial fijo es independiente de la temperatura.

Descostes et al., 2004 estudiaron la oxidación de pirita en soluciones ácidas (HCl y $HClO_4$) utilizando aire como agente oxidante (oxígeno 20%) a $25^\circ C$, los experimentos que realizaron fueron en discontinuo. Estos investigadores indicaron que el mecanismo de oxidación más simple, es el mecanismo descrito por las reacciones 3.2, 3.3 y 3.4. Donde el SO_4^{-2} se llega a formar en varios pasos.

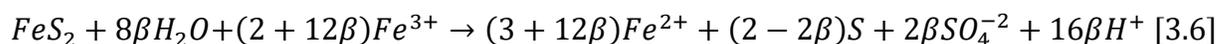


Por lo que la reacción general es la descrita por la Reacción 3.5.



Descostes et al., 2004 concluyeron que el mecanismo de multipasos anterior, basado en la química de las especies de azufre, explica el déficit en azufre en el medio acuoso de todas las observaciones experimentales publicadas, esto se debe a que la especies intermedias no puede ser detectadas.

Bouffard et al., 2006 realizaron un estudio de lixiviación de un concentrado de pirita en un medio sulfato utilizando ion férrico como oxidante para determinar parámetros cinéticos del proceso y la estequiometría que sigue la reacción de lixiviación. Los experimentos de lixiviación los realizaron a temperaturas entre $45 - 75^\circ C$ en potenciales constantes que corresponden a relaciones de Fe^{+3}/Fe^{2+} de 10 a 300.



El mecanismo de reacción de la pirita con iones férrico propuesto por Bouffard et al., 2006 es el mecanismo descrito por la Reacción 3.6, donde β es el rendimiento de sulfato. A partir de sus

resultados determinaron que la estequiometría de la oxidación de pirita (Reacción 3.6) es independiente de la temperatura y levemente dependiente del potencial de la solución.

3.2. Estudios de lixiviación de pirita en medio cloruro.

Pangum y Browner, 1996, utilizaron un autoclave con una solución lixivante compuesta de O_2 / H_2SO_4 / HCl / $NaCl$ para la recuperación de oro, el cual se encontraba contenido en una matriz pirítica (mineral refractario). La lixiviación la realizaron a una temperatura entre 180 y 200°C durante 1,5 y 2 horas, logrando obtener una recuperación de oro del 90%. Es decir, la matriz pirita fue disuelta en gran medida lo que permitió a su vez disolver el oro encapsulado de manera simultánea, evitando así procesos posteriores de lixiviación de oro como la cianuración.

Abrantes y Costa, 1996, investigaron la electro – oxidación como un posible proceso alternativo al pretratamiento convencional de un mineral aurífero refractario asociado a una matriz pirítica, el residuo anódico lo lixiviaron con tiourea. El pretratamiento lo realizaron en un medio sulfúrico (2 M H_2SO_4) y en un medio cloruro (1,9 M $NaCl$ + 0,1 M HCl) a temperatura ambiente y a un potencial constante de 0,80 V vs SCE. Los resultados de este estudio demostraron que existió una mejor recuperación de oro en medio cloruro, alcanzando un valor del 90%. Indirectamente estos resultados indican que en un medio cloruro la matriz pirítica fue disuelta con mayor efectividad.

Hyvärinen, et al., 2004 realizaron un estudio detallado del proceso HydroCopper™. Estos investigadores indican que el proceso se utiliza principalmente para la lixiviación de calcopirita en medio cloruro utilizando ion cúprico como agente oxidante. Sin embargo, cuando toda la calcopirita se ha lixiviado, el potencial redox de la solución aumenta considerablemente, por lo que el oro junto con la pirita comienza a disolverse en la última etapa de lixiviación del proceso.

En el 2011 Chandra y Gerson realizaron una investigación para determinar el efecto que tiene el potencial redox (Eh) y ciertos aniones en la velocidad de lixiviación de pirita en medio ácido (H_2SO_4 , $HClO_4$ y HCl). El sistema de lixiviación que utilizaron contaba con un control automatizado de Eh, pH, temperatura y agitación que les permitió mantener en el proceso constante el Eh en un valor de 0,70 y 0,90 V vs EHE, el pH a 1, la temperatura a 75°C y la agitación a 500 rpm.

Chandra y Gerson, 2011, a partir de sus resultados establecieron que en la velocidad de lixiviación de pirita tiene mayor influencia el potencial que los aniones, por lo que concluyeron que la oxidación de pirita es un proceso electroquímico. Por otro lado establecieron que a un potencial de 0,70 V vs EHE la velocidad de lixiviación disminuyó según $HClO_4 > HCl > H_2SO_4$, mientras que a 0,90 V la velocidad de lixiviación fue $HCl > HClO_4 > H_2SO_4$. Y finalmente establecieron que la mayor velocidad de reacción fue a 0,90 V vs EHE en un medio cloruro y lo asociaron que los iones cloruros previenen la acumulación de azufre elemental en la superficie del mineral.

Lundström et al., 2012 estudiaron el comportamiento de la disolución de cobre y hierro de un concentrado de sulfuros y óxidos de hierro que contenía calcopirita, bornita, covelina, pirita, hematita y magnetita utilizando un medio cloruro con ion cúprico. La lixiviación se realizó durante 2 horas a una temperatura de 95°C, pH 2, y 500 rpm, mientras que la solución lixivante estaba compuesta de 280 g/L de $NaCl$ y 0,30 M de Cu^{2+} . Los resultados que obtuvieron Lundström et al., 2012 acerca de la disolución de hierro, relacionado a la lixiviación de la pirita indican que la pirita fue levemente atacada, alrededor de 1,5% fue disuelto, debido a que el potencial que poseían las soluciones no fue lo suficientemente elevado para llegar a disolver la pirita.

En el año 2016 Elomaa y Lundström realizaron una investigación con un concentrado aurífero refractario, donde el oro se encontraba encapsulado en una matriz piritica, así mismo utilizando un medio cloruro donde ion cúprico era el agente oxidante del sistema. En este estudio se evaluó la temperatura (60°C, 75°C, 90°C), la concentración de ion cúprico (16 y 32 g/L), la concentración de cloruro (50 y 150 g/L) y el pH (1 y 1,5). A partir de los experimentos de lixiviación, Elomaa y Lundström, 2016, reportaron los siguientes resultados: a potenciales redox entre 0,495 – 0,511 V vs a Ag/AgCl obtuvieron una disolución de piritita del 31 – 34%, mientras que a potenciales redox entre 0,523 – 0,573V vs Ag/AgCl obtuvieron una disolución de piritita del 45 – 68%.

3.3. Estudios electroquímicos anódicos de piritita en medio cloruro.

Lehmann et al., 2000, estudiaron la influencia de los iones cloruro sobre la oxidación electroquímica de la piritita en soluciones compuestas de 0,50 M H₂SO₄ y 0,50 M HCl mediante voltametrías y espectroelectroquímica Raman in situ a 25 °C. Los resultados de esta investigación indicaron que a potenciales superiores a 0,70 V vs SCE (electrodo saturado de calomelanos) los iones cloruro inhiben la deposición de azufre elemental sobre la superficie del electrodo de piritita lo que promueve su oxidación, por consiguiente la liberación de hierro de la red piritita como Fe³⁺.

Estos autores propusieron que durante la oxidación de piritita, los iones cloruro actúan como aniones agresivos, eliminando las capas pasivas que contienen iones férricos por adsorción en la superficie del electrodo. El ion cloruro es una base de Lewis relativamente fuerte y por lo tanto desplaza al ion hidroxilo o moléculas de agua, de esta manera se favorece la formación de complejos de hierro y cloro con alta solubilidad.

Antonijević et al., 2005 realizaron su investigación sobre el comportamiento de la piritita durante la oxidación anódica en soluciones en cuatro ácidos inorgánicos: ácido sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y perclórico en un rango de 0,1 M a 2,0 M. Una de las conclusiones de estos investigadores fue que la polarización de la piritita en soluciones de ácido clorhídrico posee tres regiones denominadas región activa (región I), región pasiva (región II) y región transpasiva (Región III), como se muestra en la Figura 3.1. Además determinaron que la piritita se disuelve intensamente a potenciales superiores a 0,70 V vs SCE y que la tasa de oxidación de la piritita es más alta en soluciones de ácido clorhídrico (≥ 1 M HCl).

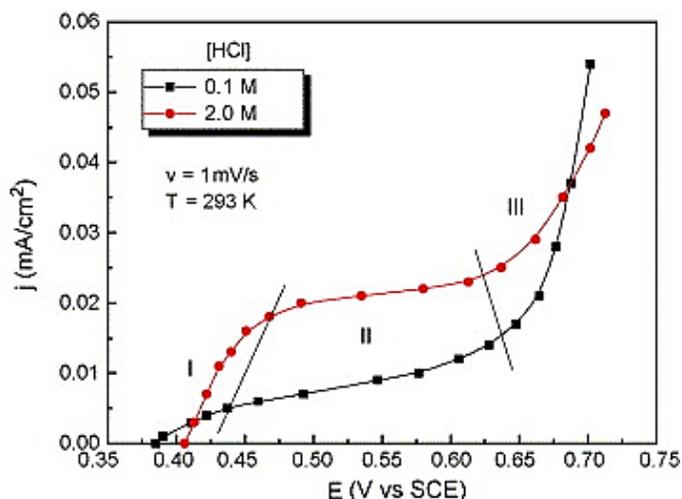


Figura 3.1. Curvas de polarización anódica de piritita en soluciones de HCl (Antonijević et al., 2005).

Liu y Li, 2010, estudiaron los comportamientos electroquímicos de la pirita y la calcopirita mediante curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en una solución 0,1 M de NaCl a temperatura ambiente y bajo estrés diferencial, es decir bajo esfuerzo dinámico y estático de deformación. Ellos determinaron que tanto para la pirita como la calcopirita un aumento en el estrés diferencial de 0 a $6 \cdot 10^5$ Pascales condujo a una mayor densidad de la corriente y un potencial mixto más negativo. Sin embargo, concluyeron que bajo las mismas condiciones la calcopirita es más propensa a la corrosión que la pirita.

Bryson y Crundwell, 2014, estudiaron la disolución anódica de la pirita en ácido clorhídrico, dentro de esta investigación realizaron voltametrías lineales en una celda electroquímica de tres electrodos desde el potencial de reposo de la pirita hasta 1,20 V vs Ag/AgCl. Estos investigadores determinaron que la curva de corriente – potencial estaba compuesta de tres regiones y que el tipo de electrolito tuvo poco efecto como se muestra en la Figura 3.2. La región A (bajo 0,60 V vs Ag/AgCl) la denominaron como región pasiva y a la región B (0,60 – 0,90 V vs Ag/AgCl) como transpasiva. Por otro lado el cambio a la región C (sobre 0,90 V vs Ag/AgCl) la asociaron a un cambio de mecanismo.

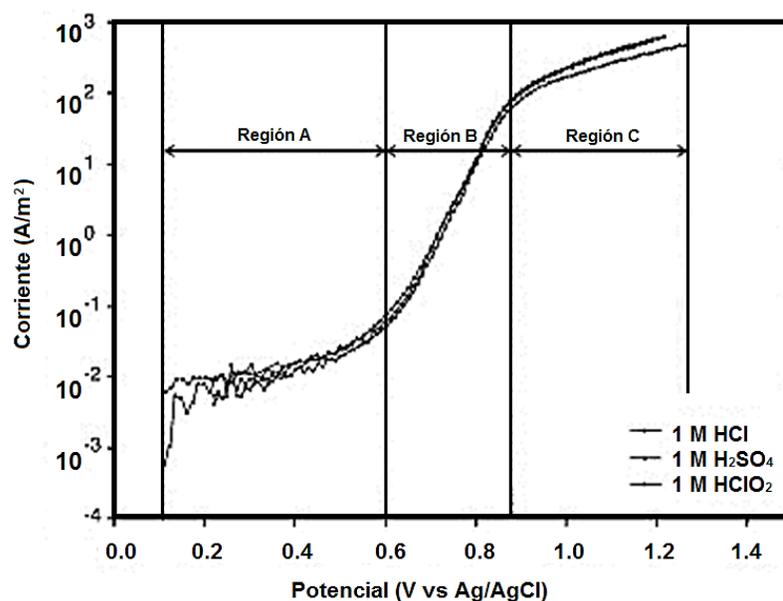


Figura 3.2. La curva de corriente – potencial para un electrodo de pirita tipo n, en diferentes soluciones ácidas. Condiciones: temperatura: 25°C; velocidad de barrido: 0,66 mV/s (Bryson y Crundwell, 2014).

Así mismo Bryson y Crundwell, 2014 determinaron que las curvas corriente – potencial (región B y C) no se ven afectadas por la concentración de HCl en un rango de 0,25 M a 1 M, pero se ven afectadas por la concentración de iones cloruro en un rango de 0 M a 0,75 M, con un orden de reacción de -0.1 , lo que indica que la velocidad de disolución depende ligeramente de los iones cloruro. De igual modo determinaron que el aumento de la temperatura tuvo un efecto positivo en la tasa de disolución del mineral en un rango de 25°C a 69°C.

La investigación realizada por Lin et al., 2014, fue acerca del comportamiento electroquímico de la pirita en soluciones ácidas con diferentes concentraciones de NaCl, este estudio lo llevaron a cabo en un sistema electroquímico estándar de tres electrodos a una temperatura de 25°C. A partir de polarizaciones anódicas (Figura 3.3) determinaron que el aumento de la concentración de iones

de cloruro de 0 a 2 M en el electrolito hizo que el potencial de circuito abierto de la pirita disminuyera de 264 a 91 mV vs SCE. La densidad de corriente de intercambio aumentó de $6,10 \cdot 10^{-5}$ a $9,00 \cdot 10^{-4}$ mA/cm² y el coeficiente de transferencia disminuyó de 74,60 a 65,80 mV/década.

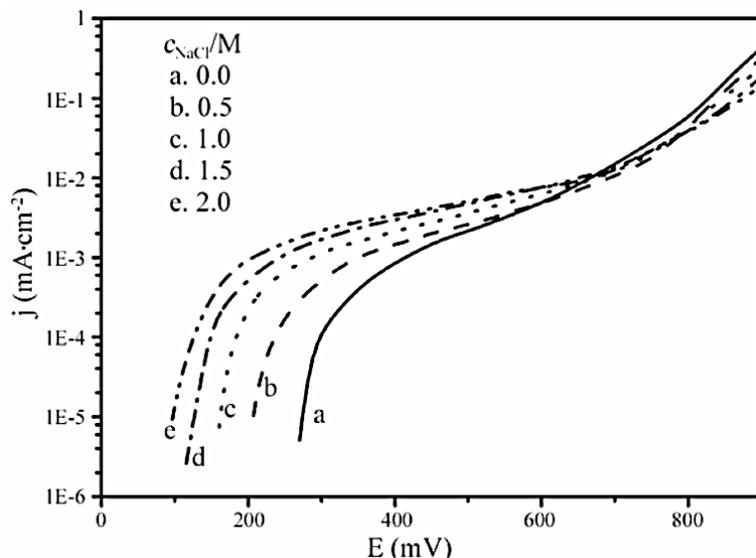


Figura 3.3. Curva de polarización anódica de pirita en electrolitos con diferente concentración de NaCl (velocidad de barrido 1mV/s, pH 3) (Lin et al., 2014).

Por otro lado Lin et al., 2014 a partir de estudios cronoamperométricos concluyeron que a 600 mV vs SCE, el aumento de la concentración de iones de cloruro aceleró la oxidación de la pirita debido a que se reduce la cantidad de azufre elemental en la superficie de pirita; sin embargo, a 800 mV y 1000 mV vs SCE, el aumento de la concentración de iones cloruro redujo la velocidad de oxidación de la pirita, debido a que la proporción de azufre elemental también disminuyó en el electrolito.

Nicol y Zhang, 2016 investigaron la oxidación anódica de ion ferroso y el ion cuproso en diversos sulfuros minerales en medio cloruro. Dentro de este estudio realizaron experimentos electroquímicos con un electrodo de pirita en un medio ácido con alta concentración de cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) que contenía 0,05 M de ion ferroso o de ion cuproso a 25°C. En lo que respecta a la pirita en esta investigación se concluyó que la pirita tiene mayor reactividad para la oxidación de ion cuproso que para ion ferroso y fue el único sulfuro que no presentó pasivación para la oxidación de ion ferroso a altos potenciales (0,80 V vs EHE). Además indicaron que el potencial mixto de la pirita variaba muy poco con el tiempo y su valor fue entorno a los potenciales de equilibrio de las parejas redox de iones metálico.

3.4. Estudios electroquímicos catódicos de pirita en medio cloruro.

Miki y Nicol, 2008 investigaron acerca de la reducción catódica del ion férrico, ion cúprico y la mezcla de ambos iones en la superficie de covelina y pirita en soluciones ácidas cloruradas. Utilizaron un electrodo de disco rotatorio para establecer si existe un efecto catalítico, donde los iones cuprosos son re – oxidados por parte del ion férrico. Los resultados que obtuvieron Miki y Nicol, 2008 a partir de barridos lineales voltamperométricos en la superficie de la pirita para la reducción de la mezcla de los dos iones en una solución de 1 M NaCl indican que el efecto catalítico incrementa al aumentar las concentraciones tanto de ion férrico como de ion cúprico, pero que el efecto de la concentración de ion cúprico es mayor que la de ion férrico. En esta investigación

también se determinó que en ausencia de cloruro la velocidad de reducción es más lenta y solo se vuelve significativa a potenciales menores a 0,60 V vs EHE.

Nicol et al., 2016, realizaron un estudio comparativo de reducción electroquímica de ion férrico e ion cúprico sobre diferentes sulfuros, entre ellos la pirita, en soluciones a altas concentraciones de cloruro (4,2 M NaCl + 0,1 M HCl). La experimentación fue realizada en una celda de tres electrodos, con un electrodo de trabajo giratorio a 25°C. Uno de los electrolitos en base cloruro poseía 0,054 M de ion férrico y el otro 0,047 M de ion cúprico.

En lo referente a los resultados de la pirita, Nicol et al., 2016, determinaron que el valor del potencial mixto después de 10 minutos fue 0,87 V vs EHE para el ion férrico y 0,74 V vs EHE para el ion cúprico. Por otro lado, a partir de los barridos catódicos estos investigadores concluyeron que la tasa de reducción de ion férrico fue más lenta que la del ion cúprico, por lo que el ion cúprico es un agente más eficaz para la lixiviación oxidativa en medio cloruro. En comparación con otros sulfuros la tasa de reducción del ion férrico e ion cúprico fueron mayores en la superficie de pirita.

3.5. Justificación del proyecto.

A partir de los antecedentes bibliográficos anteriores se ha podido notar que en los últimos años la industria minera ha tenido mayor interés en el uso del medio cloruro para la lixiviación de minerales debido a los beneficios que ofrece. Varios investigadores han realizado estudios en este medio obteniendo buenos resultados, sin embargo, la mayoría de los estudios han sido realizados y aplicados en la lixiviación de sulfuros de cobre primarios y secundarios y en la lixiviación de minerales auríferos refractarios, donde la refractariedad se encontraba asociada a una matriz pirítica.

Dentro de estos estudios de lixiviación se ha mencionado en cierta medida el comportamiento que tuvo la pirita frente a un medio cloruro con ion cúprico, pero la información disponible es poco concreta y no hacen referencia a una expresión matemática que describa la cinética que sigue esta reacción de disolución. Algunos estudios electroquímicos de disolución anódica han contribuido en la temática, sin embargo, no existe información a altas concentraciones de cloruro como se realiza en esta investigación.

En lo que respecta a la oxidación del ion cuproso, varios estudios han postulado que este ion se oxida con facilidad en un medio cloruro con oxígeno, sin embargo, estos autores no han determinado una expresión matemática para la velocidad de la reacción de oxidación del ion cuproso en este medio, como se piensa contribuir con este estudio.

Bajo este contexto se busca generar un mayor conocimiento sobre la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico, específicamente en la influencia que tiene la temperatura y la concentración del agente oxidante (ion cúprico) en el proceso. Así como, aportar con la medición y caracterización de la cinética de oxidación in situ del ion cuproso generado al lixiviar el mineral. La disolución de la pirita tiene gran interés ambiental y económico por lo que los resultados de esta investigación permitirán entender de mejor manera el mecanismo de lixiviación oxidativa que tiene la pirita en medio cloruro con ion cúprico.

Finalmente la presente investigación podrá aplicarse en diferentes escenarios, por ejemplo en un concentrado de sulfuros de cobre donde existe pirita y se desea evitar su disolución, a partir de esta

investigación se podrá establecer las condiciones que requiera el sistema para que la velocidad de disolución de la pirita sea mínima. Por otro lado en el caso de concentrados auríferos refractarios donde se desea disolver la pirita para liberar el oro ocluido, partiendo de esta investigación se podrá establecer las condiciones oxidantes que requiere el sistema para llegar a disolverla a una velocidad apropiada.

3.6. Objetivos.

3.6.1. Objetivo General.

- Estudiar la disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico mediante técnicas cinéticas y electroquímicas.

3.6.2. Objetivos específicos.

- Determinar el efecto de la temperatura y concentración de ion cúprico en la disolución de pirita en medio cloruro.
- Establecer el mecanismo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico.
- Determinar la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.
- Determinar la cinética de oxidación del ion cuproso.
- Determinar parámetros cinéticos electroquímicos de la disolución de pirita en medio cloruro.

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

4.1. Pretratamiento del mineral particulado.

La muestra de pirita se redujo de tamaño con la ayuda de un mortero de porcelana y un mortero eléctrico marca Retsch modelo RM200. Para acotar el tamaño de las partículas a utilizar en el proceso de lixiviación, la muestra conminuida se caracterizó manualmente por tamaño entre los tamices Tyler #200 y #400, con una abertura de malla de $75\mu\text{m}$ y $38\mu\text{m}$ respectivamente. Las partículas que se encontraron sobre la malla #200 retornaron al mortero para una nueva reducción y las partículas bajo la malla #400 se desecharon. A continuación la muestra acotada se sometió a una limpieza minuciosa para extraer partículas finas y eliminar posibles óxidos existentes en la superficie, como el realizado por Parthasarathy et al., 2014.

4.2. Caracterización del mineral particulado.

Para determinar el nivel de pureza, la muestra de pirita entre $75\mu\text{m}$ y $38\mu\text{m}$ se caracterizó mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor marca Bruker modelo D8 Advance. Por otro lado, para corroborar la limpieza de la superficie de las partículas se realizó análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio marca JEOL modelo JSM – IT300LV y además se determinó la composición elemental de la superficie mediante el espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X (EDX), con el detector EDX AZTec Oxford que poseía el microscopio.

4.3. Descripción del sistema de lixiviación de pirita con ion cúprico y oxidación de ion cuproso.

El sistema de lixiviación de pirita y de oxidación de ion cuproso en medio cloruro utilizado se muestra en la Figura 4.1. Este sistema estaba compuesto de un calefactor para la regulación de temperatura marca HAAKE modelo D1 (1), un reactor de vidrio con chaqueta (2), un burbujeador de vidrio (3), un agitador de vidrio de 1 hélice y 3 aspas (4), una termocupla (5), una tapa de teflón con varias perforaciones (6), un motor marca Cole Parmer modelo 60626 (7), un medidor de temperatura marca CHY modelo 502 (8), una bomba de aire marca SEBO modelo SB – 248A (9) y un regulador de revoluciones marca Cole Parmer modelo 4555 – 30 (10).

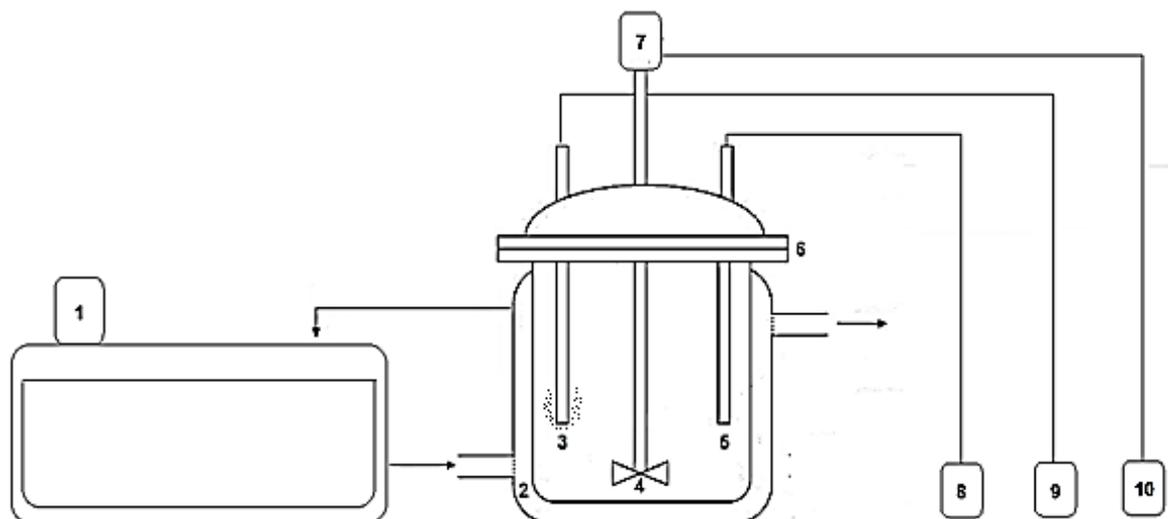


Figura 4.1. Esquema del sistema de lixiviación de pirita y oxidación de ion cuproso utilizado.

La solución lixivante junto con las partículas de pirita se vertieron en el reactor con chaqueta. Para mantener la temperatura constante se utilizó el sistema de calefacción (calefactor / mangueras / termocupla / medidor de temperatura). Para tener una pulpa homogénea al interior del reactor, esta se mezcló mediante el sistema de agitación (agitador de vidrio / motor / medidor de revoluciones) y para mantener un buen nivel de oxígeno en la pulpa se inyectó aire mediante el sistema de aireación (burbujeador / bomba de aire). En la oxidación de ion cuproso se utilizó el mismo sistema, sin embargo, el reactor solo contenía la solución a oxidar.

4.4. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico.

Para determinar el efecto de la concentración de ion cúprico en la lixiviación de pirita en medio cloruro, se llevó a cabo la lixiviación con una solución clorurada base, compuesta de 4 M NaCl y 0,1 M HCl, mientras que las concentraciones del agente lixivante, Cu^{2+} , fueron 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M a una temperatura de 65°C y en un volumen efectivo de 1 L. El ion cúprico del sistema de lixiviación se agregó como cloruro cúprico dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Así mismo para determinar el efecto de la temperatura en la lixiviación de pirita en medio cloruro, la lixiviación se llevó a cabo con una solución lixivante compuesta de 4 M NaCl; 0,1 M HCl y 0,05 M Cu^{2+} , en un volumen efectivo de 1 L, mientras que las temperaturas que se utilizaron fueron 50°C, 65°C y 80°C. Todas las soluciones fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica para verificar su concentración de cobre.

En todos los ensayos la cantidad de mineral a lixiviar fue 10 g/L pirita entre 75 μm y 38 μm . Parámetros operacionales como la aireación y la agitación permanecieron constantes en 3,5 L/min y 200 rpm respectivamente. El tiempo de lixiviación fue de 250 horas. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada y todos los reactivos utilizados en la lixiviación fueron grado analítico (marca Merck).

Durante el proceso de lixiviación se tomaron alícuotas de la solución lixivante, para análisis químico de hierro y para medición de potencial. Así mismo continuamente se controló el pH del medio y la temperatura. Culminado el proceso de lixiviación, la pulpa se filtró al vacío. La torta obtenida se secó en una estufa a 30°C por 72 horas, se disgregó con la ayuda de un rodillo, se homogenizó y se almacenó para su posterior análisis SEM. Por otro lado la solución filtrada, se almacenó para su posterior análisis químico de hierro y sulfatos.

4.5. Ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro.

Para determinar el efecto de la concentración de ion cuproso en su oxidación en medio cloruro, la oxidación se llevó a cabo con una solución clorurada base, compuesta de 4 M NaCl y 0,1 M HCl, mientras que las concentraciones de ion cuproso que se utilizó fueron 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M a una temperatura de 65°C y en un volumen efectivo de 1 L. El ion cuproso del sistema de oxidación se lo colocó como cloruro cuproso (CuCl).

Así mismo para determinar el efecto de la temperatura en la oxidación de ion cuproso en medio cloruro, la oxidación se llevó a cabo con una solución compuesta de 4 M NaCl; 0,1 M HCl y 0,05 M Cu^+ , en un volumen efectivo de 1 L, mientras que las temperaturas que se utilizaron fueron 50°C, 65°C y 80°C.

En todos los ensayos parámetros operacionales como la aireación y la agitación permanecieron constantes en 3,5 L/min y 200 rpm respectivamente. El tiempo de oxidación fue de 40 horas. Durante el proceso de oxidación se tomaron alícuotas de la solución para medición de potencial. Así mismo paulatinamente se controló el pH del medio y la temperatura. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada y todos los reactivos utilizados en la oxidación del ion cuproso fueron grado analítico (marca Merck).

4.6. Descripción del sistema utilizado en la cronoamperometría de pirita en medio cloruro.

El sistema electroquímico utilizado para los ensayos potencioestáticos de cronoamperometría se muestra en la Figura 4.2. Este sistema estaba conformado por un potencioestado/galvanostato marca EGYG modelo 363 (1) y una celda de vidrio con chaqueta (2) con dos compartimientos, anódico y catódico.

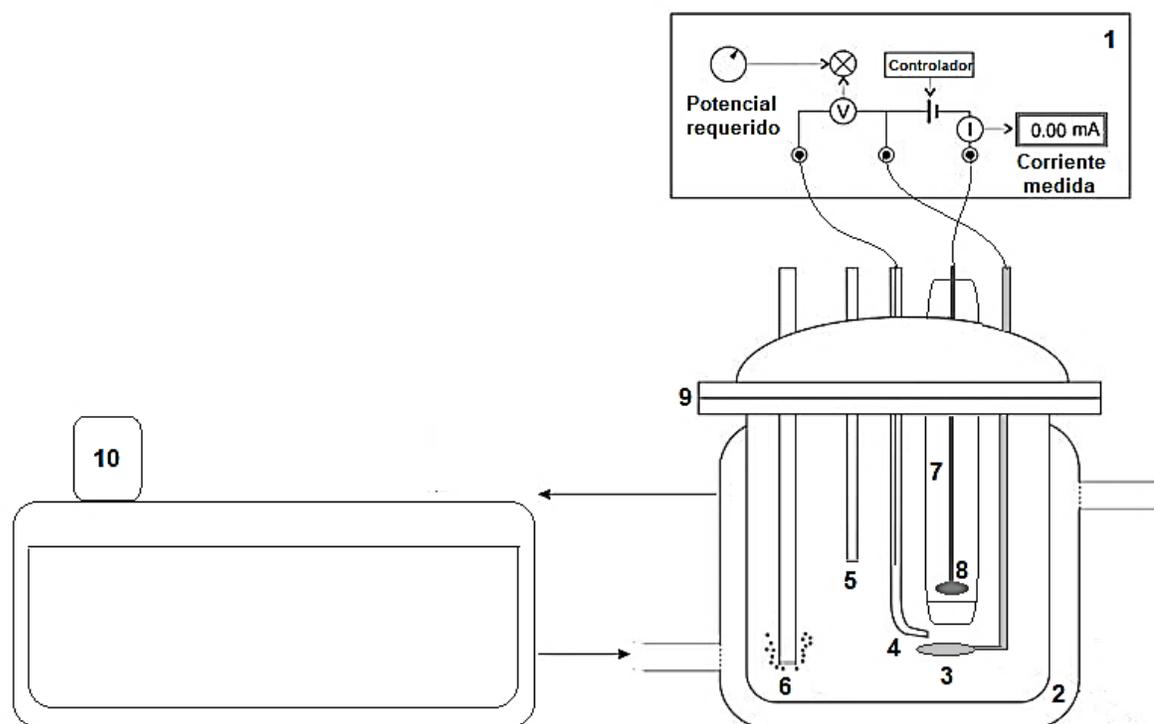


Figura 4.2. Esquema del sistema utilizado en la cronoamperometría de pirita en medio cloruro.

El comportamiento anódico correspondía al compartimiento principal donde se ubicó el electrodo de trabajo (3), que consistía en una placa circular de platino de 3 cm de diámetro y 0,1 cm de espesor donde se sobreponían las partículas de pirita de manera estable gracias a una cinta conductora de carbón de doble faz, el electrodo de referencia de Ag/AgCl el cual se encontraba sumergido en una solución 3 M KCl dentro de un capilar Luggin (4) y los accesorios como termocupla (5) y burbujeador de vidrio para nitrógeno (6).

El comportamiento catódico (7) elaborado de teflón, se ubicó al interior de la celda, poseía una membrana aniónica que separaba el anolito del catolito, en este compartimiento se introducía el contra – electrodo (8) que fue de oro. La celda electroquímica poseía una tapa de teflón (9) para disponer de forma adecuada cada uno de los electrodos, accesorios y el compartimiento catódico. Por otro lado, para mantener estable la temperatura la celda se conectó a un calefactor marca HAAKE modelo D1 (10).

4.7. Ensayos de cronoamperometría de pirita particulada de pirita en medio cloruro.

Los ensayos de cronoamperometría se realizaron en el sistema de la Figura 4.2. Para ello se colocó 100 mL de solución clorurada base (4 M NaCl + 0,1 M HCl) como anolito en la celda electroquímica. Se adecuó el electrodo de trabajo, colocándole sobre toda la superficie de la placa circular la cinta conductora de carbón de doble faz (3 MTM D/S Tape 9713 – EMS) y sobre esta se colocaron las partículas de pirita que previamente fueron pesadas. Para cada prueba se colocó nuevo gel y solución 3 M KCl en el capilar de Luggin que contenía el electrodo de referencia de Ag/AgCl. En el compartimiento catódico se colocó 40 mL de solución clorurada base (4 M NaCl + 0,1 M HCl) como catolito y se introdujo el contra – electrodo de oro. Todas las soluciones fueron preparadas con agua destilada y todos los reactivos utilizados en la disolución electroquímica de la pirita fueron grado analítico (marca Merck).

A continuación se situaron de forma adecuada el electrodo de trabajo, el compartimiento catódico que contenía el contra – electrodo, el electrodo de referencia, el burbujeador de nitrógeno y la termocupla. Se selló el sistema y se dio paso al ingreso de nitrógeno con una pureza de 99,998% durante 15 minutos en el anolito. Simultáneamente el sistema se fue calentando a la temperatura requerida de 65°C.

Una vez que el sistema se encontraba libre de oxígeno y en la temperatura adecuada se dio inicio a la cronoamperometría donde se midió la corriente que fluía a través del electrodo de trabajo en función del tiempo a partir de un potencial constante aplicado. Los potenciales aplicados fueron: 0,60 V vs Ag/AgCl y 0,54 V vs Ag/AgCl durante 24 horas.

Culminado el proceso se tomó una muestra del anolito y se analizó químicamente por espectrofotometría de absorción atómica para determinar la cantidad de hierro presente. A partir de la masa de hierro disuelta y con la carga total cuantificada en la cronoamperometría se pudo determinar el número de electrones transferidos en la disolución anódica de pirita en medio cloruro.

4.8. Elaboración del electrodo masivo de pirita y pretratamiento.

Para elaborar el electrodo masivo de pirita, inicialmente se cortó una sección del sulfuro con un cortador de disco de diamante. A continuación esta pieza de pirita se montó en un cilindro de bronce, se unió con pintura de plata, se introdujo en un molde y se agregó resina epóxica "Epoxicure" para formar el electrodo. Una vez que se secó por completo y la resina se tornó dura, la superficie del electrodo se pulió manualmente con papel lija número 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y en la pulidora marca AROTEC modelo APL – 4, con alúmina de 1 y 0,05 μm . La alúmina residual en la superficie del electrodo se eliminó en un baño ultrasónico marca Cole – Parner modelo 8851 durante 5 minutos. Finalmente se analizó por microscopía la superficie del electrodo para determinar si existían impurezas o inclusiones en un microscopio de contraste de fases marca Nixon modelo Labophot 520199. El área superficial del electrodo de pirita fue de 0,460 cm^2 .

Antes de iniciar cada experimento de polarización anódica y/o catódica, el electrodo de trabajo de pirita recibió un pretratamiento para eliminar impurezas que pudieron haberse formado en el ciclo anterior de polarización. El pretratamiento consistió en lijar manualmente la superficie del electrodo con papel lija #2500 y agua durante 5 minutos, a continuación se pulió el electrodo en la pulidora marca AROTEC modelo APL – 4, con alúmina de 1 y 0,05 μm , cada una durante 5 minutos, se sumergió el electrodo en un baño ultrasónico marca Cole – Parner modelo 8851 durante 5 minutos y finalmente se secó.

4.9. Descripción del sistema utilizado en ensayos de polarización de pirita en medio cloruro.

El sistema electroquímico utilizado para los ensayos de polarización potenciodinámica se muestra en la Figura 4.3. Este sistema estaba conformado por una celda de vidrio de tres electrodos y un potenciostato de marca BAS modelo 100 B/W (1). La celda electroquímica (2) poseía una tapa de teflón (3) para disponer de forma adecuada cada uno de los electrodos y accesorios. El electrodo de trabajo utilizado fue un electrodo de pirita (4), el contra electrodo utilizado fue una lámina de platino (5) y el electrodo de referencia utilizado fue de Ag/AgCl sumergido en una solución 3 M KCl dentro de un capilar Luggin (6). Los accesorios utilizados fueron una termocupla (7) y un burbujeador de vidrio para nitrógeno (8). Por otro lado, para mantener estable la temperatura la celda se conectó a un calefactor marca HAAKE modelo D1 (9).

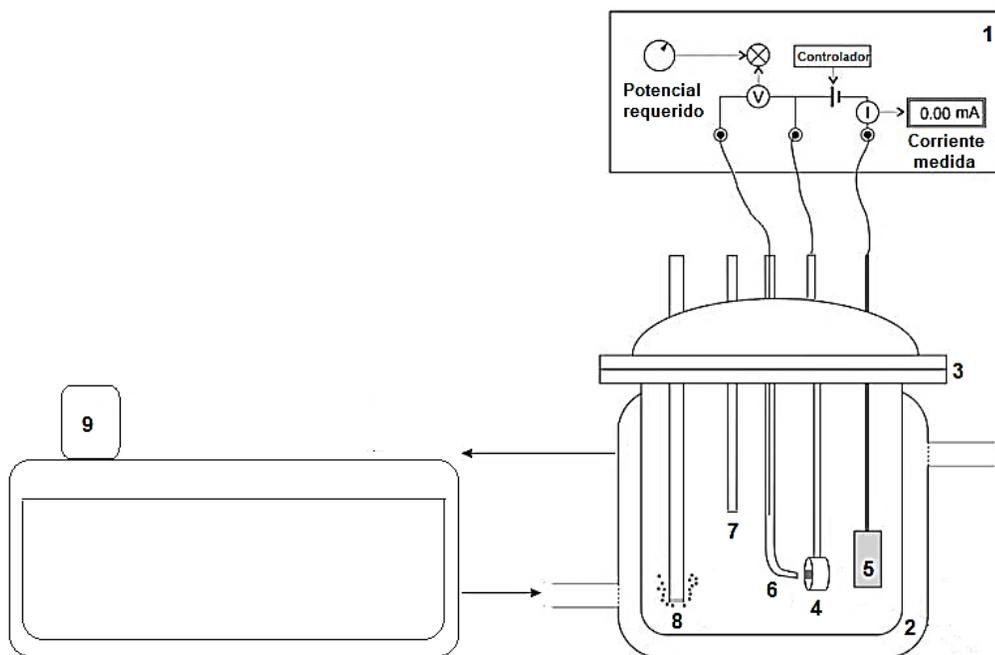


Figura 4.3. Esquema del sistema electroquímico de polarización de pirita utilizado.

4.10. Ensayos de polarización anódica de pirita en medio cloruro.

El electrodo de pirita recibió un tratamiento de pasivación previo a cada polarización anódica. Para determinar el efecto de la concentración de ion cúprico en la polarización anódica de la pirita en medio cloruro, el electrodo de pirita se sumergió en la solución compuesta de 4M NaCl; 0,1M HCl a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M; 0,25 M y 0,50 M) y una temperatura de 65°C, durante 1 minuto. Por otro lado para determinar el efecto de la temperatura en la polarización anódica de la pirita en medio cloruro, el electrodo de pirita se sumergió en una solución compuesta de 4M NaCl y 0,1M HCl y 0,05 M Cu^{2+} a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C), durante 1 minuto. Posterior a la pasivación, el electrodo se lavó con agua destilada y se secó.

La polarización anódica de la pirita se llevó a cabo en el sistema de la Figura 4.3. En la celda electroquímica se colocó 60 mL de solución base (4 M NaCl + 0,1 M HCl), a continuación se situaron de forma adecuada el electrodo de trabajo, el contra – electrodo, el electrodo de referencia, el burbujeador de nitrógeno y la termocupla. Se selló el sistema para dar paso al ingreso de

nitrógeno con una pureza de 99,998% durante 15 minutos con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en la solución.

Simultáneamente el sistema se fue calentando a la temperatura requerida. Cuando se estaba evaluando el efecto de la concentración de ion cúprico en la polarización anódica de la pirita, la temperatura que se utilizó fue de 65°C, mientras que cuando se estaba evaluando el efecto de la temperatura en la polarización anódica de la pirita las temperaturas que se utilizaron fueron 50°C, 65°C y 80°C.

Se midió el potencial de reposo y posteriormente se inició el barrido anódico a partir del potencial de reposo obtenido en cada condición hasta 1,20 V vs Ag/AgCl. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV/s, una sensibilidad de 10 mA/V y con una dirección positiva de barrido.

4.11. Ensayos de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

La reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita se llevó a cabo en el sistema de la Figura 4.3. Para evaluar el efecto de la concentración de ion cúprico en la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita, se colocó en la celda electroquímica 60 mL de solución compuesta de 4 M NaCl y 0,1 M HCl a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M; 0,25 M y 0,50 M) y a una temperatura de 65°C. Por otro lado para evaluar el efecto de la temperatura en la polarización catódica de la pirita, se colocó en la celda electroquímica 60 mL de solución compuesta de 4 M NaCl; 0,1 M HCl y 0,05 M Cu^{2+} a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C). Todas las soluciones fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica para verificar su concentración de cobre.

A continuación se situaron de forma adecuada el electrodo de trabajo, el contra – electrodo, el electrodo de referencia, el burbujeador de nitrógeno y la termocupla. Se selló el sistema y se dio paso al ingreso de nitrógeno con una pureza de 99,998% durante 15 minutos. Simultáneamente el sistema se fue calentando a la temperatura requerida.

Una vez que el sistema se encontraba libre de oxígeno y en la temperatura adecuada se sumergió el electrodo de trabajo en el electrolito durante 1 minuto y se determinó el potencial mixto. Luego, en la misma solución, se inició el barrido con sentido negativo partiendo desde 1,20 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo del electrodo de pirita determinado con anterioridad. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV/s y una sensibilidad de 10 mA/V.

Finalmente la curva neta de polarización catódica del ion cúprico sobre el sulfuro, se determinó a partir de la diferencia entre la corriente de la polarización en la solución con ion cúprico (4 M NaCl + 0,1 M HCl + 0,05 M o 0,25 M o 0,50 M Cu^{2+}) y la corriente de la polarización en la solución ácida sin ion cúprico (4 M NaCl + 0,1 M HCl).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS

5.1. Caracterización del mineral y de las soluciones utilizadas.

5.1.1. Muestra particulada de pirita.

A partir del análisis por Difracción de Rayos X se determinó que la composición mineralógica de la muestra particulada entre $38\mu\text{m} - 75\mu\text{m}$ era del 99,9% pirita. En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de las partículas de pirita analizadas. Adicionalmente se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido las partículas de pirita. En la Figura 5.2 se muestra una de estas partículas.

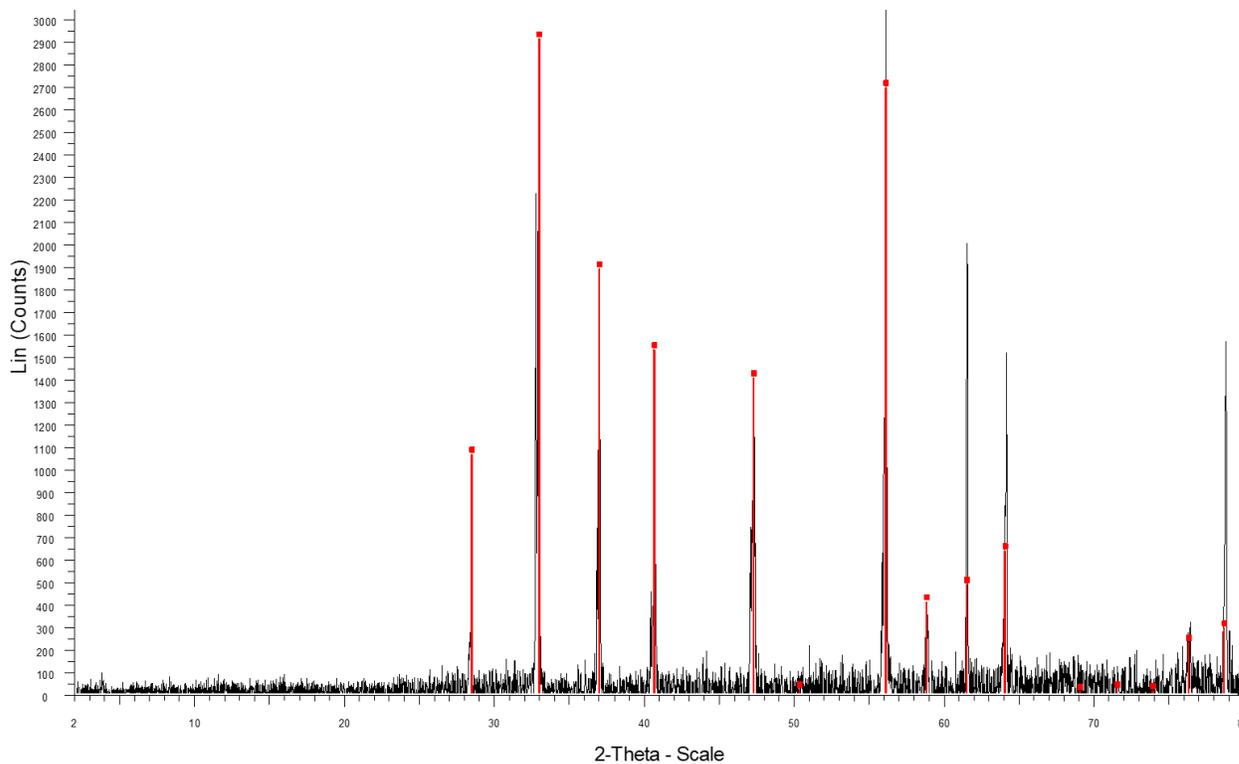


Figura 5.1. Difractograma de las partículas de pirita

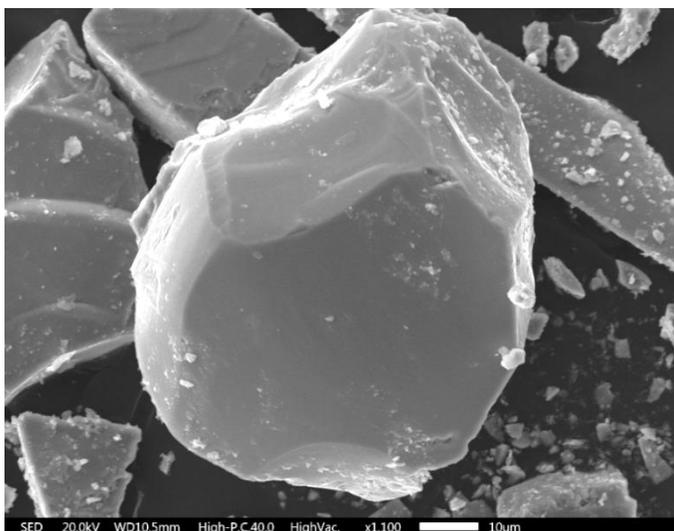


Figura 5.2. Análisis SEM de partícula de pirita (muestra inicial).

Por otro lado, en el Anexo A (Figura A.1), se muestra el EDX de la superficie de una partícula inicial de pirita con su mapeo elemental. El EDX reveló que la muestra estaba compuesta únicamente de azufre (56,2%) y hierro (43,8%). La razón molar Fe/S de la muestra inicial de pirita fue 0,447. Finalmente, a partir de los resultados de los análisis anteriores, se pudo establecer que el pretratamiento de limpieza que recibieron las partículas de pirita fue adecuado y se pudo eliminar óxidos, impurezas y partículas finas de su superficie.

5.1.2. Muestra en cubo de pirita (electrodo masivo).

El electrodo masivo de pirita (FeS_2) fue analizado por microscópica óptica. Con este análisis se pudo constatar que la muestra tenía alta pureza (Figura 5.3). Cabe mencionar que las manchas y rayas observadas en la micrografía de la Figura 5.3 son marcas de pulido.



Figura 5.3. Superficie del electrodo de pirita (1cm=50 μm).

5.1.3. Análisis de las soluciones.

Se analizó el cobre total de las soluciones utilizadas en las pruebas de lixiviación y en las pruebas electroquímicas mediante espectroscopia de absorción atómica. Los resultados se muestran en la Tabla 5.1 y Tabla 5.2, respectivamente.

Tabla 5.1. Concentración de cobre (mol/L) de los diferentes medios cloruros utilizados en las pruebas de lixiviación.

Solución	[Cu ²⁺] valor nominal (mol/L)	[Cu ²⁺] valor medido por EAA (mol/L)
1	0,05	0,054
2	0,25	0,252
3	0,50	0,512

Tabla 5.2. Concentración de cobre (mol/L) de los diferentes medios cloruros utilizados en las pruebas electroquímicas.

Electrolito	[Cu ²⁺] valor nominal (mol/L)	[Cu ²⁺] valor medido por EAA (mol/L)
1	0,05	0,053
2	0,25	0,257
3	0,50	0,509

5.2. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.

5.2.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.

Se estudió el efecto de la concentración del agente oxidante, el ion cúprico, sobre la lixiviación de pirita particulada en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 65°C. Las concentraciones de ion cúprico utilizadas fueron: 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M.

En la Figura 5.4 se muestra la recuperación de hierro obtenida en el tiempo de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico. La tendencia de cada curva de recuperación vs tiempo fue ascendente, sin embargo, a mayores concentraciones de agente oxidante se alcanzó recuperaciones de hierro más altas al final del proceso de disolución. En la Tabla 5.3 se muestran las recuperaciones de hierro obtenidas.

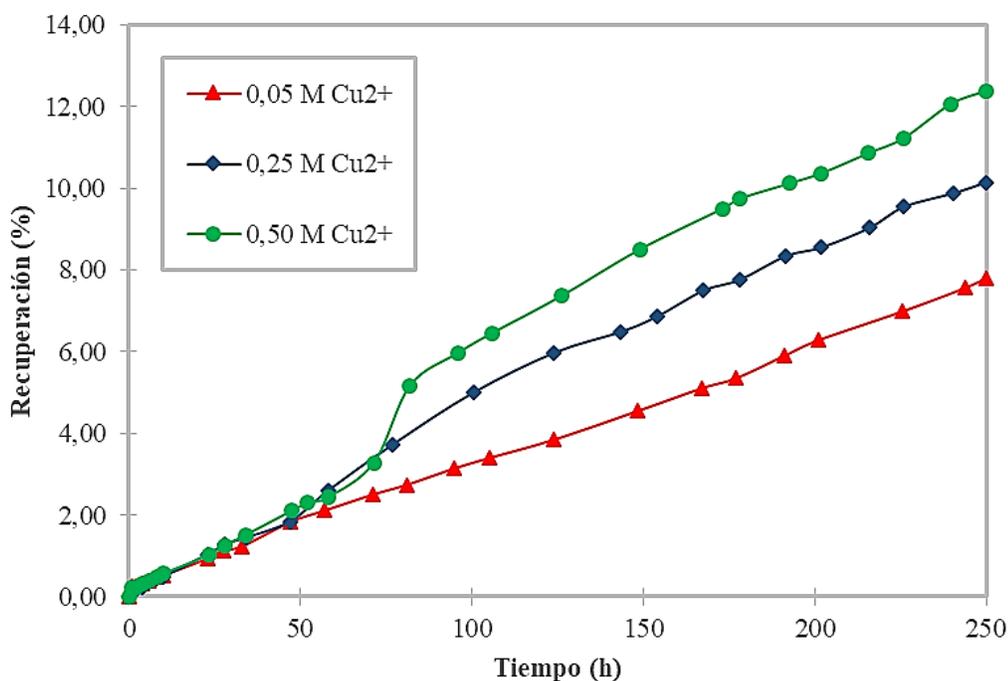


Figura 5.4. Recuperación de hierro (%) en el tiempo (h) de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

Adicionalmente, la Tabla 5.3 brinda información sobre la concentración de sulfatos final y la razón molar Fe / SO₄⁻². Al igual que el hierro, los sulfatos en solución aumentaron a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en el sistema, mientras que la razón molar Fe / SO₄⁻² fue descendiendo.

Tabla 5.3. Datos hierro y sulfato de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu ²⁺] (mol/L)	T (°C)	Recuperación Fe final (%)	SO ₄ ⁻² final (mol /L)	Razón molar Fe / SO ₄ ⁻²
0,05	65	7,75	0,007	0,926
0,25	65	10,16	0,011	0,779
0,50	65	12,07	0,015	0,667

Por otro lado, en la Figura 5.5 se muestran los resultados del monitoreo del potencial (Eh) en el tiempo de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico. Como se esperaba según la Ecuación de Nernst, el aumento de la concentración de ion cúprico se vio reflejado en potenciales más elevados en la solución lixivante.

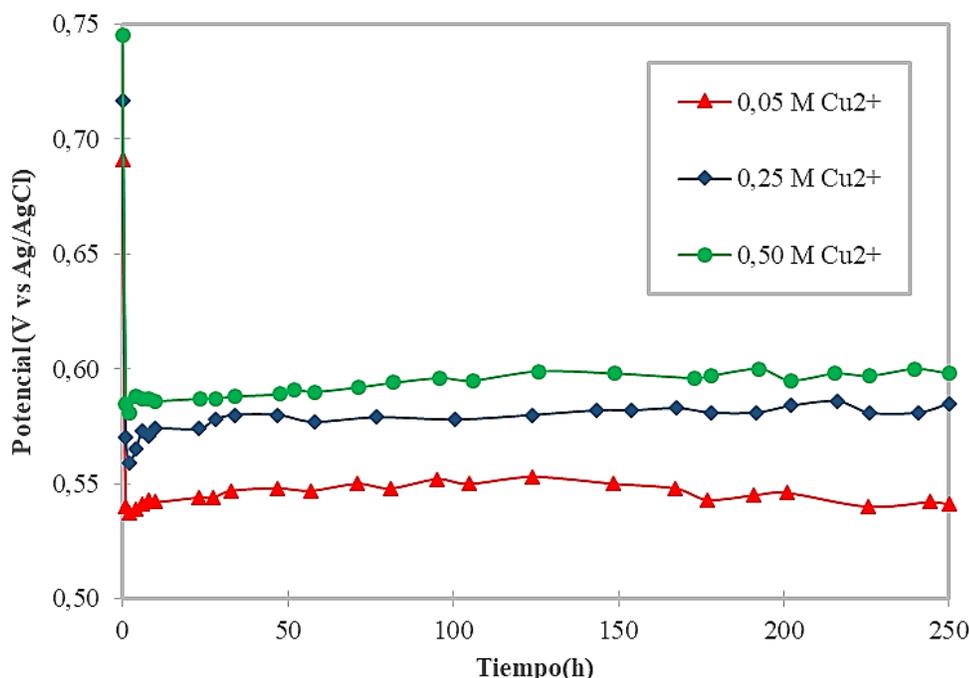


Figura 5.5. Potencial medido (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺ y 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

En la Figura 5.5 se observa que existieron tres comportamientos diferentes en la curva potencial vs tiempo. En la primera etapa (0 – 2 h) el potencial tuvo un decremento pronunciado, donde alcanzó sus valores más bajos. En la segunda etapa (2 – 24 h) el potencial aumentó ligeramente, mientras que en la tercera etapa (24 – 250 h) el potencial llegó a estabilizarse y mantenerse relativamente constante en lo que restaba del proceso. Los valores de cada potencial mencionado se detallan en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Datos del potencial de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu ²⁺] (mol/L)	T (°C)	Potencial de partida (V vs Ag/AgCl)	Potencial más bajo (V vs Ag/AgCl)	Potencial estable (V vs Ag/AgCl)
0,05	65	0,691	0,537	0,550
0,25	65	0,717	0,559	0,580
0,50	65	0,745	0,581	0,600

Las partículas de pirita resultantes del proceso de lixiviación en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados de los análisis SEM se muestran en la Figura 5.6 (a), 5.6 (b) y 5.6 (c). En estas figuras se puede observar que las partículas lixivadas tuvieron una superficie más lisa respecto a la muestra inicial (Figura 5.2). Además se puede observar que la disolución del mineral fue de manera localizada ya que se formaron pequeños orificios y grietas en las partículas.

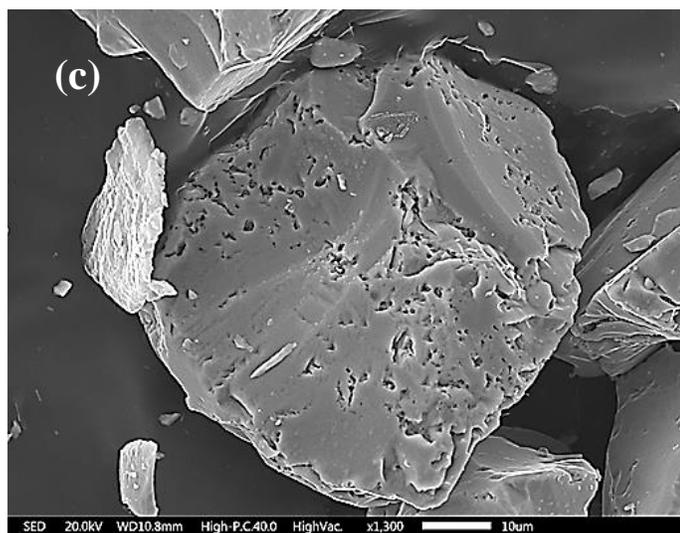
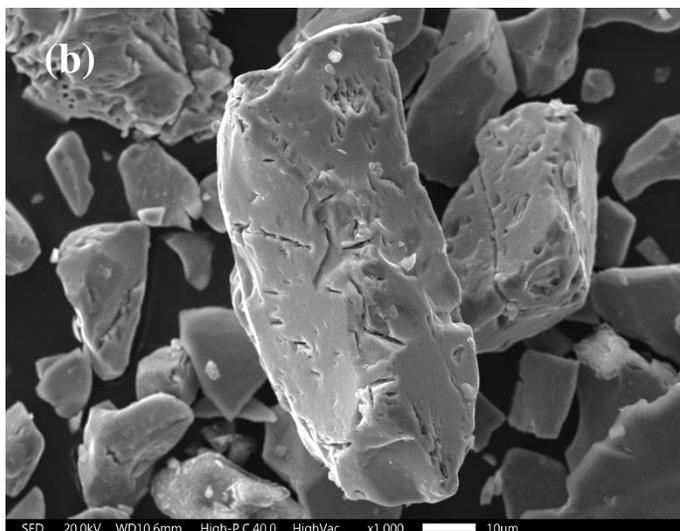
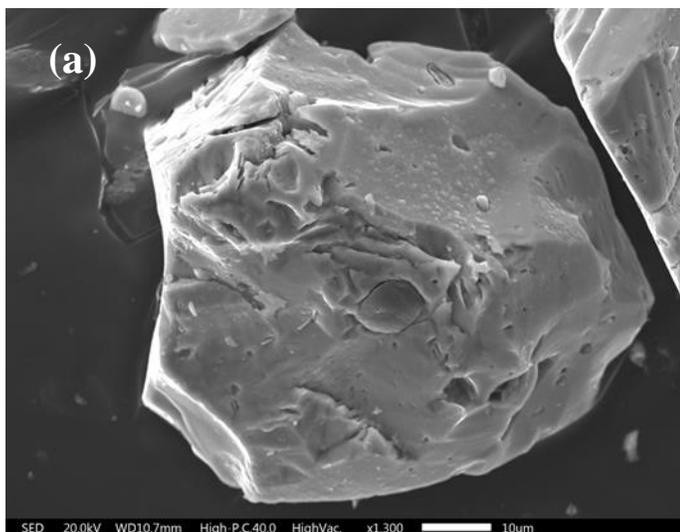


Figura 5.6. Análisis SEM de las partículas de pirita lixiviadas a $0,05 \text{ M Cu}^{2+}$ (a); $0,25 \text{ M Cu}^{2+}$ (b) y $0,50 \text{ M Cu}^{2+}$ (c) a 65°C .

Realizando una comparación entre la Figura 5.6 (a), 5.6 (b) y 5.6 (c), se puede observar que los orificios y grietas formados en las partículas fueron aumentando en cantidad y profundidad a medida que se aumentó la concentración de ion cúprico en el proceso de lixiviación. En la Tabla 5.5 se muestra la composición elemental de cada partícula lixiviada según el análisis EDX. Los EDX y el mapeo elemental de estas partículas se encuentran adjuntas en el Anexo A.

Tabla 5.5. Composición elemental y razón molar Fe/S de las partículas de pirita lixiviadas en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu ²⁺] (mol/L)	T (°C)	Fe (%)	S (%)	Cu (%)	Cl (%)	Razón molar Fe/S
0,05	65	41,7	58,0	0,4	0,0	0,412
0,25	65	41,8	57,1	0,9	0,2	0,419
0,50	65	42,3	57,0	0,7	0,0	0,425

En la Tabla 5.5 también detalla la razón molar Fe/S. En todos los casos de lixiviación la razón molar Fe/S fue inferior a la razón molar Fe/S de la muestra inicial (0,447) debido a la disolución del mineral. Sin embargo, a medida que aumento la concentración de ion cúprico en el sistema la razón molar Fe/S fue aumentando.

5.2.2. Efecto de la temperatura.

Se estudió el efecto de la temperatura sobre la lixiviación de pirita particulada en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) que contenía 0,05 M de ion cúprico. Las temperaturas evaluadas fueron: 50 °C, 65°C y 80°C.

En la Figura 5.7 se muestran las curvas de recuperación de hierro en el tiempo a diferentes temperaturas. La tendencia de cada curva de recuperación vs tiempo fue ascendente, sin embargo, a mayor temperatura la recuperación de hierro fue más elevada al final del proceso de lixiviación.

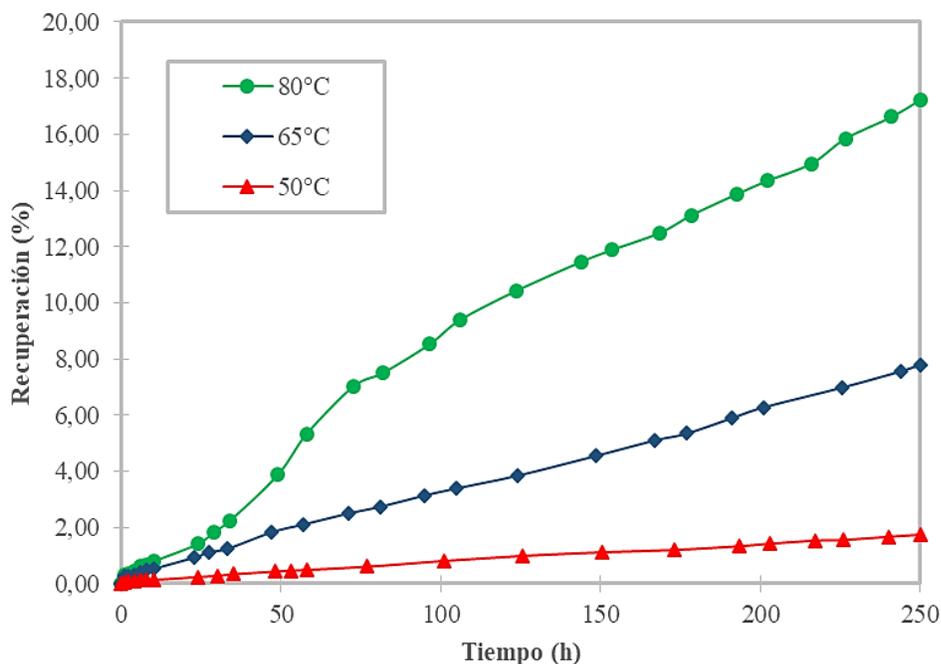


Figura 5.7. Recuperación de hierro (%) en el tiempo (h) de la disolución de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu²⁺.

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de la recuperación de hierro, la concentración de sulfato y la razón molar $\text{Fe} / \text{SO}_4^{-2}$ a cada temperatura evaluada en el proceso de lixiviación. Según la Tabla 5.6, el hierro y el sulfato en solución fueron incrementando con la temperatura, mientras que la razón molar $\text{Fe} / \text{SO}_4^{-2}$ fue decreciendo.

Tabla 5.6. Datos hierro y sulfato de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Recuperación Fe final (%)	SO ₄ ⁻² final (mol /L)	Razón molar Fe / SO ₄ ⁻²
50	0,05	1,75	0,001	0,978
65	0,05	7,75	0,007	0,926
80	0,05	17.46	0,021	0,699

Así mismo, se midió el potencial (Eh) en el tiempo bajo estas condiciones de lixiviación. En la Figura 5.8 se muestra la tendencia que tuvo el potencial en cada temperatura evaluada. Como se esperaba a partir de la Ecuación de Nernst, el aumento de la temperatura en el sistema dio como resultado potenciales más elevados en la solución lixiviante a lo largo de toda la experiencia.

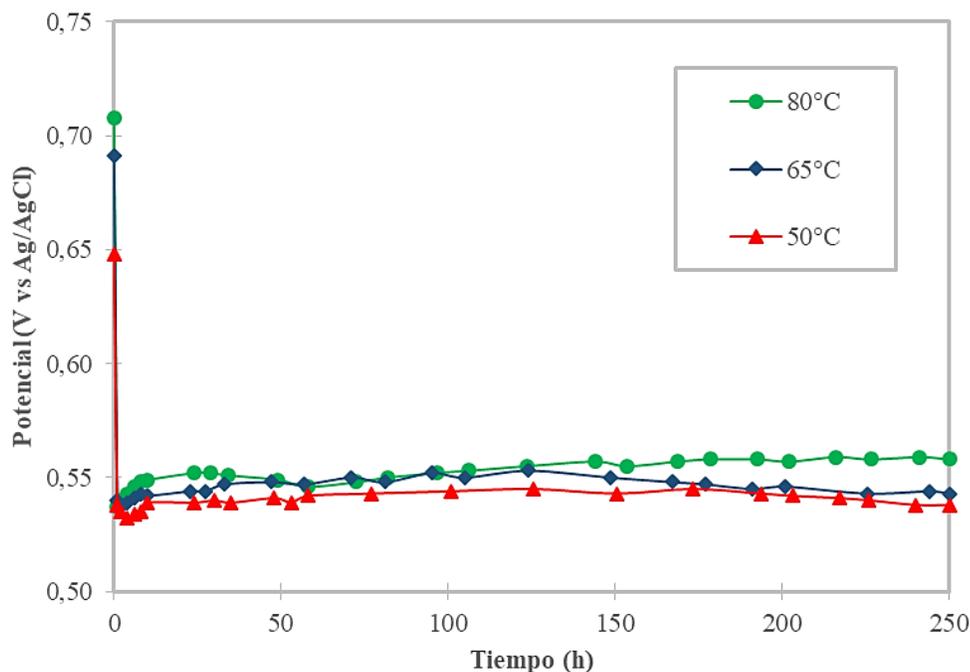


Figura 5.8. Potencial medido (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu²⁺.

El comportamiento del potencial en el proceso de lixiviación estuvo compuesto de tres etapas, según la Figura 5.8. En la primera etapa (0 – 2 h) el potencial disminuyó drásticamente, alcanzando los valores más bajos. En la segunda etapa (2 – 24 h) el potencial incrementó levemente, mientras que en la tercera etapa (24 – 250 h) el potencial llegó a estabilizarse y se mantuvo relativamente constante. Los valores de cada potencial mencionado se detallan en la Tabla 5.7.

En este caso que se evaluó la temperatura, no existió una gran diferencia entre los potenciales que llegaron a estabilizarse en cada experimento, en comparación a los potenciales que llegaron a estabilizarse cuando se evaluó la concentración de ion cúprico (Figura 5.5), sin embargo, a 80°C el potencial siempre fue superior, seguido de experimento a 65°C y 50°C.

Tabla 5.7. Datos del potencial de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Potencial de partida (V vs Ag/AgCl)	Potencial más bajo (V vs Ag/AgCl)	Potencial Estable (V vs Ag/AgCl)
50	0,05	0,648	0,532	0,540
65	0,05	0,691	0,537	0,550
80	0,05	0,708	0,539	0,560

Por otro lado, culminado cada proceso de lixiviación en medio cloruro a diferentes temperaturas, las partículas de pirita resultantes fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados de los análisis SEM se muestran en la Figura 5.9 (a), 5.9 (b) y 5.9 (c). En estas figuras se observa que se formaron pequeños orificios y grietas en las partículas lixiviadas. Además se puede distinguir que los orificios y grietas fueron aumentando en cantidad y profundidad a medida que se incrementó la temperatura en la lixiviación del mineral.

En la Tabla 5.8 se muestra la composición elemental de las partículas lixiviadas a cada temperatura según el análisis EDX. Los EDX y el mapeo elemental de estas partículas se encuentran adjuntas en el Anexo A. La Tabla 5.8 también incluye la razón molar Fe/S a cada temperatura. En todos los casos de lixiviación la razón molar Fe/S fue inferior a la razón molar Fe/S de la muestra inicial (0,447) debido a la disolución del mineral. Sin embargo, a medida que aumento la temperatura en el sistema la razón molar Fe/S fue aumentando.

Tabla 5.8. Composición elemental y razón molar Fe/S de las partículas de pirita lixiviadas en medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Fe (%)	S (%)	Cu (%)	Cl (%)	Razón molar Fe/S
50	0,05	41,2	58,4	0,4	0,0	0,404
65	0,05	41,7	58,0	0,4	0,0	0,412
80	0,05	42,6	57,0	0,3	0,1	0,428

5.3. Modelos cinéticos de lixiviación.

5.3.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.

Las tres variantes de control del modelo cinético de lixiviación, núcleo sin reaccionar (control por reacción química, control por difusión y control mixto), fueron aplicadas a los experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M; 0,25 M y 0,50 M). Para ello se utilizaron los datos de recuperación en el tiempo de la Figura 5.4 y se los graficaron acorde a este modelo, como se detalla en el Anexo B.

En la Figura 5.10 (a), 5.10 (b) y 5.10 (c) se muestran los resultados de la aplicación del modelo cinético del núcleo sin reaccionar que mejor se ajustaba a cada proceso de lixiviación. El régimen de control que se graficó en estas figuras corresponde al control que tuvo un coeficiente de correlación (R^2) más elevado. Por otro lado, a partir de la pendiente de la recta de estas figuras se pudo determinar los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita bajo estas condiciones.

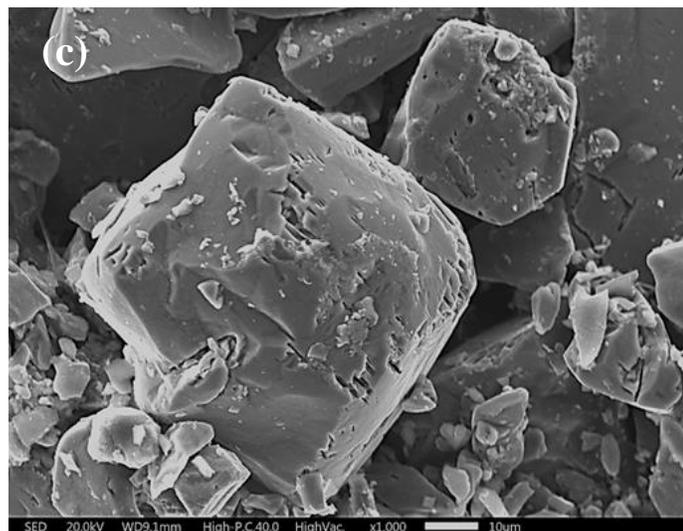
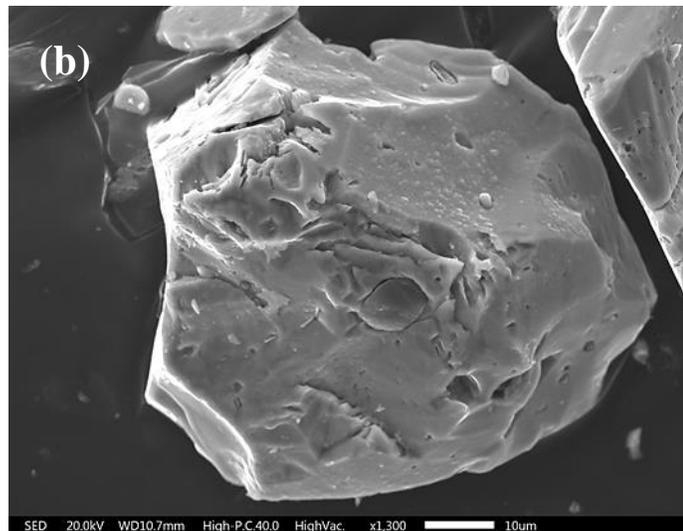
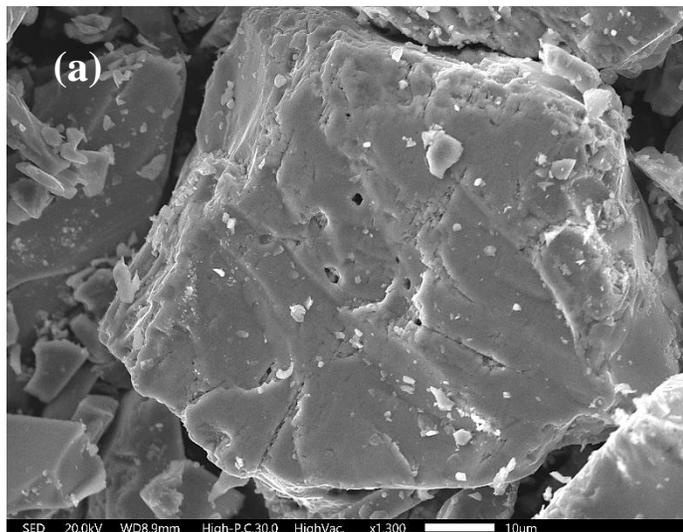


Figura 5.9. Análisis SEM de las partículas de pirita lixiviadas a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c) a 0,05 M Cu^{2+} .

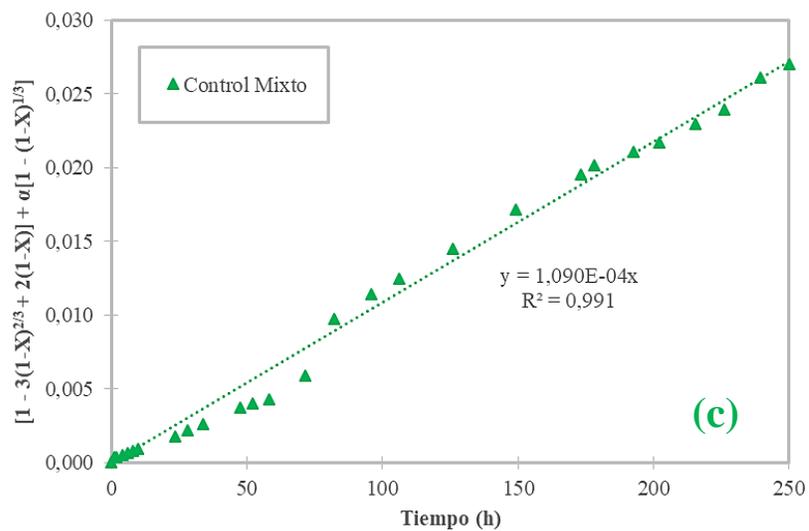
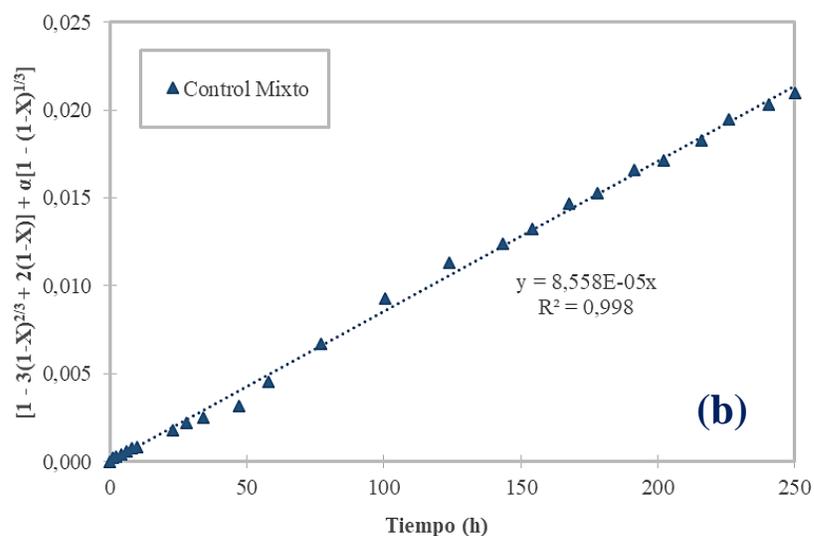
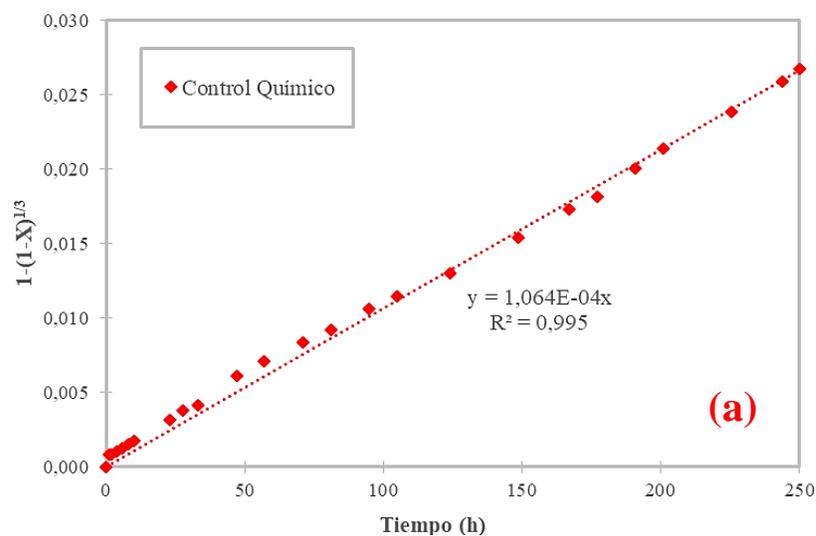


Figura 5.10. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro con 0,05 M Cu^{2+} (a); 0,25 M Cu^{2+} (b) y 0,50 M Cu^{2+} (c) a 65°C.

La Ecuación 5.1, 5.2 y 5.3 describen el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro a una concentración del ion cúprico de 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M, respectivamente. La Ecuación 5.1 corresponde a un control por reacción química mientras que la Ecuación 5.2 y 5.3 corresponden a un control mixto, donde el control por difusión y el control por reacción química influyeron en el proceso.

$$1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} = 1,064 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad [5.1]$$

$$\left[1 - 3(1 - X_{py})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{py}) \right] + 0,496 \left[1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} \right] = 8,558 \cdot 10^{-5} \cdot t \quad [5.2]$$

$$\left[1 - 3(1 - X_{py})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{py}) \right] + 0,500 \left[1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} \right] = 1,090 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad [5.3]$$

En la Tabla 5.9 se detalla los diferentes parámetros cinéticos, según el modelo del núcleo sin reaccionar, de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico. Con estos datos se pudo establecer que a medida que aumentó la concentración de ion cúprico en el sistema, el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro pasó de estar bajo un régimen de control por reacción química (0,05 M Cu^{2+}) a un régimen por control mixto (0,25 M Cu^{2+} y 0,50 M Cu^{2+}). Los parámetros cinéticos K_R , K_D y α , confirman lo mencionado, ya que fueron aumentando con el incremento del agente oxidante.

Tabla 5.9. Resumen de los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico, según el modelo del núcleo sin reaccionar.

$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol/L)	T (°C)	R^2	Régimen de control	K_R (h^{-1})	K_D (h^{-1})	α
0,05	65	0,995	Reacción química	$1,064 \cdot 10^{-4}$	–	–
0,25	65	0,998	Mixto	$1,726 \cdot 10^{-4}$	$8,558 \cdot 10^{-5}$	0,496
0,50	65	0,991	Mixto	$2,180 \cdot 10^{-4}$	$1,090 \cdot 10^{-4}$	0,500

Cabe mencionar que el régimen de control por difusión nunca llegó a gobernar en su totalidad el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico, sin embargo, este tipo de control llegó a tener un efecto parcial sobre las partículas del mineral a concentraciones más elevadas de ion cúprico. De este hecho da información el parámetro α del modelo del núcleo sin reaccionar cuando existe control mixto. Cuando mayor es el parámetro α incrementa la influencia de la difusión en el proceso, es por ello que la lixiviación de pirita en medio cloruro a 0,50 M Cu^{2+} (α : 0,500) estuvo más influenciada por la difusión que cuando se lixivió a 0,25 M Cu^{2+} (α : 0,496).

Una vez establecido el parámetro K_R de cada proceso de disolución, se pudo calcular las constantes cinéticas de velocidad y determinar el orden dependencia del ion cúprico en la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico. Para ello se graficó el logaritmo natural de la constante cinética de velocidad versus el logaritmo natural de la concentración de ion cúprico, como se muestra en la Figura 5.11. La pendiente de la recta formada en la Figura 5.11 representa el orden de dependencia del ion cúprico, el cual tuvo un valor de 0,690. Finalmente, la ecuación cinética de velocidad que se plantea a partir de los resultados anteriores, se muestra en la Ecuación 5.4.

$$-r_{FeS_2} = k_{FeS_2} [FeS_2] [Cu^{2+}]^{0,690} \quad [5.4]$$

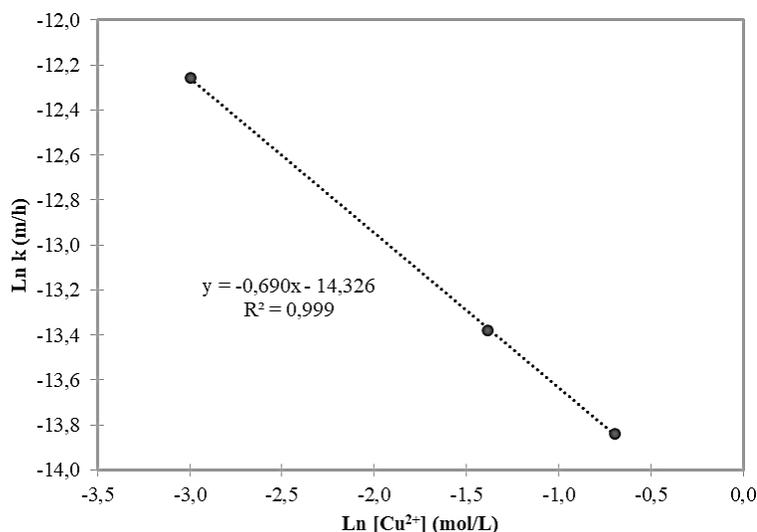


Figura 5.11. Orden de dependencia de $[Cu^{2+}]$ en la disolución de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 65°C.

5.3.2. Efecto de la temperatura.

El modelo cinético de lixiviación del núcleo sin reaccionar fue utilizado como método de ajuste para determinar los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C). A cada experimento de lixiviación se aplicó las tres variantes de control del modelo (control por reacción química, control por difusión y control mixto) a partir de los datos de recuperación en el tiempo de la Figura 5.7, como se detalla en el Anexo B.

En la Figura 5.12 (a), 5.12 (b) y 5.12 (c) se muestran los resultados acorde al modelo del núcleo sin reaccionar que mejor se ajustaba a cada proceso de lixiviación. El régimen de control que se graficó en estas figuras corresponde al control que tuvo un coeficiente de correlación (R^2) más elevado. Por otro lado, a partir de la pendiente de la recta de estas figuras se pudo determinar los parámetros cinéticos que rigen cada proceso de lixiviación de pirita.

La ecuación 5.5, 5.6 y 5.7 describen el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro a una temperatura 50°C, 65°C y 80°C, respectivamente. La Ecuación 5.5 y 5.6 corresponden a un régimen de control por reacción química mientras que la Ecuación 5.7 corresponde a un régimen de control mixto, donde el control por difusión y el control por reacción química influyeron en el proceso.

$$1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} = 2,385 \cdot 10^{-5} \cdot t \quad [5.5]$$

$$1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} = 1,064 \cdot 10^{-4} \cdot t \quad [5.6]$$

$$\left[1 - 3(1 - X_{py})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{py}) \right] + 0,141 \left[1 - (1 - X_{py})^{\frac{1}{3}} \right] = 7,224 \cdot 10^{-5} \cdot t \quad [5.7]$$

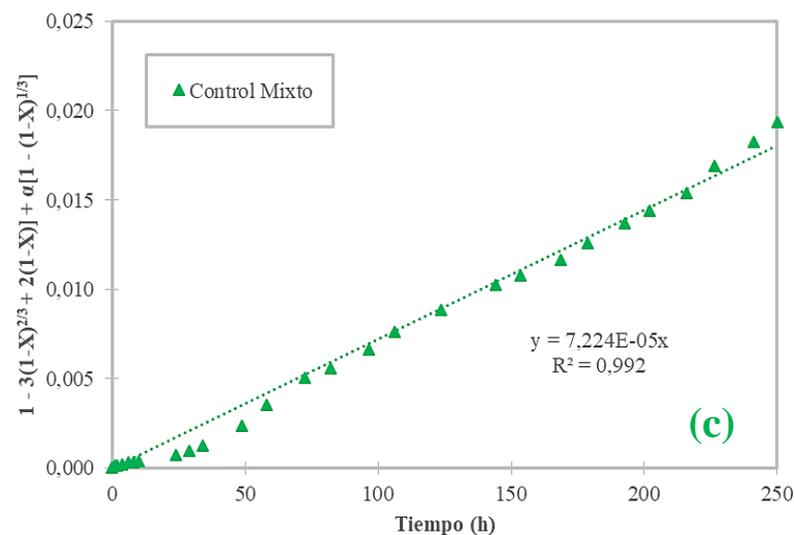
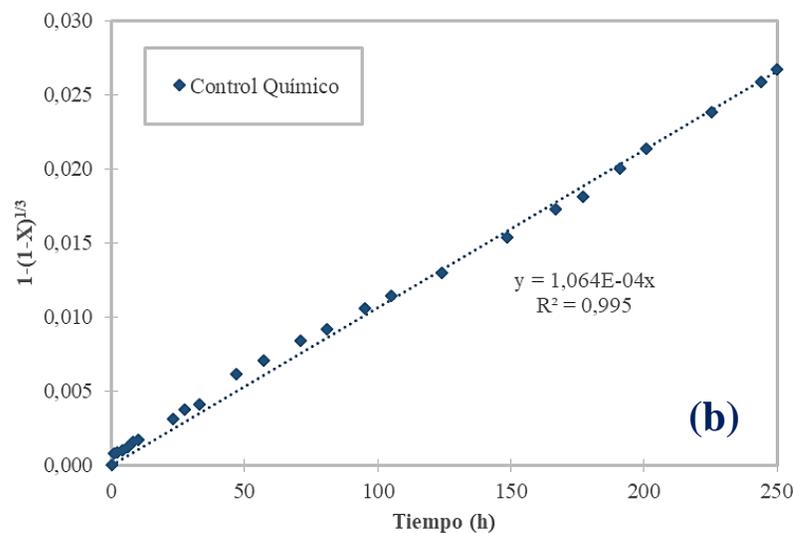
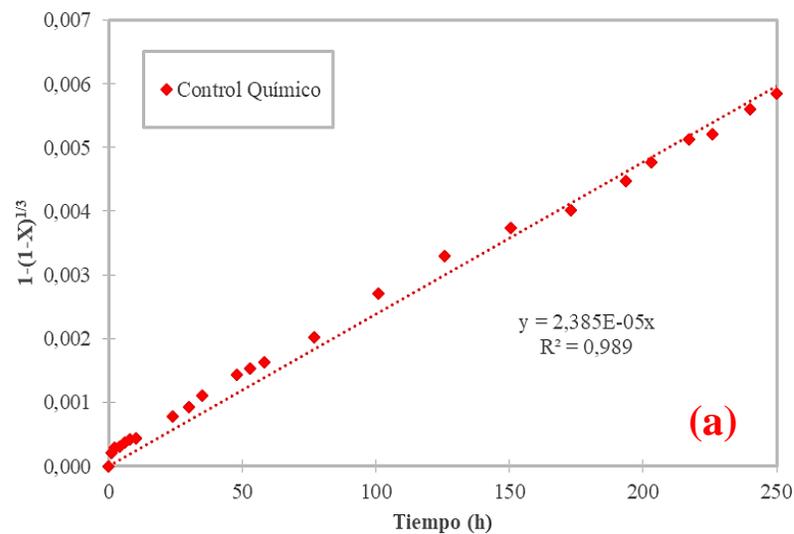


Figura 5.12. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c) a 0,05 M Cu^{2+} .

En la Tabla 5.10 se detalla los diferentes parámetros cinéticos de la lixiviación de la pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas, establecidos a partir del modelo del núcleo sin reaccionar. Con los datos de la Tabla 5.10 se pudo determinar que a medida que se aumentó la temperatura, el proceso de lixiviación pasó de estar bajo un régimen de control por reacción química (50°C y 65°C) a un régimen de control mixto (80°C). El parámetro cinético, K_R , fue el único parámetro presente en los tres casos, el cuál fue aumentando con el incremento de la temperatura. A 80°C existió control mixto, sin embargo, la influencia del control por difusión fue muy leve, mientras que el control químico predominó en mayor medida, ya que el parámetro α fue tan solo de 0,141.

Tabla 5.10. Resumen de los parámetros cinéticos de la lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas, según el modelo del núcleo sin reaccionar.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	R ²	Régimen de control	K _R (h ⁻¹)	K _D (h ⁻¹)	α
50	0,05	0,989	Reacción química	2,385·10 ⁻⁵	–	–
65	0,05	0,995	Reacción química	1,064·10 ⁻⁴	–	–
80	0,05	0,992	Mixto	5,134·10 ⁻⁴	7,224·10 ⁻⁵	0,141

Una vez establecido el parámetro K_R de cada proceso de disolución, se pudo calcular las constantes cinéticas de velocidad a diferentes temperaturas. Con estas constantes se determinó la energía de activación que tuvo el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro a 0,05 M de Cu²⁺, a partir del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Figura 5.13. La pendiente de la recta de la Figura 5.13, es equivalente a la razón entre la energía de activación y la constante de los gases, por lo que la magnitud de la energía de activación fue de 96,881 kJ/mol. Así mismo el gráfico de Arrhenius de la Figura 5.13 entregó información de término pre – exponencial A (también conocido como término de frecuencia), el cual tuvo una magnitud de 4,805·10⁹.

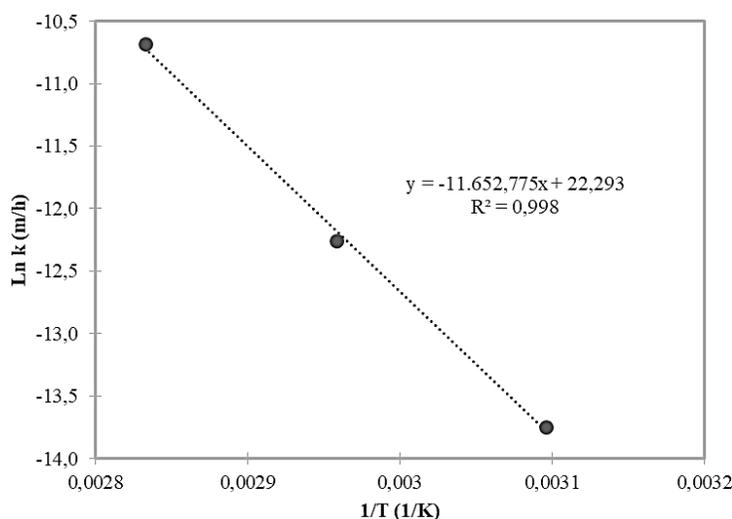


Figura 5.13. Gráfico de Arrhenius con las constantes cinéticas de velocidad de la disolución de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C) y 0,05 M Cu²⁺.

La ecuación cinética de velocidad que se muestra en la Ecuación 5.8, es la ecuación que se plantea en este estudio como modelo de la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico cuando el proceso se encuentra en régimen de control químico, es decir, cuando se utiliza concentraciones de ion cúprico iguales o menores a 0,05 M y temperaturas iguales o menores a 65°C. En la Tabla 5.11 se muestra la validación del modelo planteado con ciertos datos de recuperación. A partir de los

resultados de la Tabla 5.11 se observa que la Ecuación 5.8 predice relativamente bien el tiempo requerido de lixiviación para obtener una recuperación dada.

$$1 - (1 - X_{FeS_2})^{\frac{1}{3}} = 6,957 \cdot 10^9 \cdot [Cu^{2+}]^{0,690} \cdot \exp\left(-\frac{11652,775}{T}\right) \cdot t \quad [5.8]$$

Tabla 5.11. Validación del modelo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico según la Ecuación 5.8.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	R (%)	t experimental (h)	t modelo (h)
50	0,05	0,809	111	121,298
50	0,05	1,199	173	180,102
50	0,05	1,743	250	262,216
65	0,05	3,395	105	103,581
65	0,05	6,278	201	193,464
65	0,05	7,800	250	241,660

La ecuación cinética de velocidad que se muestra en la Ecuación 5.9, es la ecuación que se plantea en este estudio como modelo de la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico cuando el proceso se encuentra en régimen de control mixto, es decir, cuando se utiliza concentraciones de ion cúprico superiores a 0,05 M y temperaturas mayores a 65°C. En la Tabla 5.12 se muestra la validación del modelo planteado con ciertos datos de recuperación. A partir de los resultados de la Tabla 5.11 se observa que la Ecuación 5.9 predice relativamente bien el tiempo requerido de lixiviación para obtener una recuperación dada.

$$\left[1 - 3(1 - X_{FeS_2})^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_{FeS_2})\right] + 7,002 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{6179,863}{T}\right) \left[1 - (1 - X_{FeS_2})^{\frac{1}{3}}\right] \\ = 4,585 \cdot 10^{16} \cdot [Cu^{2+}]^{0,69} \cdot \exp\left(-\frac{17832,638}{T}\right) \cdot t \quad [5.9]$$

Tabla 5.12. Validación del modelo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico según la Ecuación 5.9.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	R (%)	t experimental (h)	t modelo (h)
80	0,05	7,513	82	82,100
80	0,05	11,884	153	155,471
80	0,05	17,229	250	273,109
65	0,25	5,973	124	112,861
65	0,25	7,757	178	166,527
65	0,25	10,147	250	253,518
65	0,50	7,360	116	95,309
65	0,50	9,501	173	141,492
65	0,50	12,392	250	217,855

5.4. Estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.

5.4.1. Determinación de la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.

Para determinar la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro, se realizaron experimentos electroquímicos de cronoamperometría a diferentes potenciales (0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl) utilizando partículas de pirita como electrodo de trabajo. En la Figura 5.14 (a) se muestran las curvas de corriente vs tiempo (I vs t) de la disolución de pirita a un potencial constante de 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl durante 24 horas y a 65 °C. En esta figura se observa que en ambas curvas al inicio del proceso la corriente disminuyó drásticamente y a continuación se estabilizó a valores de corriente muy bajos.

Si bien es cierto, en la Figura 5.14 (a) no se observa una diferencia marcada entre el experimento a 0,60 V vs Ag/AgCl y el experimento a 0,54 V vs Ag/AgCl, según los datos numéricos la magnitud de la corriente de experimento a 0,60 V vs Ag/AgCl siempre se mantuvo sobre la magnitud de la corriente de experimento a 0,54 V vs Ag/AgCl. En la Figura 5.14 (b) se muestra los primeros 15 minutos de la disolución del mineral y en este periodo de tiempo si se observa que al inicio de la cronoamperometría existió una diferencia significativa. La corriente de partida a 0,60 V y 0,54V vs Ag/AgCl fue de 386,79 mA/g_{py} y 294,84 mA/g_{py}, respectivamente, mientras que la corriente final (24 horas) a 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl fue de 2,15 mA/g_{py} y 0,57 mA/g_{py} respectivamente.

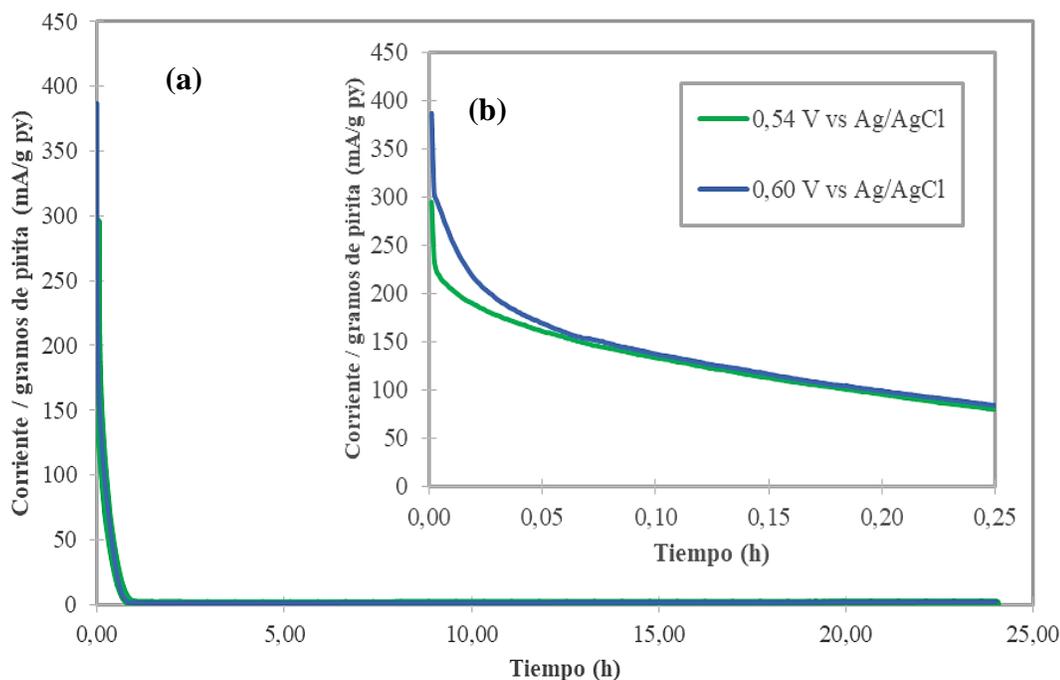


Figura 5.14. Evolución de la corriente anódica en el tiempo de partículas de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a potencial constante de 0,60 y 0,54 V vs Ag/AgCl y a 65 °C.

Por otro lado, a partir de la integración de la curva I vs t de la Figura 5.14 se pudo determinar la carga involucrada en la disolución de la pirita a un potencial constante de 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl durante 24 horas y a 65 °C. La carga total representa el área bajo la curva I vs t y fue calculada mediante la Ecuación 2.27. En la Figura 5.15 se muestran las curvas carga acumulada vs tiempo (Q_{acum} vs t) de la disolución de pirita a un potencial constante de 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl.

En la Figura 5.15 (a) se muestra que la carga asociada a la disolución del mineral fue aumentando en el tiempo tanto para el potencial de 0,60 V vs Ag/AgCl como para el potencial de 0,54 V vs Ag/AgCl. Sin embargo, al inicio del proceso la carga tuvo un aumento considerablemente y a continuación el incremento de la carga fue leve.

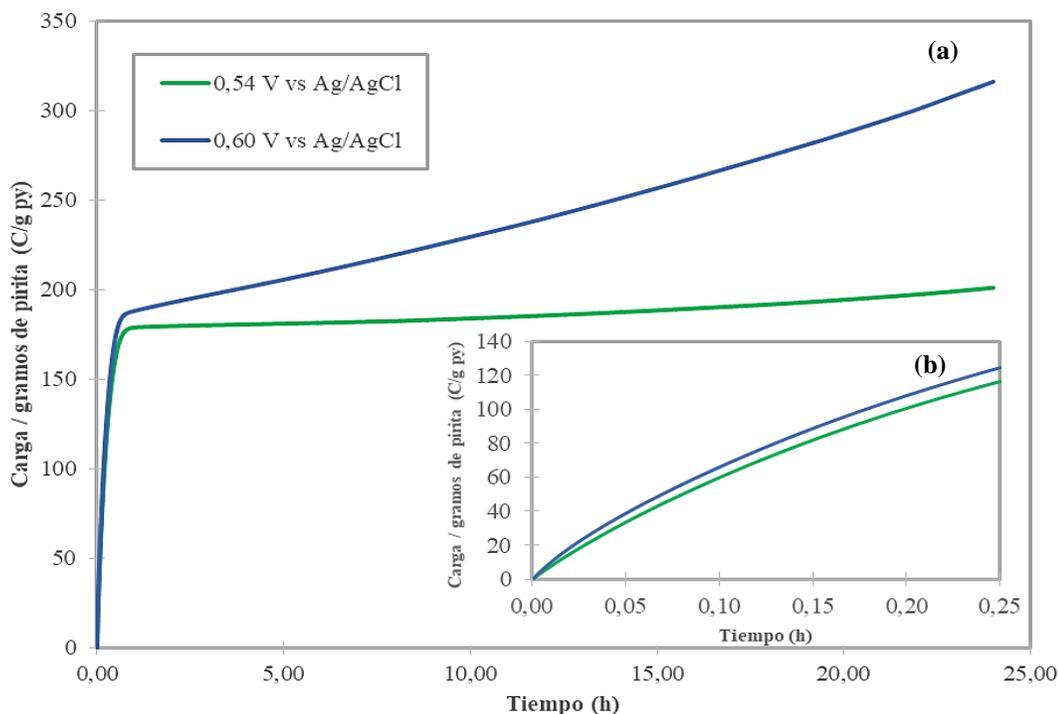


Figura 5.15. Acumulación de la carga en el tiempo por disolución electroquímica de partículas de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a potencial constante de 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl y a 65 °C.

En la Figura 5.15 (a) no se puede distinguir a simple vista que haya existido diferencia entre la carga a 0,60 V y 0,54 V vs Ag/AgCl durante la primera hora; sin embargo, numéricamente la carga asociada a 0,60 V vs Ag/AgCl siempre fue mayor que a 0,54 V vs Ag/AgCl como se pudo corroborar con la Figura 5.15 (b). Culminada las 24 horas la carga total que se obtuvo a un potencial de 0,54 V vs Ag/AgCl fue de 8,18 C mientras que a 0,60 V vs Ag/AgCl fue de 13,40 C. Lo que corresponde a la carga respecto a los gramos de pirita fue de 201,02 C/g_{py} y 316,02 C/g_{py}; respectivamente.

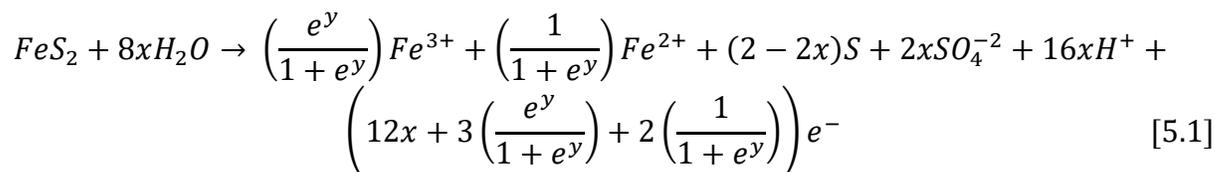
Durante la cronoamperometría a 0,54 V y 0,60 V vs Ag/AgCl las partículas de pirita se fueron disolviendo, por ende el hierro en solución fue aumentando progresivamente. Culminada las 24 horas la solución remanente a cada potencial fue analizada mediante espectrofotometría de absorción atómica, cuantificando así, la cantidad de hierro asociada a la disolución de pirita. La recuperación de hierro que se obtuvo a un potencial de 0,54 V vs Ag/AgCl fue de 2,76 % mientras que a un potencial de 0,60 V vs Ag/AgCl fue de 3,59%. La recuperación de hierro que se obtuvo en las cronoamperometrías demuestra que la disolución de pirita estuvo fuertemente influenciada por el potencial. Este comportamiento fue similar al de los experimentos de lixiviación de pirita en el reactor utilizando ion cúprico, donde se obtuvieron recuperaciones de hierro mayores cuando en el sistema se estableció un potencial más elevado.

Una vez que se determinó la carga implicada en el proceso y se cuantificó el hierro que llegó a disolverse, se pudo establecer la cantidad de electrones involucrados en la reacción de disolución

de piritita en medio cloruro a cada potencial (0,54 V y 0,60 V vs Ag/AgCl) con la Ecuación 2.29. Por lo tanto, a un potencial de 0,54 V vs Ag/AgCl los electrones involucrados fueron de 9,04 mientras que a un potencial de 0,60 V vs Ag/AgCl los electrones involucrados fueron de 10,94. En este caso, al igual que la carga y la recuperaci3n de hierro, el n3mero de electrones fue mayor cuando en el sistema existi3 un potencial m3s elevado.

La cantidad de electrones involucrados en la reacci3n de disoluci3n de piritita en medio cloruro indic3 la posible estequiometr3a que pudo haber seguido esta reacci3n. Biegler y Swift, 1979, propusieron una estequiometr3a para la reacci3n de disoluci3n de piritita en medio 3cido que ha sido ampliamente utilizada (Reacci3n 3.1), debido a que, esta estequiometr3a relaciona de manera congruente la cantidad de sulfatos en el sistema con los electrones transferidos, sin embargo, en esta estequiometr3a Biegler y Swift, 1979, consideraron que todo el hierro disuelto se encontrar3a como ion f3rrico solamente, situaci3n que puede variar seg3n el potencial aplicado al sistema o al poder oxidante que tenga la soluci3n lixiviante.

La estequiometr3a de la reacci3n de disoluci3n de piritita en medio cloruro que se propuso en este estudio fue la estequiometr3a de la Reacci3n 5.1. En esta estequiometr3a se consider3 la posibilidad que en el producto existieran tanto iones f3rricos como iones ferrosos dependiendo del potencial aplicado al sistema (Ecuaci3n 5.10). Adem3s, se consider3 el rendimiento de sulfatos en el sistema seg3n los electrones transferidos, por lo que esta estequiometr3a representa de mejor manera la reacci3n de disoluci3n de piritita en medio cloruro y en general la disoluci3n de piritita en medio 3cido.



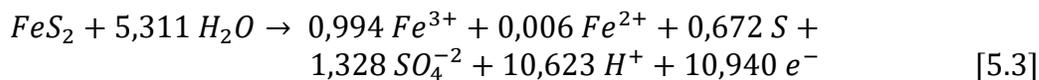
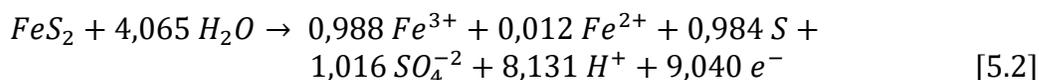
Con:

$$y = \frac{(E - E^0)nF}{RT} \quad [5.10]$$

Donde:

- x : Rendimiento de sulfatos.
- y : Factor dependiente del potencial.
- E : Potencial impuesto en la soluci3n (V).
- E^0 : Potencial est3ndar de la soluci3n (V).
- n : N3mero de electrones entre Fe^{3+} y Fe^{2+} (1).
- F : Constante de Faraday (C/mol).
- R : Constante de los gases (J/mol K).
- T : Temperatura (K).

El factor dependiente del potencial (y) se determin3 a partir del potencial aplicado al sistema mientras que el rendimiento de sulfatos (x) se determin3 con el n3mero de electrones involucrados. Establecidos el factor dependiente del potencial (y) y el rendimiento de sulfatos (x), se pudo determinar los coeficientes estequiom3tricos de la reacci3n de piritita en medio cloruro a un potencial de 0,54 V y 0,60 V vs Ag/AgCl, como se detalla en la Reacci3n 5.2 y la Reacci3n 5.3, respectivamente.



En la Tabla 5.13 se muestra un resumen de los datos determinados a partir de las cronoamperometrías a un potencial de 0,54 V y 0,60 V vs Ag/AgCl con los que se pudo establecer los coeficientes estequiométricos de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro. Según los datos de la Tabla 5.13 el factor dependiente del potencial (y) aumentó a medida que se incrementó el potencial, esto fue debido, a que es un factor directamente proporcional al potencial aplicado en el sistema. Así mismo, el rendimiento de sulfatos incrementó con el potencial, lo que indicó que existió mayor formación de iones sulfato a mayor potencial. Por otro lado, el azufre elemental es el que se ve afectando con el aumento del potencial, ya que este tendió a disminuir.

Tabla 5.13. Resumen de datos de los experimentos de cronoamperometría para determinar la estequiometría de la reacción de pirita en medio cloruro.

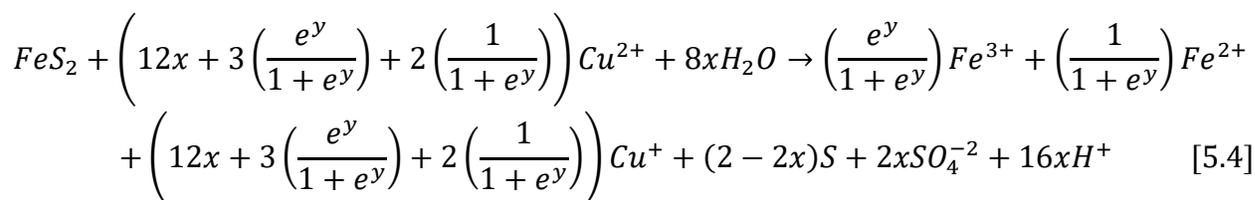
Potencial aplicado (V vs Ag/AgCl)	Carga (C)	Recuperación de hierro (%)	Número de electrones
0,54	8,18	2,76	9,04
0,60	13,40	3,59	10,94

Potencial aplicado (V vs Ag/AgCl)	Factor dependiente del potencial (y)	Rendimiento de sulfatos (x)	S (%)	SO ₄ ⁻² (%)
0,54	4,39	0,508	49,2	50,8
0,60	5,15	0,664	33,6	66,4

5.4.2. Determinación de la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico.

Cuando existe un agente oxidante en un sistema de lixiviación, este es el encargado de recibir los electrones involucrados en la reacción de disolución de un mineral. Bouffard et al., 2006 propusieron una estequiometría para la reacción de disolución de pirita en medio ácido con ion férrico (Reacción 3.6), donde el ion férrico era el ion que se redujo por la transferencia de electrones desde la pirita. Esta reacción fue realizada en base al rendimiento de sulfatos como lo propuso Biegler y Swift, 1979, por lo que todos los coeficientes de la reacción de disolución de pirita fueron determinados conociendo los sulfatos generados, sin embargo, esta reacción consideró que todo el hierro disuelto se encontraría como ion férrico solamente, situación que puede variar según el poder oxidante de la solución lixivante.

En el sistema de lixiviación de esta investigación, el ion cúprico fue el encargado de recibir los electrones asociados a la disolución de pirita en medio cloruro y por ende este ion pasó a reducirse a ion cuproso. La estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico que se propuso en esta investigación fue la estequiometría de la Reacción 5.4. Esta estequiometría fue realizada en base a la estequiometría de la Reacción 5.1 por lo que se consideró la posibilidad que en el producto existieran tanto de iones férricos como de iones ferrosos dependiendo del poder oxidante de la solución lixivante, así como el rendimiento de sulfatos según los electrones involucrados en el sistema.



La Reacción 5.4 describe de mejor manera la reacción de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico y en general la disolución de pirita en un medio ácido con ion cúprico. Los coeficientes estequiométricos de la reacción 5.4 se pudieron determinar a partir de la medición de el potencial redox de la solución y la concentración de los sulfatos al final del proceso de lixiviación de pirita, con estos datos experimentales se pudo establecer el factor dependiente del potencial (y) y el rendimiento de sulfatos (x).

En la Tabla 5.14 se muestra un resumen de los datos utilizados para establecer la estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺), mientras que en la Tabla 5.15 se muestra el resumen de los datos cuando se evaluó diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C).

Tabla 5.14. Datos de los experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico para determinar la estequiometría de la reacción.

[Cu ²⁺] (mol/L)	Temp (°C)	Potencial estándar (V vs Ag/AgCl)	Potencial estable (V vs Ag/AgCl)	Factor dependiente del potencial (y)	Rendimiento de sulfatos (x)	S (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
0,05	65	0,412	0,55	4,738	0,042	95,8	4,2
0,25	65	0,431	0,58	5,116	0,065	93,5	6,5
0,50	65	0,449	0,60	5,185	0,090	91,0	9,0

Tabla 5.15. Datos de los experimentos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico a diferentes temperaturas para determinar la estequiometría de la reacción.

Temp (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Potencial estándar (V vs Ag/AgCl)	Potencial estable (V vs Ag/AgCl)	Factor dependiente del potencial (y)	Rendimiento de sulfatos (x)	S (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
50	0,05	0,412	0,54	4,599	0,009	99,1	0,9
65	0,05	0,412	0,55	4,738	0,042	95,8	4,2
80	0,05	0,412	0,56	4,866	0,125	87,5	12,5

A partir de los resultados de la Tabla 5.14 se pudo establecer que el factor dependiente del potencial (y) y el rendimiento de sulfatos (x) aumentaron a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en el sistema. Esto pudo estar asociado a que la solución lixivante poseía mayor poder oxidante a elevadas concentraciones de ion cúprico, lo que favoreció que el potencial del sistema se estableciera a potenciales superiores y a su vez a la producción de sulfatos. La misma situación ocurrió cuando se aumentó la temperatura en el sistema, según los resultados de la Tabla 5.15.

En lo que respecta al azufre en el sistema, este elemento tuvo un comportamiento inverso con el potencial que se estableció en el sistema, es decir, fue disminuyendo a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico y la temperatura en el proceso de lixiviación, según la Tabla 5.14 y 5.15. Sin embargo, la cantidad de azufre formada en los experimentos de lixiviación fue mucho menor en comparación a los experimentos cronoamperométricos (Tabla 5.13).

5.5. Ensayos de oxidación del ion cuproso en medio cloruro.

5.5.1. Efecto de la concentración de ion cuproso.

En la Figura 5.16 se muestran las curvas de potencial en el tiempo del proceso de oxidación del ion cuproso a en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones (0,05 M Cu⁺; 0,25 M Cu⁺; 0,50 M Cu⁺) durante 40 horas de oxidación. En la Tabla 5.16 se detallan los potenciales de partida y finales de cada experimento de oxidación.

Tabla 5.16. Datos del potencial de la oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes concentraciones.

[Cu ²⁺] (mol/L)	Temp (°C)	Potencial de partida (V vs Ag/AgCl)	Potencial final (V vs Ag/AgCl)
0,05	65	0,388	0,612
0,25	65	0,380	0,535
0,50	65	0,339	0,487

En esta figura se observa que a 0,05 M Cu⁺ se alcanzó potenciales más elevados en un periodo de tiempo más corto en comparación a la solución a 0,25 M Cu⁺ y 0,50 M Cu⁺. El potencial de la solución a 0,05 M Cu⁺ aumentó ágilmente y llegó a estabilizarse a las 15 horas del proceso de oxidación. En la solución a 0,25 M Cu⁺ el potencial aumentó moderadamente y a partir de las 30 horas de oxidación el incremento del potencial fue muy leve por lo que se observa que existió una pseudo estabilización del potencial. Finalmente el potencial de la solución a 0,50 M Cu⁺ se mantuvo en aumento durante todo el periodo de 40 horas; sin embargo, este aumento del potencial fue lento. El aumento del potencial de cada experimento estuvo asociado a la oxidación del ion cuproso con el oxígeno presente por la agitación y burbujeo de aire que poseía el sistema utilizado.

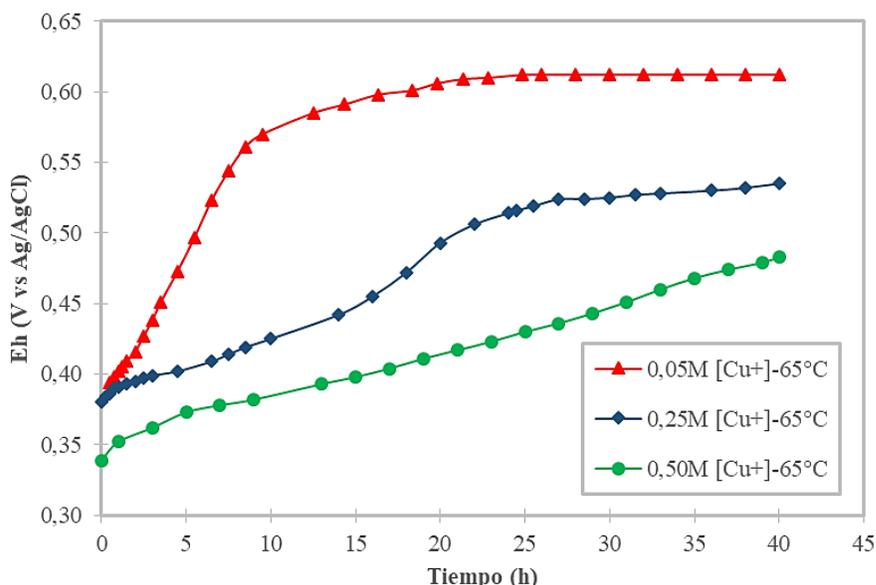


Figura 5.16. Monitoreo del potencial (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu⁺, 0,25 M Cu⁺, 0,50 M Cu⁺) y a 65°C.

En la Figura 5.17 y 5.18 se muestra la concentración de ion cuproso y de ion cúprico en el tiempo respectivamente, estas curvas se obtuvieron a partir de la ecuación de Nernst (Ecuación 2.3) y determinando los potenciales estándares a cada concentración de ion cuproso y a una temperatura

de 65°C. La tendencia de la curva de concentración de ion cuproso en el tiempo fue en descenso (Figura 5.17) mientras que la tendencia de la curva de concentración de ion cúprico en el tiempo fue en ascenso (Figura 5.18). A partir de estos resultados se pudo establecer que cuando existió mayor concentración de ion cuproso en el sistema fue necesario un periodo de tiempo más amplio para llegar a oxidar en su totalidad al ion cuproso.

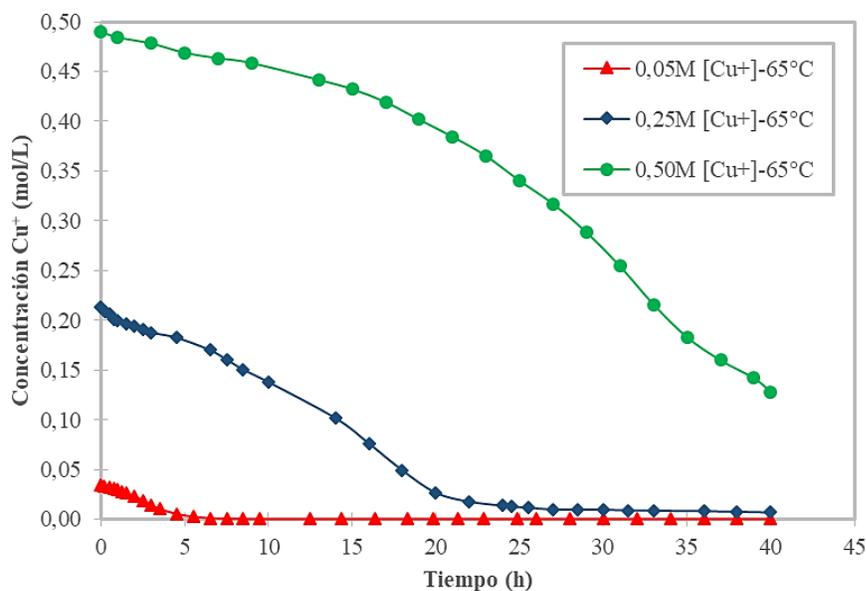


Figura 5.17. Concentración de ion cuproso (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu⁺; 0,25 M Cu⁺; 0,50 M Cu⁺) y a 65°C.

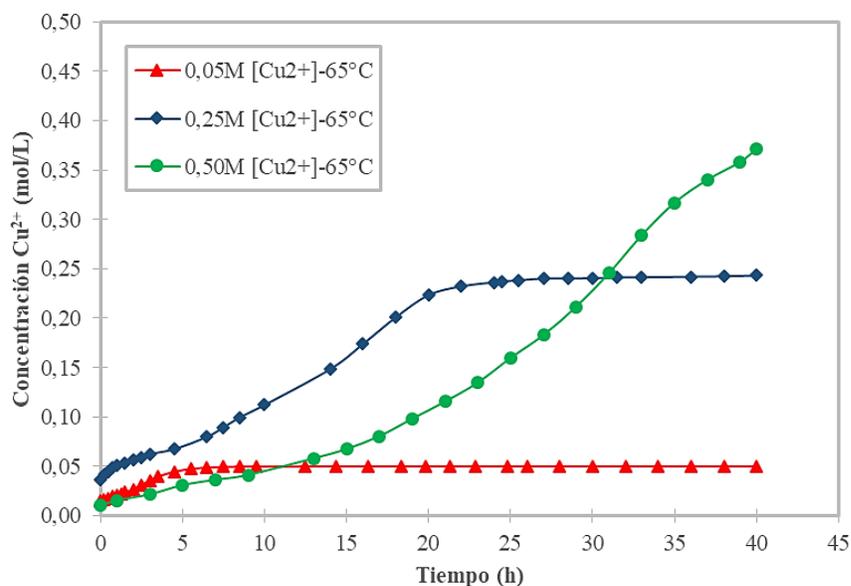


Figura 5.18. Concentración de ion cúprico (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes concentraciones (0,05 M Cu⁺; 0,25 M Cu⁺; 0,50 M Cu⁺) y a 65°C.

Por otra parte, se determinó la constante cinética de velocidad de la reacción de oxidación de ion cuproso en medio cloruro a partir de las mediciones del potencial para las diferentes concentraciones utilizadas. Los resultados experimentales se ajustaron de mejor manera a una cinética de reacción de orden cero, según el método integral de análisis de datos. Los valores de

las constantes de velocidad fueron de $6,83 \cdot 10^{-3}$ mol/L h; $5,05 \cdot 10^{-3}$ mol/L h y $4,04 \cdot 10^{-3}$ mol/L h para una concentración de ion cuproso de 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M respectivamente.

Una vez que se establecieron las constantes de velocidad de oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes concentraciones se determinó su orden de dependencia respecto al ion cuproso, el cual fue de 0,221 como se muestra en la Figura 5.19. Finalmente, la ecuación cinética de velocidad de oxidación del ion cuproso en medio cloruro que se plantea a partir de los resultados anteriores, se muestra en la Ecuación 5.11.

$$-r_{Cu^+} = k_{Cu^+} [Cu^+]^{0,221} [O_2] \quad [5.11]$$

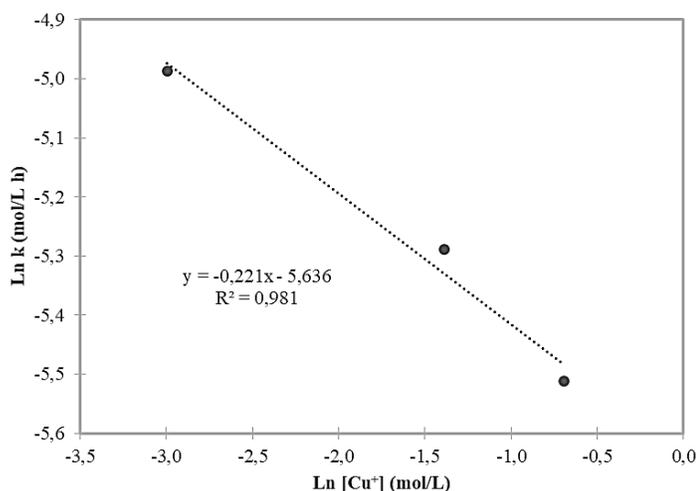


Figura 5.19. Orden de la dependencia de $[Cu^+]$ en su oxidación en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 65°C.

5.5.2. Efecto de la temperatura.

En la Figura 5.20 se muestran las curvas de potencial en el tiempo del proceso de oxidación de ion cuproso en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) durante 40 horas de oxidación. En la Tabla 5.17 se detallan los potenciales de partida y finales de cada experimento de oxidación.

Tabla 5.17. Datos del potencial de la oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes temperaturas.

Temp (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Potencial de partida (V vs Ag/AgCl)	Potencial final (V vs Ag/AgCl)
50	0,05	0,370	0,596
65	0,05	0,388	0,612
80	0,05	0,402	0,630

En la Figura 5.20 también se observa que a 80°C se alcanzó potenciales más elevados en un periodo de tiempo más corto en comparación a la solución a 65°C y 50°C, sin embargo, la diferencia no fue muy significativa entre ellos. El potencial de la solución a 80°C aumentó en mayor proporción y llegó a estabilizarse a las 10 horas del proceso de oxidación. En la solución a 65°C el potencial aumentó en menor medida y a partir de las 15 horas de oxidación el potencial se estabilizó en el sistema. Finalmente el potencial de la solución a 50°C fue el que menos llegó a aumentar y a partir de un periodo de 25 horas el potencial tendió a estar constante, con un leve aumento hasta las 40 horas de oxidación.

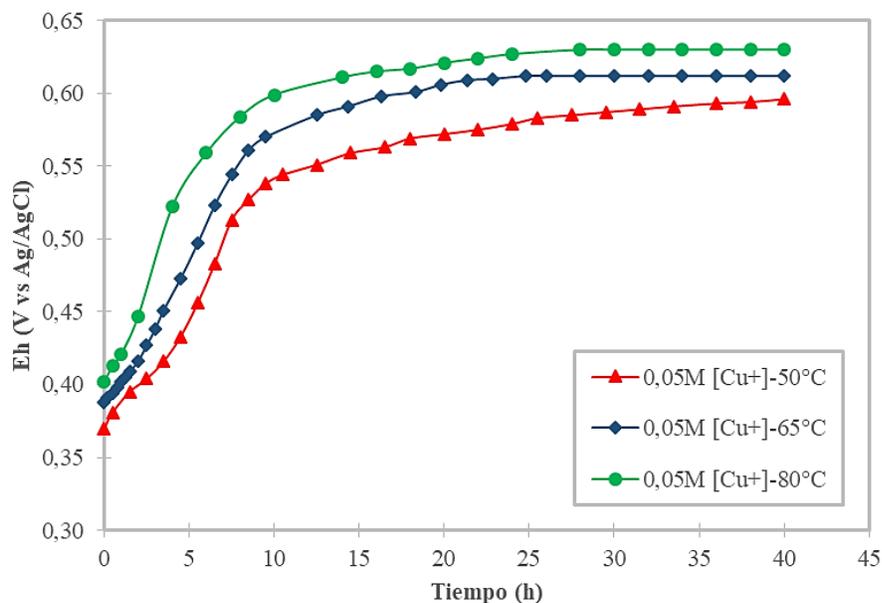


Figura 5.20. Monitoreo del potencial (V vs Ag/AgCl) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu⁺.

En la Figura 5.21 y 5.22 se muestra la concentración de ion cuproso y cúprico en el tiempo respectivamente, estas curvas se obtuvieron a partir de la ecuación de Nernst (Ecuación 2.3) y determinando los potenciales estándares a cada temperatura y a una concentración de ion cuproso de 0,05 M.

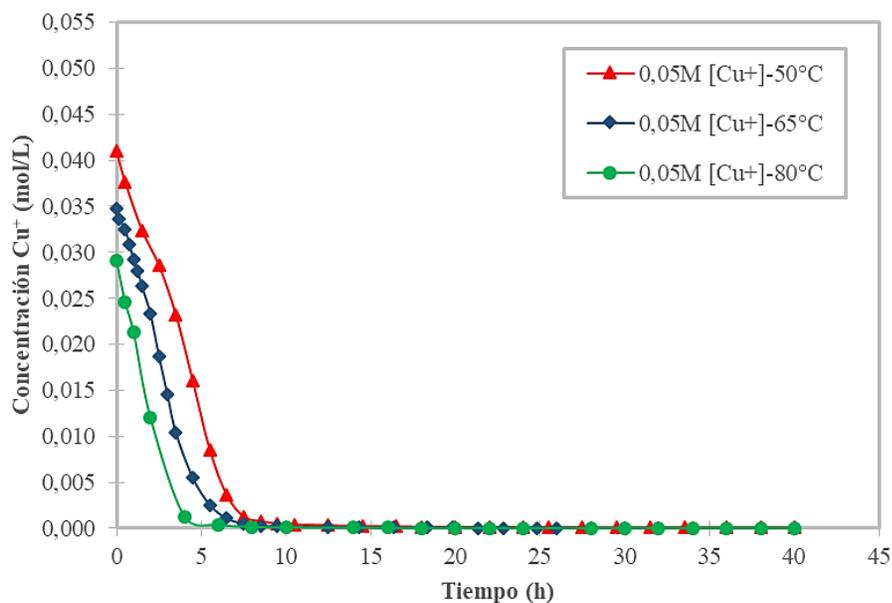


Figura 5.21. Concentración de ion cuproso (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu⁺.

La tendencia de la curva de concentración de ion cuproso en el tiempo fue en descenso (Figura 5.21) mientras que la tendencia de la curva de concentración de ion cúprico en el tiempo fue en ascenso (Figura 5.22), esta contraposición en el comportamiento entre el ion cuproso y el ion cúprico se generó debido a la oxidación a la que fue sometido cada sistema mediante agitación y burbujeo de aire. Según estas figuras se pudo establecer que cuando en el sistema estaba sometido a temperaturas más elevadas fue necesario menor tiempo para la oxidación total del ion cuproso.

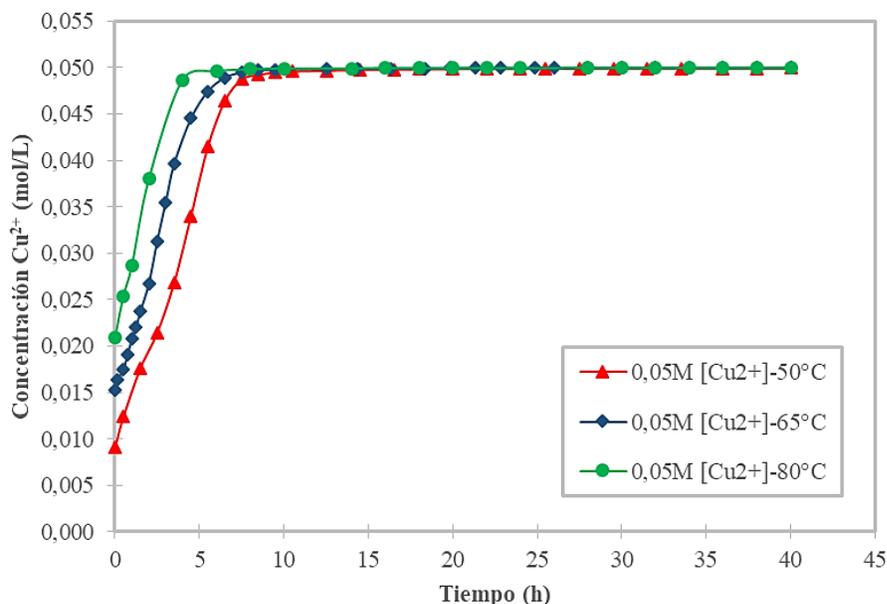


Figura 5.22. Concentración de ion cúprico (mol/L) en el tiempo (h) en la oxidación de ion cuproso a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) y a 0,05 M Cu⁺.

Por otra parte, se determinó la constante cinética de velocidad de la reacción de oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes temperaturas a partir de las mediciones del potencial. Los resultados experimentales se ajustaron de mejor manera a una cinética de reacción de orden cero, según el método integral de análisis de datos. Los valores de las constantes de velocidad fueron de $5,29 \cdot 10^{-3}$ mol/L h; $6,83 \cdot 10^{-3}$ mol/L h y $8,45 \cdot 10^{-3}$ mol/L h para una temperatura 50°C, 65°C y 80°C respectivamente.

Las constantes cinéticas a diferentes temperaturas permitieron determinar la energía de activación involucrada en el proceso de oxidación de ion cuproso en medio cloruro, a partir del gráfico de Arrhenius que se muestra en la Figura 5.23. La pendiente de la recta de la Figura 5.23, es equivalente a la razón entre la energía de activación y la constante de los gases. La energía de activación fue de 14,809 kJ/mol, mientras que el término pre - exponencial A fue de 1,318.

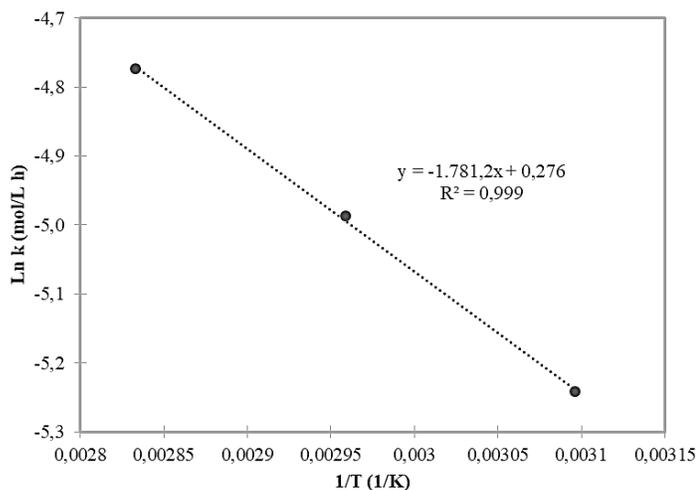


Figura 5.23. Gráfico de Arrhenius de la oxidación del ion cuproso en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C) y a 0,05 M Cu⁺.

Finalmente, la ecuación cinética de velocidad de oxidación del ion cuproso en medio cloruro que se plantea a partir de los resultados anteriores, se muestra en la Ecuación 5.12.

$$-r_{Cu^+} = 1,318 \exp\left(-\frac{1781,2}{T}\right) [Cu^+]^{0,221} [O_2] \quad [5.12]$$

5.6. Ensayos electroquímicos de polarización de pirita en medio cloruro.

5.6.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.

5.6.1.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.

En la Figura 5.24, se muestran las curvas corriente – potencial de la polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) y a una temperatura de 65°C. Las curvas anódicas de corriente – potencial de la Figura 5.24 difieren entre sí, debido principalmente a que el electrodo de pirita recibió un pretratamiento de pasivación durante 1 minuto en soluciones lixiviantes a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺), lo que llegó a tener un efecto en su polarización. Aunque no se descarta que el error experimental esté relacionado parcialmente con la diferencia que existió entre una curva y otra, ya que fue pequeña.

Adicionalmente, en la Figura 5.24, se observa que las curvas de polarización poseían dos regiones, la región pasiva en el intervalo de potencial desde el potencial de reposo a 0,75 V vs Ag/AgCl y la región transpasiva en el intervalo de potencial de 0,75 a 1,20 V vs Ag/AgCl. En la región transpasiva se observa que la densidad de corriente de curva de la polarización anódica de pirita pasivada con la solución lixiviante a 0,50 M Cu²⁺ tendió a decrecer en potenciales menores, seguida de la curva de la polarización anódica de pirita pasivada con la solución lixiviante a 0,25 M Cu²⁺ y finalmente la curva de la polarización anódica de pirita pasivada con la solución lixiviante a 0,05 M Cu²⁺.

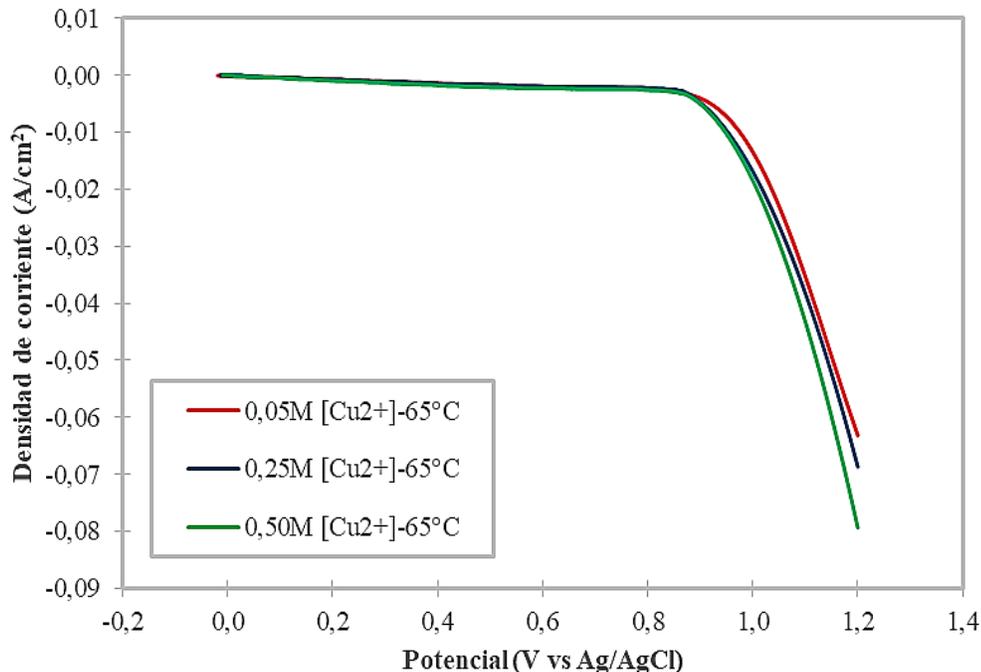


Figura 5.24. Curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en soluciones a diferentes concentración de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺, 0,25 M Cu²⁺, 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

Por otro lado, se evaluó la influencia que tuvo el pretratamiento de pasivación sobre el potencial de reposo (potencial de circuito abierto) del electrodo de pirita en un medio cloruro. El potencial de reposo del electrodo de pirita pasivado con la solución lixiviante a 0,05 M; 0,25 M y 0,50 M de ion cúprico fue de $-0,020$ V; $-0,015$ V; $-0,010$ V vs Ag/AgCl respectivamente. A partir de los resultados anteriores, se determinó que el potencial de reposo fue aumentando a medida que incrementó la concentración de ion cúprico de las soluciones lixiviantes.

5.6.1.2. Polarización total de pirita en medio cloruro.

Las curvas corriente – potencial de la Figura 5.25 muestran la polarización total del electrodo de pirita en soluciones cloruradas lixiviantes a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} ; 0,50 M Cu^{2+}) y a una temperatura de 65°C . Los barridos de potencial se realizaron desde 1,20 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo de cada condición.

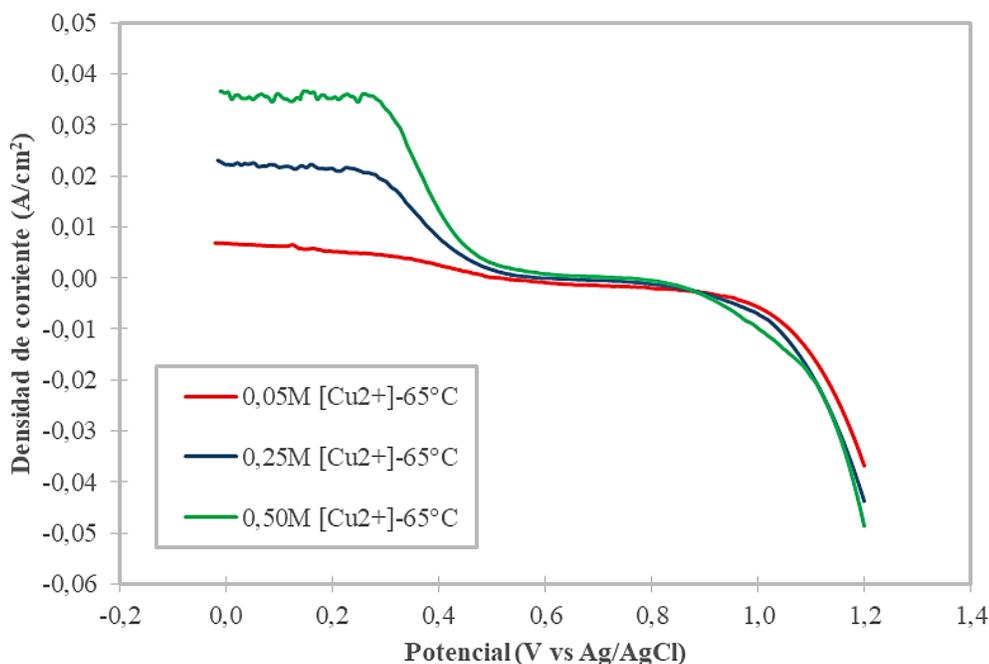


Figura 5.25. Curvas de polarización total de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} ; 0,50 M Cu^{2+}) y a 65°C .

En este sistema se pudo determinar el potencial mixto del electrodo de pirita en las diferentes soluciones lixiviantes. Cabe mencionar que el potencial mixto fue medido 1 minuto después que se sumergiera el electrodo en la solución. En la Tabla 5.18 se muestra los potenciales mixtos medidos junto con los potenciales redox de la solución. Como era de esperarse los potenciales mixtos establecidos en el sistema electroquímico fueron menores a los potenciales redox de la solución.

Tabla 5.18. Datos del potencial obtenidos a partir de la polarización total de la pirita en soluciones a diferentes concentración de ion cúprico.

$[\text{Cu}^{2+}]$ (mol/L)	T ($^\circ\text{C}$)	Potencial redox (V vs Ag/AgCl)	Potencial Mixto (V vs Ag/AgCl)
0,05	65	0,691	0,514
0,25	65	0,717	0,531
0,50	65	0,745	0,558

5.6.1.3. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

En la Figura 5.26 (a), 5.26 (b) y 5.26 (c) se muestran el pack de curvas de polarización (anódica, total y catódica) de pirita a diferentes concentraciones de ion cúprico. Las curvas de barrido anódico y las curvas del barrido total fueron determinadas experimentalmente, mientras que las curvas catódicas fueron determinadas por diferencia entre la densidad de corriente de la polarización total y la densidad de corriente de la polarización anódica.

En estas figuras se observa que la rama anódica de la curva de polarización total difiere de la polarización anódica, esto puede estar asociado a que el barrido anódico fue realizado solo con la solución base clorurada (4 M NaCl + 0,1 M HCl) mientras que el barrido total además poseía diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} y 0,50 M Cu^{2+}) según el caso. Por otro lado, en las figuras también se observa que la rama catódica de la curva de polarización total fue similar a la curva de polarización catódica neta, esto se debe a que la densidad de corriente que existió en la curva anódica fue muy baja a potenciales más cercanos al potencial de reposo y al realizar la diferencia entre la curva total y la anódica, dio como resultado una curva catódica neta con valores levemente superiores a la curva total.

Finalmente, las curvas catódicas netas a diferentes concentraciones de ion cúprico se muestran en la Figura 5.27. Estas curvas fueron graficadas desde el potencial redox de cada solución hasta el potencial de reposo de la pirita. En esta figura se puede distinguir que en las tres curvas catódicas la densidad de corriente fue muy baja en el rango de potencial entre el potencial redox y el potencial mixto. Además se observa que a medida que aumentó la concentración de ion cúprico en el electrolito la reducción de ion cúprico en la superficie de pirita inició a potenciales más elevados y que la densidad de corriente límite llegó a alcanzar valores mucho más altos.

5.6.2. Efecto de la temperatura.

5.6.2.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.

En la Figura 5.28, se muestran las curvas corriente – potencial de la polarización anódica de pirita en un electrolito clorurado (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C). Las curvas anódicas de corriente – potencial de la Figura 5.28 difieren entre sí, debido a que el electrodo de pirita recibió un pretratamiento de pasivación durante 1 minuto en una solución lixivante a una concentración de ion cúprico de 0,05 M y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C), lo que llegó a tener un efecto en su polarización.

En la Figura 5.28 se observa dos regiones a lo largo de la curva corriente – potencial. Desde el potencial de reposo de cada experimento hasta aproximadamente 0,75 V vs Ag/AgCl existió un comportamiento lineal (región pasiva) donde a temperaturas más altas la pendiente fue más pronunciada. Desde 0,75 V hasta 1,20 V vs Ag/AgCl se observa un comportamiento exponencial (región transpasiva) donde existió una considerable caída en la densidad de corriente. En la región transpasiva a medida que aumentó la temperatura en el sistema, la densidad de corriente tendió a decrecer en potenciales menores. Antes de realizar el barrido del potencial anódico sobre el electrodo de pirita, se midió el potencial de reposo (potencial de circuito abierto). El valor del potencial de reposo del electrodo de pirita pasivado con la solución lixivante 0,05 M Cu^{2+} a 50°C, 65°C y 80°C fue de 0 V vs Ag/AgCl; – 0,02 V vs Ag/AgCl y – 0,12 V vs Ag/AgCl, respectivamente. A partir de los resultados anteriores, se determinó que el potencial de reposo fue disminuyendo a medida que la temperatura incrementó, por lo que la disolución del mineral inició a potenciales más bajos cuando en el sistema existió mayor temperatura.

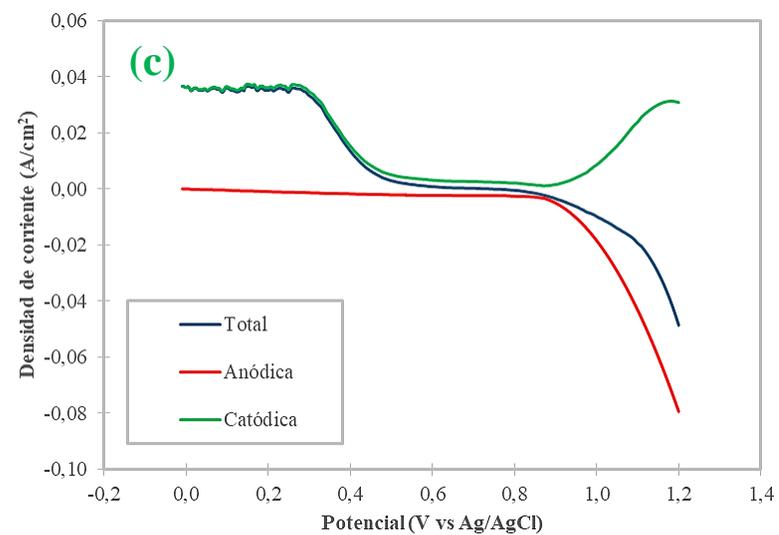
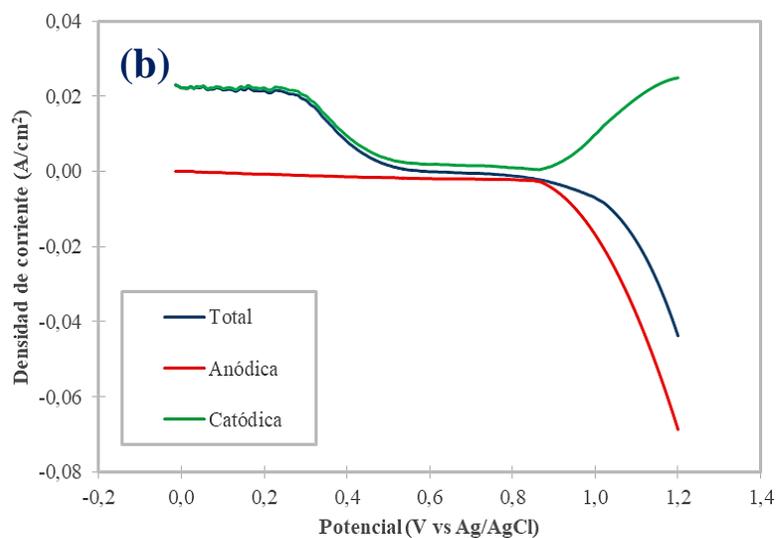
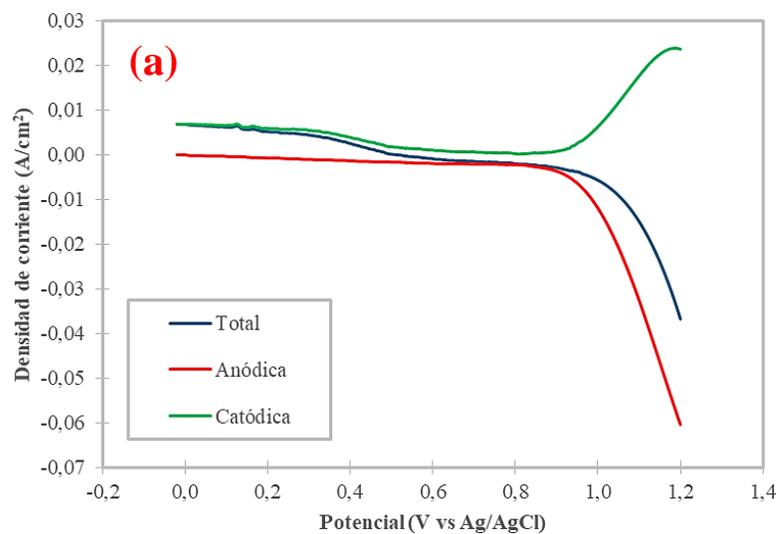


Figura 5.26. Curva de polarización anódica, total y catódica neta de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) en 0,05 M Cu²⁺ (a); 0,25 M Cu²⁺ (b) y 0,50 M Cu²⁺ (c) a 65°C.

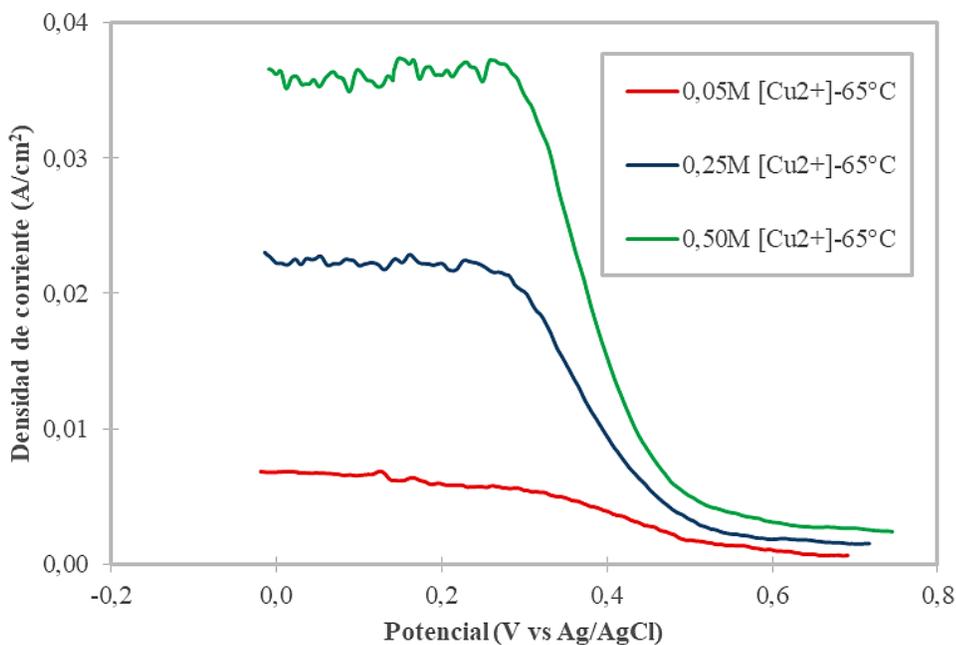


Figura 5.27. Curvas catódicas netas de la polarización de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentración de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

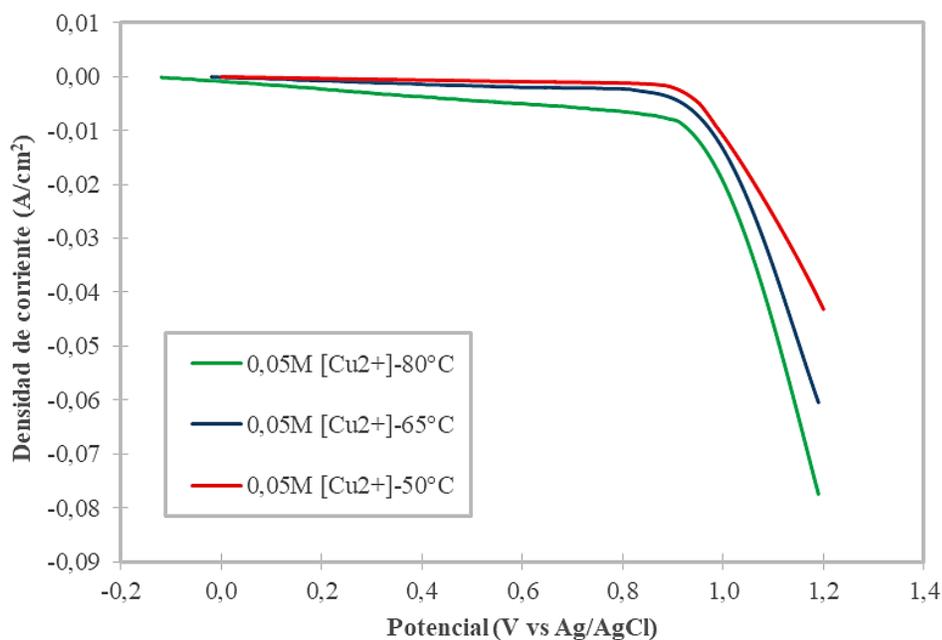


Figura 5.28. Curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en una solución de 0,05 M Cu²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).

5.6.2.2. Polarización total de pirita en medio cloruro.

Las curvas corriente – potencial de la Figura 5.29 muestran la polarización total del electrodo de pirita en un electrolito compuesto por 0,05 M Cu²⁺, 4 M NaCl y 0,1 M HCl y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C). Los barridos de potencial se realizaron desde 1,20 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo de cada condición.

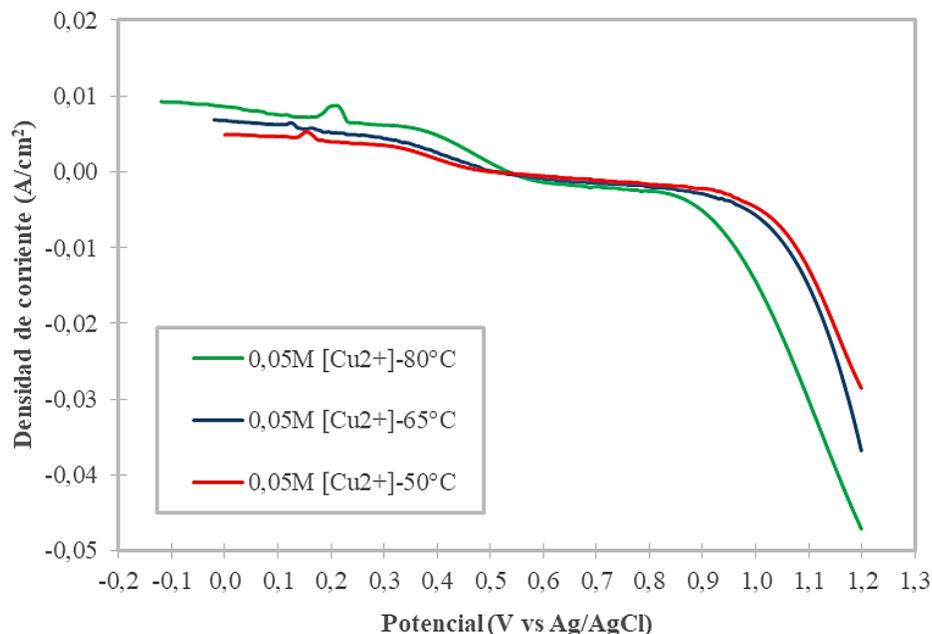


Figura 5.29. Curvas de polarización total de pirita pasivada en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) en una solución de 0,05 M Cu²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).

En la Tabla 5.18 se muestra los potenciales mixtos medidos en este sistema junto con los potenciales redox de la solución, cabe mencionar que el potencial mixto fue medido 1 minuto después que se sumergiera el electrodo en la solución. Como era de esperarse los potenciales mixtos establecidos en el sistema electroquímico fueron menores a los potenciales redox de la solución.

Tabla 5.19. Datos del potencial obtenidos a partir de la polarización total de la pirita a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	Potencial redox (V vs Ag/AgCl)	Potencial Mixto (V vs Ag/AgCl)
50	0,05	0,648	0,502
65	0,05	0,691	0,514
80	0,05	0,708	0,539

5.6.3.3. Reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

En la Figura 5.30 (a), 5.30 (b) y 5.30 (c) se muestran el pack de curvas de polarización (anódica, total y catódica) de pirita a diferentes temperaturas. Las curvas de barrido anódico y las curvas del barrido total fueron determinadas experimentalmente, mientras que las curvas catódicas fueron determinadas por diferencia entre la densidad de corriente de la polarización total y la densidad de corriente de la polarización anódica.

En estas figuras se observa que la rama anódica de la curva de polarización total difiere de la polarización anódica, esto puede estar asociado a que el barrido anódico se realizó solo con la solución base clorurada (4 M NaCl + 0,1 M HCl) mientras que en el barrido total la solución además poseía 0,05 M Cu²⁺. Por otro lado, la rama catódica de la curva de polarización total fue similar a la polarización catódica neta, debido a que la corriente que existió en la curva anódica fue muy baja a potenciales más cercanos al potencial de reposo y al realizar la diferencia entre la curva total y la anódica, dio como resultado una curva catódica levemente superior a la curva total.

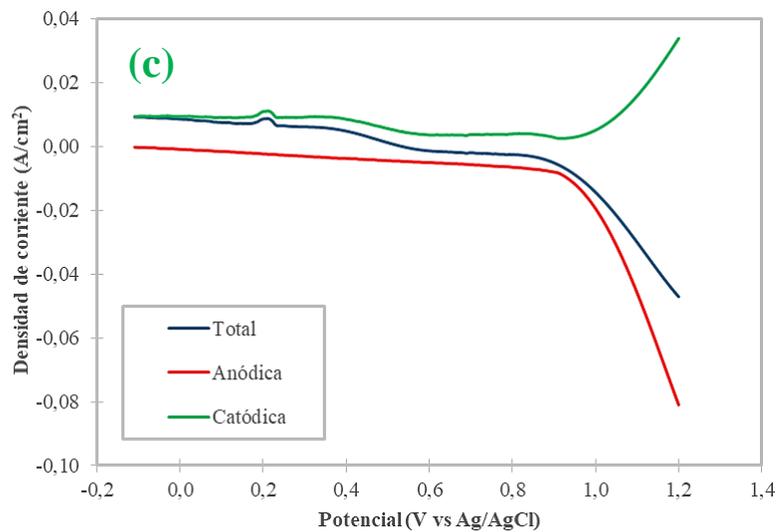
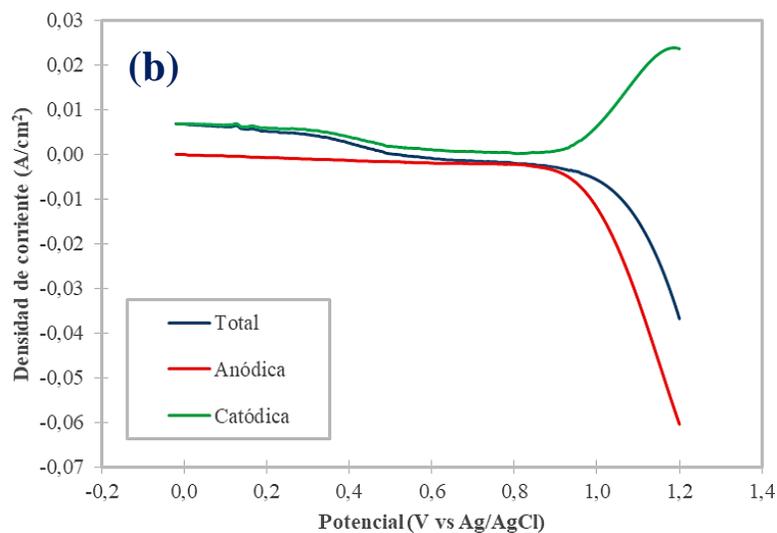
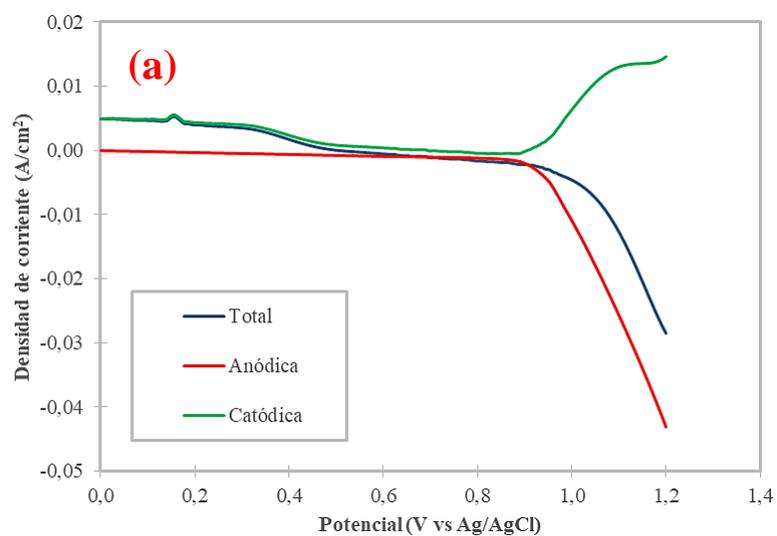


Figura 5.30. Curva de polarización anódica, total y catódica neta de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) con 0,05 M Cu²⁺ y a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c).

Finalmente, las curvas catódicas netas a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 5.31. Las curvas catódicas fueron graficadas desde el potencial redox de la solución hasta el potencial de reposo de la pirita. En esta figura se distingue que en las tres curvas catódicas la densidad de corriente fue baja en el rango de potencial entre el potencial redox de la solución y el potencial mixto. También se observa que a medida que aumentó la temperatura en el electrolito la reducción de ion cúprico en la superficie de pirita inició a potenciales más elevados y que la densidad de corriente límite llegó a alcanzar valores mucho más altos.

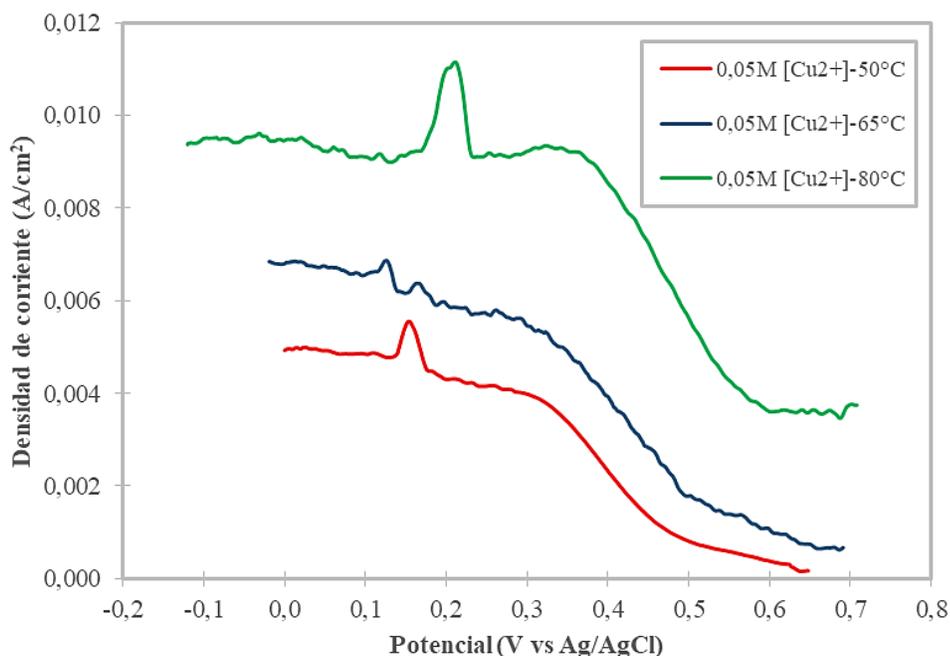


Figura 5.31. Curvas catódicas netas de la polarización de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) con 0,05 M Cu^{2+} y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).

5.7. Modelos cinéticos de la polarización de pirita en medio cloruro.

5.7.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.

5.7.1.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.

A partir de las curvas de polarización anódica de pirita pasivada en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} y 0,50 M Cu^{2+}) y 65°C (Figura 5.24), se determinaron los parámetros cinéticos electroquímicos de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro. Al existir dos regiones marcadas, estos parámetros se determinaron para el intervalo de sobrepotencial de 0 – 0,75 V vs Ag/AgCl (región pasiva) y para el intervalo 0,75 – 1,20 V vs Ag/AgCl (región transpasiva). La región pasiva tuvo un comportamiento lineal donde existía control por transferencia de carga, es por ello que para el ajuste se utilizó la Ecuación 2.17, mientras que la región transpasiva al tener un comportamiento exponencial se utilizó la Ecuación 2.16.

La Ecuación 5.13, 5.14 y 5.15 describe la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro pasivada durante 1 minuto en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico y en un rango de sobrepotencial entre 0 – 0,75 V vs Ag/AgCl. Al tener un comportamiento lineal el único parámetro que se determinó fue la densidad de corriente de intercambio (i_{01}).

$$i = 2,976 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.13]$$

$$i = 3,071 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.14]$$

$$i = 3,769 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.15]$$

Por otro lado, la Ecuación 5.16, 5.17 y 5.18 describe la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro pasivada durante 1 minuto en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico y en un rango de sobrepotencial entre 0,75 – 1,20 V vs Ag/AgCl. Los parámetros que rigieron la polarización de esta sección fueron: la densidad de corriente de intercambio (i_{02}) y el coeficiente de transferencia (α).

$$i = 4,622 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9233)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.16]$$

$$i = 6,265 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9249)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.17]$$

$$i = 7,677 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9252)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.18]$$

En la Figura 5.32 se muestran las curvas originales de la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro pasivada en soluciones con diferentes concentraciones de ion cúprico junto con el modelo propuesto. Como se observa en la figura la correlación de los datos fue alta, por lo que en todos los casos se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0,99.

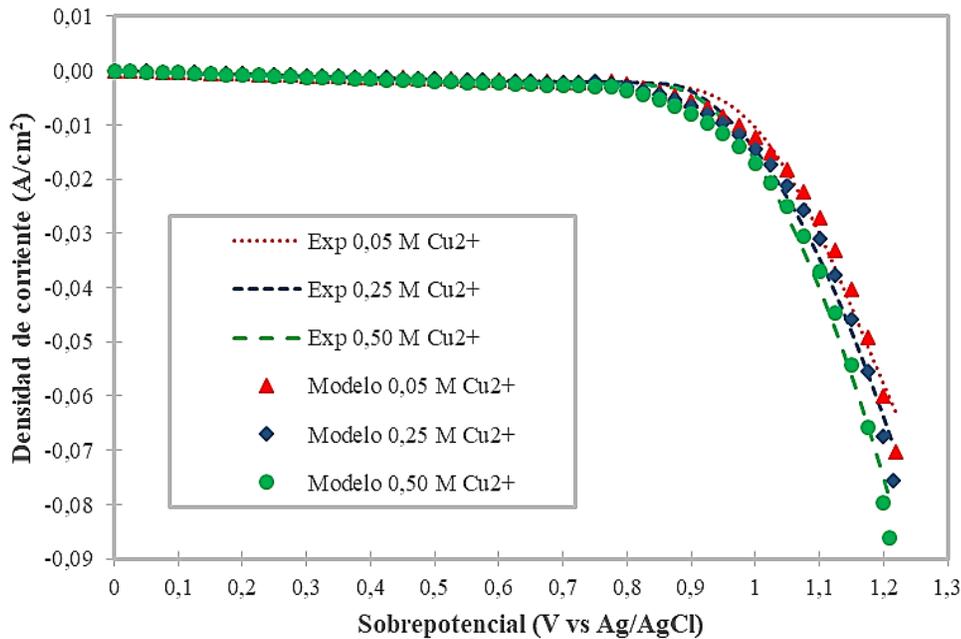


Figura 5.32. Modelo de las curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en soluciones con diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

En la Tabla 5.20 se muestra un resumen de los parámetros cinéticos electroquímicos de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro. A partir de estos resultados se determinó que la densidad de corriente de intercambio para la sección lineal (i_{01}) y para sección exponencial (i_{02}) aumentó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en la solución utilizada en la pasivación del electrodo, de igual manera el coeficiente de transferencia (α), sin embargo, la diferencia entre ellos fue mínima. Con la tendencia de los parámetros anteriores se pudo establecer que el pretratamiento de pasivación en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico favoreció la velocidad de disolución de la pirita en medio cloruro.

Tabla 5.20. Resumen de los parámetros cinéticos de polarización anódica de pirita en un medio cloruro pasivada en soluciones con diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu ²⁺] (mol/L)	T (°C)	R ²	Potencial de reposo (V vs Ag/AgCl)	Densidad de corriente de intercambio (i_{01}) (A/cm ²)	Densidad de corriente de intercambio (i_{02}) (A/cm ²)	Coefficiente de transferencia (α)
0,05	65	0,991	-0,020	$2,976 \cdot 10^{-5}$	$4,622 \cdot 10^{-6}$	0,9233
0,25	65	0,991	-0,015	$3,071 \cdot 10^{-5}$	$6,265 \cdot 10^{-6}$	0,9249
0,50	65	0,992	-0,010	$3,769 \cdot 10^{-5}$	$7,677 \cdot 10^{-6}$	0,9252

5.7.1.2. Reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

A partir de las curvas catódicas netas de pirita a diferentes concentraciones de ion cúprico se determinaron los parámetros cinéticos electroquímicos de la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro (Figura 5.27). Las curvas catódicas al tener un comportamiento exponencial donde existía control por transferencia de carga a potenciales más positivos y control por transferencia de masa a potenciales más negativos para el ajuste se utilizó la Ecuación 2.21.

La Ecuación 5.19, 5.20 y 5.21 describe la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico. Los parámetros que se determinaron para este modelo fueron: la densidad de corriente límite (i_L), la densidad de corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia (α).

$$i = 9,380 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{i}{5,994 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,486 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.19]$$

$$i = 5,082 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{i}{2,302 \cdot 10^{-2}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,539 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.20]$$

$$i = 1,906 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{i}{3,739 \cdot 10^{-2}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,623 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.21]$$

En la Figura 5.33 se muestra la curva original la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico junto con el modelo propuesto. Los coeficientes de correlación (R^2) que se obtuvieron a partir de este ajuste fueron superiores a 0,9 por lo que en todos los casos se consideró que la correlación de los datos fue apropiada.

En la Tabla 5.21 se muestra un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos de la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico. A partir de estos resultados se determinó que la densidad de corriente de intercambio (i_0) fue menor

a medida que se incrementó el ion cúprico en la solución clorurada, lo que indica que la reacción de reducción de ion cúprico en la superficie de la pirita fue más lenta a concentraciones de ion cúprico más altas. La densidad de corriente límite (i_L) aumentó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en la solución clorurada, debido a que densidad de corriente límite debe ser proporcional a la concentración del agente oxidante en el electrolito.

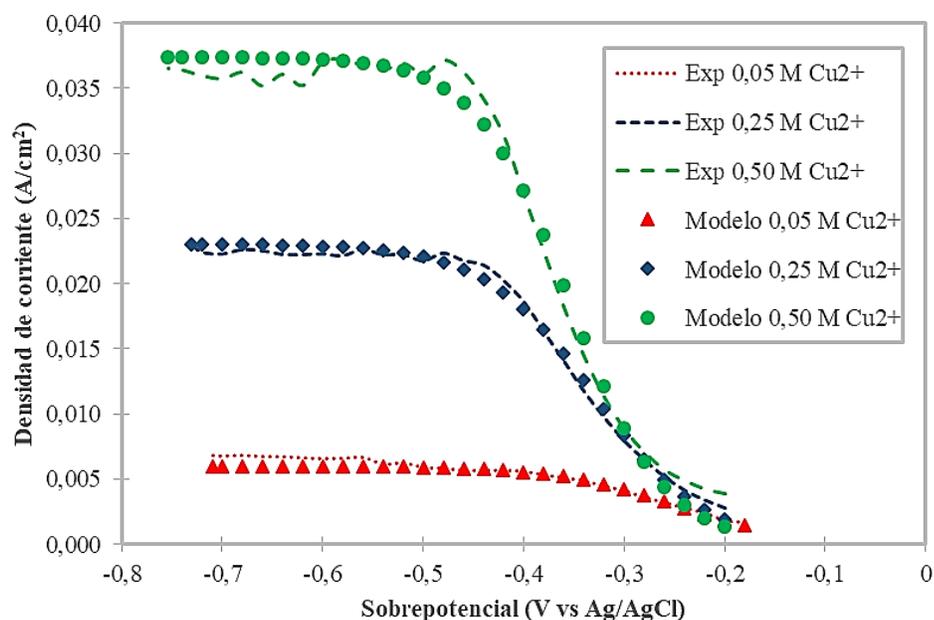


Figura 5.33. Modelo de las curvas de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu^{2+} ; 0,25 M Cu^{2+} ; 0,50 M Cu^{2+}) y a 65°C.

Por otro lado, el coeficiente de transferencia (α) aumentó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en la solución clorurada. El coeficiente de transferencia (α) está relacionado con la pendiente de la curva de polarización, según la Figura 5.33, la pendiente de las curvas tendieron a ser más verticales a medida que aumentó la concentración de ion cúprico, por lo que este coeficiente aumentó de igual manera.

Tabla 5.21. Resumen de los parámetros cinéticos la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu^{2+}] (mol/L)	T (°C)	R^2	Densidad de corriente de intercambio (i_0) (A/cm^2)	Densidad de corriente límite (i_L) (A/cm^2)	Coefficiente de transferencia (α)
0,05	65	0,981	$9,380 \cdot 10^{-5}$	$5,994 \cdot 10^{-3}$	0,486
0,25	65	0,995	$5,082 \cdot 10^{-5}$	$2,302 \cdot 10^{-2}$	0,539
0,50	65	0,992	$1,906 \cdot 10^{-5}$	$3,739 \cdot 10^{-2}$	0,623

Finalmente, a partir de las ecuaciones planteadas para la disolución de la pirita (modelo anódico) y para la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de la pirita (modelo catódico) a diferentes concentraciones de ion cúprico, se realizó el diagrama de Evans que se observa en la Figura 5.34. Los puntos de intersección de cada par de curvas representan el potencial en el cual la densidad de corriente neta anódica es igual a la densidad de corriente neta catódica, es decir, la velocidad con la que el mineral se disuelve, según la teoría del potencial mixto.

El potencial y la densidad de corriente de corrosión experimental y modelados se muestran en la Tabla 5.22. Según esta tabla se puede que los datos experimentales y modelados tuvieron magnitudes similares y tendencia de ascenso a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en el sistema.

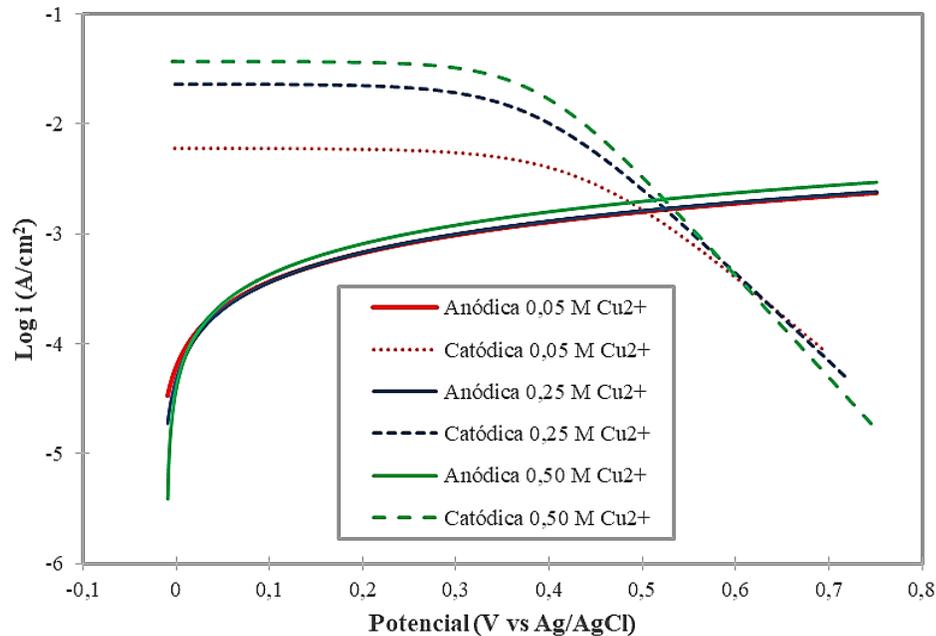


Figura 5.34. Diagrama de Evans de la pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a diferentes concentraciones de ion cúprico (0,05 M Cu²⁺; 0,25 M Cu²⁺; 0,50 M Cu²⁺) y a 65°C.

Tabla 5.22. Datos experimentales y modelados del potencial y densidad de corriente de corrosión de la pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico.

[Cu ²⁺] (mol/L)	T (°C)	Potencial Mixto Experimental (V vs Ag/AgCl)	Densidad de corriente de corrosión Experimental (i _{corr})(A/cm ²)	Potencial Mixto Modelo (V vs Ag/AgCl)	Densidad de corriente de corrosión Modelo (i _{corr})(A/cm ²)
0,05	65	0,514	1,576·10 ⁻³	0,502	1,601·10 ⁻³
0,25	65	0,531	1,796·10 ⁻³	0,523	1,702·10 ⁻³
0,50	65	0,558	2,267·10 ⁻³	0,533	2,070·10 ⁻³

5.7.2. Efecto de la temperatura.

5.7.2.1. Polarización anódica de pirita en medio cloruro.

A partir de las curvas de polarización anódica de pirita a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C) de la Figura 5.28, se determinaron los parámetros cinéticos electroquímicos de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro. El pretratamiento de pasivación que recibió el electrodo en este caso fue en una solución 0,05 M Cu²⁺. Al existir dos zonas marcadas en las curvas de polarización anódica estos se determinaron para dos intervalos. Para el intervalo donde la curva de polarización tuvo un comportamiento lineal (región pasiva de 0 – 0,75 V vs Ag/AgCl), se utilizó la Ecuación 2.17 y para el otro intervalo donde hubo un comportamiento exponencial (región transpasiva de 0,75 V – 1,20 V vs Ag/AgCl) se utilizó la Ecuación 2.16.

La Ecuación 5.22, 5.23 y 5.24 describe la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas en un sobrepotencial entre 0 – 0,75 V vs Ag/AgCl. Al tener un comportamiento lineal el único parámetro que se determinó fue la densidad de corriente de intercambio (i_{01}).

$$i = 1,437 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.22]$$

$$i = 2,976 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.23]$$

$$i = 7,337 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{-nF}{RT} \eta \right) \quad [5.24]$$

Por otro lado, la Ecuación 5.25, 5.26 y 5.27 describe la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas y en un rango de sobrepotencial entre 0,75 – 1,20 V vs Ag/AgCl. Los parámetros que rigieron la polarización de esta sección fueron: la densidad de corriente de intercambio (i_{02}) y el coeficiente de transferencia (α).

$$i = 2,370 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9229)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.25]$$

$$i = 4,622 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9233)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.26]$$

$$i = 8,148 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{(1 - 0,9288)nF}{RT} \eta\right) \quad [5.27]$$

En la Figura 5.35 se muestran las curvas originales de la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas junto con el modelo propuesto. A partir de una regresión lineal entre los datos experimentales y los modelados se calculó el coeficiente de correlación (R^2), el cual en todos los casos fue superior a 0,9.

En la Tabla 5.23 se muestra un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos para la polarización anódica de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas. A partir de estos resultados se determinó que la densidad de corriente de intercambio para la sección lineal (i_{01}) y para sección exponencial (i_{02}) aumento a medida que se incrementó la temperatura en el sistema, de igual manera el coeficiente de transferencia (α); sin embargo, la diferencia entre ellos fue mínima. La tendencia ascendente de los parámetros cinéticos anteriores (i_{01} , i_{02} y α) con el incremento de la temperatura en el pretratamiento de pasivación y en la polarización demuestra que la pirita fue más propensa a disolverse a temperaturas más elevadas.

Tabla 5.23. Resumen de los parámetros cinéticos de la polarización anódica de pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu ²⁺] (mol/L)	R ²	Potencial de reposo (V)	Densidad de corriente de intercambio (i_{01}) (A/cm ²)	Densidad de corriente de intercambio (i_{02}) (A/cm ²)	Coefficiente de transferencia (α)
50	0,05	0,981	0,000	$1,437 \cdot 10^{-5}$	$2,370 \cdot 10^{-6}$	0,9229
65	0,05	0,991	-0,020	$2,976 \cdot 10^{-5}$	$4,622 \cdot 10^{-6}$	0,9233
80	0,05	0,995	-0,120	$7,337 \cdot 10^{-5}$	$8,148 \cdot 10^{-6}$	0,9288

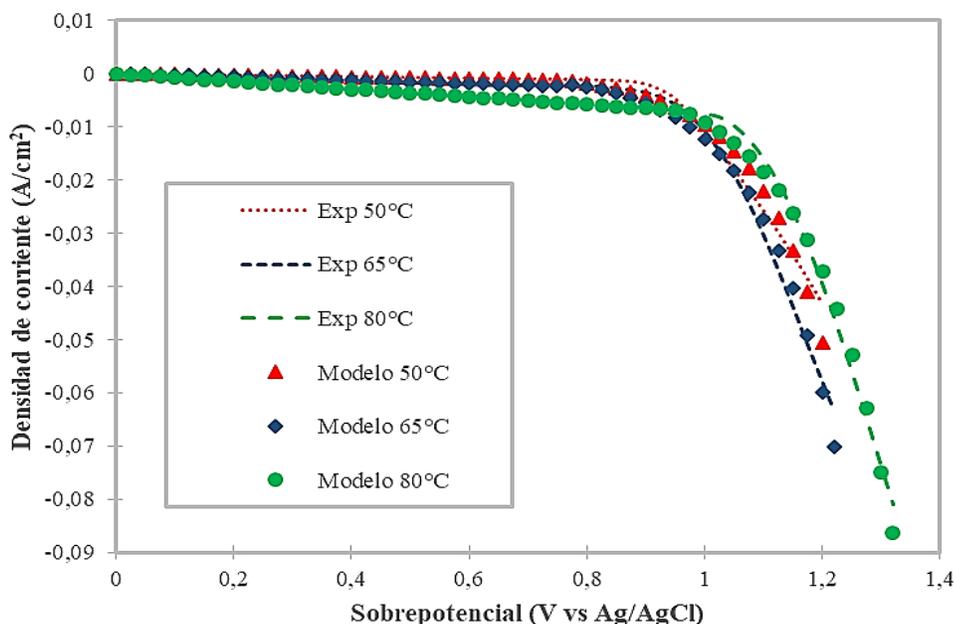


Figura 5.35. Modelo de las curvas de polarización anódica de pirita en un medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) pasivada durante 1 minuto en una solución con 0,05 M Cu²⁺ y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).

5.7.2.2. Reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

A partir de las curvas catódicas netas de pirita en un electrolito clorurado compuesto por: 0,05 M Cu²⁺, 4M NaCl y 0,1M HCl a diferentes temperaturas (50°C, 65°C y 80°C), Figura 5.31, se determinaron los parámetros cinéticos electroquímicos de la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro. Las curvas catódicas tuvieron un comportamiento exponencial donde existía control por transferencia de carga a potenciales más positivos y control por transferencia de masa a potenciales más negativos. Es por ello que para el ajuste se utilizó la Ecuación 2.21.

La Ecuación 5.28, 5.29 y 5.30 describe la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas. Los parámetros que se determinaron para este modelo fueron: la densidad de corriente límite (i_L), la densidad de corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia (α).

$$i = 2,813 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{i}{4,293 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,594 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.28]$$

$$i = 9,380 \cdot 10^{-5} \left(1 - \frac{i}{5,994 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,486 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.29]$$

$$i = 7,690 \cdot 10^{-4} \left(1 - \frac{i}{9,617 \cdot 10^{-3}} \right) \cdot \exp \left(\frac{-0,427 n F}{R T} \eta \right) \quad [5.30]$$

En la Figura 5.36 se muestra la curva original la reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas junto con el modelo propuesto. Los coeficientes de correlación (R^2) que se obtuvieron a partir de este ajuste fueron superiores a 0,9. La correlación no llegó a ser mayor debido a que al final de cada curva existió un peak que alteró la densidad de corriente límite, sin embargo, los valores de correlación que se obtuvieron fueron aceptables.

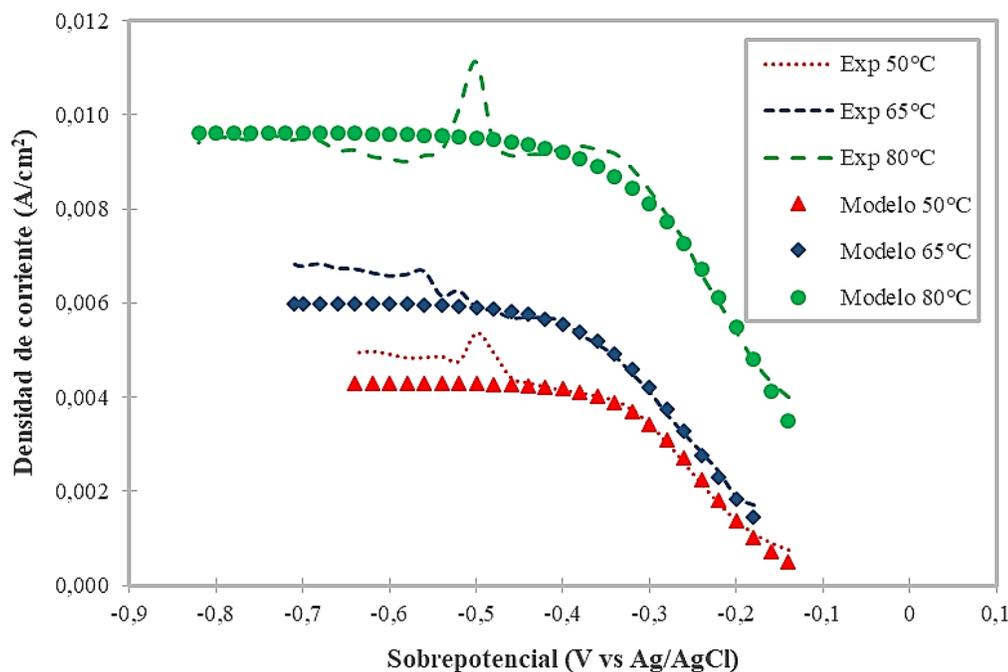


Figura 5.36. Modelo de las curvas de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a $0,05 \text{ M Cu}^{2+}$ y a diferentes temperaturas (50°C , 65°C , 80°C).

En la Tabla 5.24 se muestra un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos de la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas. A partir de estos resultados se determinó que la densidad de corriente de intercambio (i_0), la densidad de corriente límite (i_L) aumentaron a medida que se incrementó la temperatura en la solución clorurada; sin embargo, la tendencia del coeficiente de transferencia (α) fue en descenso con el aumento de la temperatura.

Según las densidades de corriente de intercambio (i_0) de la Tabla 5.24, la reacción de reducción de ion cúprico en la superficie de la pirita fue más lenta a bajas temperaturas. En lo respecta a la densidad de corriente límite (i_L), esta se ve influenciada positivamente por la temperatura según la Ley de Fick, es por ello, que en este estudio se obtuvieron densidades de corriente límite más elevadas cuando la temperatura fue mayor. Por otro lado, el coeficiente de transferencia (α) decreció con el aumento de temperatura; es decir, la pendiente de la curva de polarización fue menor a temperaturas superiores.

Tabla 5.24. Resumen de los parámetros cinéticos de la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en un medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu^{2+}] (mol/L)	R^2	Densidad de corriente de intercambio (i_0) (A/cm^2)	Densidad de corriente límite (i_L) (A/cm^2)	Coefficiente de transferencia (α)
50	0,05	0,975	$2,813 \cdot 10^{-5}$	$4,293 \cdot 10^{-3}$	0,594
65	0,05	0,981	$9,380 \cdot 10^{-5}$	$5,994 \cdot 10^{-3}$	0,486
80	0,05	0,934	$7,690 \cdot 10^{-4}$	$9,617 \cdot 10^{-3}$	0,427

Finalmente, a partir de las ecuaciones planteadas para la disolución de la pirita (modelo anódico) y para la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de la pirita (modelo catódico) a diferentes

temperaturas se realizó el diagrama de Evans que se muestra en la Figura 5.37. Los puntos de intersección de cada par de curvas representan el potencial y la densidad de corriente de corrosión, es decir, el potencial en el cual la densidad de corriente de la rama anódica es igual a la densidad de corriente de la rama catódica. Lo que representa la velocidad de disolución del mineral, según la teoría del potencial mixto.

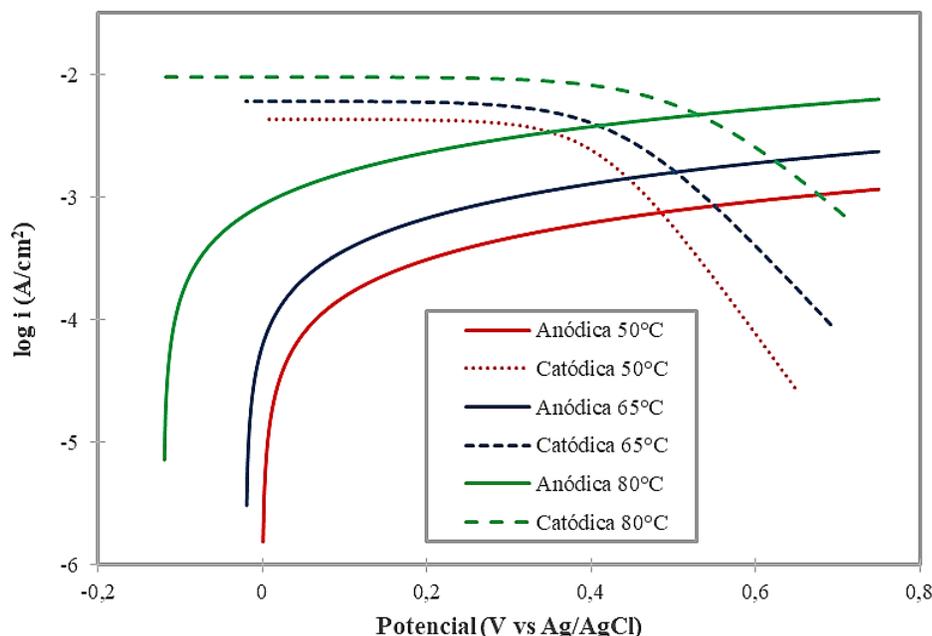


Figura 5.37. Diagrama de Evans de la pirita en medio cloruro (4 M NaCl + 0,1 M HCl) a 0,05 M Cu^{2+} y a diferentes temperaturas (50°C, 65°C, 80°C).

En la Tabla 5.25 se muestran los datos del potencial y la densidad de corriente de corrosión experimental y modelados. Según esta tabla se puede que los datos experimentales y modelados tuvieron magnitudes similares y tendencia de ascenso a medida que se incrementó la temperatura.

Tabla 5.25. Datos experimentales y modelados del potencial y densidad de corriente de corrosión de la pirita en medio cloruro a diferentes temperaturas.

T (°C)	[Cu^{2+}] (mol/L)	Potencial Mixto Experimental (V vs Ag/AgCl)	Densidad de corriente de corrosión experimental (i_{corr})(A/cm ²)	Potencial Mixto Modelo (V vs Ag/AgCl)	Densidad de corriente de corrosión Modelo (i_{corr})(A/cm ²)
50	0,05	0,502	$7,963 \cdot 10^{-4}$	0,495	$7,514 \cdot 10^{-4}$
65	0,05	0,514	$1,576 \cdot 10^{-3}$	0,502	$1,601 \cdot 10^{-3}$
80	0,05	0,539	$4,665 \cdot 10^{-3}$	0,531	$4,710 \cdot 10^{-3}$

La metodología utilizada para el ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones 2.17, 2.16 y 2.21 consistió en minimizar el error cuadrático medio que existía entre los datos experimentales y los datos modelados. Para ello se utilizó el complemento del programa Microsoft Excel denominado Solver, el cual encontró los parámetros óptimos para cada curva de polarización bajo ciertas restricciones impuestas. Además, para corroborar que los parámetros cinéticos electroquímicos determinados eran adecuados se realizaron esquemas gráficos linealizando las ecuaciones 2.17, 2.16 y 2.21 según Tafel. Un ejemplo de cálculo se muestra en el Anexo C.

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN

6.1. Ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.

A partir de los ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico se determinó que las variables evaluadas (la concentración del agente oxidante y la temperatura) influyeron positivamente sobre la disolución de este mineral. Cuando la solución lixiviante poseía mayor concentración de ion cúprico y/o estaba a temperaturas más elevadas, el mineral se disolvió en mayor proporción, obteniéndose recuperaciones de hierro y sulfatos más altas al final del proceso.

Si bien es cierto, la tendencia de las curvas de recuperación de hierro en el tiempo fueron ascendentes, a las 75 horas de lixiviación, en la curva a 0,50 M Cu^{2+} y a 65°C (Figura 5.4) se observó que existió un salto de la concentración de hierro. Este mismo suceso también se observó a las 60 horas de lixiviación a 0,05 M Cu^{2+} y a 80°C (Figura 5.7). A partir del comportamiento que existió en estos ensayos se postula que el instante donde la concentración de hierro aumentó y se observó este salto fue el instante donde se desarrolló en mayor medida la formación de orificios en las partículas de pirita por acción de las condiciones oxidantes impuestas en el proceso de lixiviación, ya que en ambos casos las condiciones oxidantes fueron las más severas.

Lundström et al., 2012, lixiviaron un concentrado pirítico (99,90% de pureza) en un medio cloruro (4,8 M NaCl), a pH 2, a 0,30 M Cu^{2+} y a 95°C. Luego de 2 horas de lixiviación, la recuperación de hierro que obtuvieron fue de 1,44%. En este estudio la recuperación de hierro a 0,05 M Cu^{2+} y 65°C fue de 0,25% en 2 horas de lixiviación. La recuperación de hierro reportada por Lundström et al., 2012 fue de mayor magnitud debido a que utilizaron una concentración de ion cúprico y una temperatura mas elevada a la utilizada en este estudio. Este comportamiento permitió verificar lo que se estableció en este estudio, es decir, ayudo a validar el efecto positivo que tienen el aumento de estas variables en el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico.

El monitoreo del potencial en los ensayos de lixiviación permitió verificar que la disolución de la pirita esta fuertemente influenciada con el potencial establecido en el sistema. Cuando en el proceso existieron potenciales mas altos, la recuperación de hierro y sulfatos fueron mayores. Desde el punto de vista de la ecuación de Nernst, el potencial es proporcional a la temperatura y al logaritmo natural de la concentración del agente oxidante, es por ello que el aumento de la temperatura y de la concentración de ion cúprico favorecieron el poder oxidante de la solución de lixiviación.

Chandra y Gerson, 2011 realizaron experimentos de lixiviación de pirita en un medio cloruro (1 M HCl), a pH 1, a una temperatura de 75°C y a un potencial constante de 0,70 y 0,90 V vs EHE (0,513 y 0,713 V vs Ag/AgCl) utilizando ion férrico en su sistema. La recuperación de hierro que obtuvieron en 2 horas de lixiviación fue de 3% y 10%, respectivamente. Los resultados reportados por Chandra y Gerson, 2011 muestran que el potencial es una variable importante dentro del proceso de disolución de la pirita, suceso similar al obtenido en este estudio con ion cúprico. Lo que lleva a establecer que el mecanismo de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico es un mecanismo electroquímico.

La lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico al ser un proceso análogo a la biolixiviación de sulfuros con ion férrico (Bobadilla – Fazzini et al., 2017), la tendencia del potencial en el tiempo puede ser descrita en base a los fundamentos del estudio de Vargas y Davis – Belmar, 2014. A partir de estos antecedentes en esta investigación se plantea que en el sistema de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico interactúan simultáneamente dos

velocidades, la velocidad de generación de Cu^+ (por oxidación de la pirita) y la velocidad de oxidación de Cu^+ . La velocidad que predominó en el sistema determinó el comportamiento del potencial (descenso-ascenso-estabilización) de la curva E vs t.

De acuerdo con la Figura 5.5 y 5.8, aproximadamente en las primeras 2 horas del proceso de lixiviación de pirita existió una caída drástica de potencial debido a que en esa sección predominó la velocidad de generación de Cu^+ por oxidación de la pirita; es decir, la tasa de transferencia de electrones desde la pirita al Cu^{2+} fue mayor a la velocidad de transferencia de electrones de Cu^+ a O_2 . A continuación en la sección entre 2 y 24 horas del proceso, el potencial de la solución lixivante aumentó ligeramente, por lo que en este caso la velocidad de oxidación de Cu^+ fue mayor que la velocidad de generación de Cu^+ por oxidación de la pirita. En la última sección, de 24 horas en adelante, el potencial se mantuvo prácticamente estable; es decir, las velocidades llegaron a ser iguales, por lo tanto la relación $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ en solución no cambió y un valor pseudo – estacionario se estableció en el proceso.

Los análisis de hierro y sulfatos de las soluciones lixiviantes finales permitieron determinar las razones molares $\text{Fe} / \text{SO}_4^{-2}$ a cada condición evaluada. Con las razones molares $\text{Fe} / \text{SO}_4^{-2}$ se pudo establecer que en las partículas de pirita existía azufre elemental que no llegaba a disolverse, sin embargo, este azufre elemental fue disminuyendo cuando las condiciones de oxidación fueron mayores, es decir con el aumento de la concentración del ion cúprico y la temperatura. En ningún caso la razón molar $\text{Fe} / \text{SO}_4^{-2}$ en solución llegó disminuir a tal punto de ser igual a la razón molar Fe / S de la muestra sin lixiviar (muestra inicial).

En los análisis SEM de las partículas lixiviadas se pudo visualizar que la disolución del mineral ocurrió de manera localizada formándose orificios y grietas alrededor de toda la partícula, los cuales aumentaron en cantidad y profundidad a medida que se aumentó la concentración de ion cúprico y la temperatura, lo que es acorde con la cantidad de sulfatos formados en el proceso. Entre los posibles factores que determinan los sitios donde ocurre la disolución de la pirita están: factores de génesis (incluyen inclusiones, fracturas, bordes y demás defectos de origen) y factores de proceso (incluyen inclusiones, fracturas y demás defectos generados por procesos de reducción de tamaño como: chancado y molienda) (McKibben y Barnes, 1986; Sun et al., 2015). Los orificios y grietas que se visualizaron fueron los lugares donde existió una disolución completa de la pirita, es decir, lugares donde el azufre de la pirita pasó a sulfato.

Al formarse orificios y grietas en las partículas de pirita debido a su disolución, las partículas se vuelven porosas y por ende su área superficial aumenta. Este fenómeno resultaría beneficioso si se llegase a aplicar este mismo proceso lixiviación a un concentrado aurífero refractario, donde la refractariedad se asocia a la pirita, ya que al aumentar el área superficial de las partículas la solución lixivante tendrá mayor probabilidad de entrar en contacto con el metal precioso para lograr disolverlo.

Sun et al., 2015, reportaron análisis SEM de partículas de pirita lixiviadas en medio ácido en base sulfato a potencial constante de 0,80 y 0,90 V vs Ag/AgCl a 60°C utilizando ion férrico como agente oxidante. Por otro lado, McKibben y Barnes, 1986, también reportaron sus análisis SEM de partículas lixiviadas utilizando ion férrico, oxígeno disuelto y peróxido de hidrógeno como agente lixivante en un medio ácido en base cloruro y a 30°C . La morfología con la que se tornaron las partículas de Sun, et al., 2015 y McKibben y Barnes, 1986, luego del proceso de lixiviación tuvieron una apariencia similar a las obtenidas en este estudio en medio cloruro.

Por otro lado, los análisis EDX mostraron la composición elemental de la superficie de las partículas lixiviadas. Las muestras estaban compuestas principalmente de Fe y S, con trazas de Cl y Cu en unos casos provenientes del medio de lixiviación. A partir de estos análisis se determinaron las razones molares Fe / S de las partículas lixiviadas, las cuales fueron menores a la razón molar Fe / S de la partícula inicial, conforme a la disolución del mineral. Además, se pudo establecer que existió menor cantidad de azufre en la superficie de las partículas a medida que aumentó la concentración del ion cúprico y la temperatura. Estos resultados tuvieron un comportamiento contrario a la razón molar $[Fe]/[SO_4]^{-2}$ en solución, lo que es congruente.

6.2. Modelos cinéticos de lixiviación.

El modelo cinético de lixiviación del núcleo sin reaccionar fue aplicado a los ensayos de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico. Cuando se evaluó la concentración de ion cúprico, el proceso de lixiviación pasó de estar bajo régimen de control por reacción química (0,05 M Cu^{2+}) a régimen por control mixto (0,25 M Cu^{2+} y 0,50 M Cu^{2+}) a medida que aumentó el agente oxidante. De igual manera, cuando se evaluó la temperatura y esta fue aumentando, el proceso de lixiviación pasó de estar bajo régimen de control por reacción química (50°C y 65°C) a régimen de control mixto (80°C).

Los ensayos de lixiviación de pirita realizados por Sun et al., 2015, en un medio con ácido sulfúrico y ion férrico, estuvieron gobernados por control por reacción química en un rango de 30 a 75°C. Huang y Rowson, 2002, reportaron que sus experimentos de lixiviación de pirita en un medio a base de ácido nítrico de 70 a 110°C, tuvieron un régimen de control por reacción química. En el estudio de lixiviación de pirita realizado por Fowler et al., 2001, en un medio con ácido sulfúrico y ion férrico a 35°C, establecieron que existió control por reacción química. Dimitrijevic et al., 1999, reportaron que la disolución de la pirita en un medio con ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, de 25 a 50°C, se encontraba controlada por reacción química. En esta investigación el control por reacción química estuvo presente de manera total o parcial (cuando existió control mixto) en la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico.

Las constantes cinéticas de velocidad establecidas a cada concentración de ion cúprico se utilizaron para establecer el orden de dependencia del ion cúprico de la disolución de pirita en medio cloruro, el cual tuvo un valor de 0,690. Fowler et al., 2001, en sus experimentos de lixiviación, reportaron que el orden de dependencia del ion férrico fue 0,51. Mientras que Dimitrijevic et al., 1999, reportaron un orden de dependencia del peróxido de hidrógeno de 1,32. A partir de los ordenes de dependencia de los agentes lixiviantes anteriores se pudo establecer que ion cúprico en medio cloruro llegó a tener mayor influencia en la disolución del mineral que el ion férrico, sin embargo no superó al peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, las constantes cinéticas de velocidad establecidas a cada temperatura permitieron establecer la energía de activación que tuvo el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico, el cual fue de 96,883 kJ/mol. En los últimos años, se han reportado muchos valores de energía de activación para la disolución de pirita en diferentes medios de lixiviación, por ejemplo, Sun et al., 2015 reportaron una energía de activación de 56,6 kJ/mol; 55,9 kJ/mol y 51,9 kJ/mol para la lixiviación a potencial constante a 0,70 V; 0,80 V y 0,90 V vs Ag/AgCl, respectivamente. Huang y Rowson, 2002, reportaron una energía de activación entre 57 kJ/mol y 59 kJ/mol. Dimitrijevic et al., 1999, reportaron una energía de activación de 65 kJ/mol.

Finalmente, las ecuaciones que se plantearon como modelo de la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico a partir del modelo cinético del núcleo sin reaccionar, son la Ecuación 5.8 y 5.9. La Ecuación 5.8 se ajusta a lixiviaciones donde la concentración de ion cúprico sea igual o menores a 0,05 M y la temperatura sea igual o menor a 65°C, mientras que la Ecuación 5.9 se ajusta a lixiviaciones donde la concentración de ion cúprico y la temperatura sean mayores a 0,05 M y 65 °C, respectivamente. Ambas ecuaciones dieron valores similares a los valores experimentales al momento de realizar la validación.

6.3. Estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro.

La estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro fue planteada a partir de experimentos cronoamperométricos a potencial constante de 0,54 y 0,60 V vs Ag/AgCl. A partir del área bajo la curva I vs t se pudo establecer la carga establecida en el sistema y a su vez se pudo cuantificar los electrones transferidos. En la curva I vs t (Figura 5.23) se distinguió un peak pronunciado donde la corriente decreció al poco de tiempo de someter la muestra de pirita a los potenciales evaluados. Este peak se encuentra asociado a la velocidad de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro, la cual fue decreciendo en el tiempo, hasta que llegó a estabilizarse.

Antonijević et al., 2005 y Lin et al., 2014 también realizaron cronoamperometrías de pirita en medio cloruro a un potencial constante de 0,55 y 0,80 V vs SCE, respectivamente y obtuvieron una tendencia similar de las curvas I vs t de la Figura 5.23, así mismo en las cronoamperometrías de pirita en medio cloruro en presencia de iones cuprosos a un potencial constante 0,593 V y 0,745 V vs EHE reportadas por Nicol y Zhang, 2016 tuvieron la misma tendencia. Los autores anteriores de igual manera asocian el peak de caída de la corriente a la disminución de la velocidad de disolución del mineral.

La carga asociada a la disolución de pirita y la recuperación de hierro obtenida al final del proceso fue aumentando con el incremento del potencial, lo que evidencia nuevamente que la disolución de este mineral está fuertemente influenciada por el potencial. Situación similar a los experimentos de lixiviación con ion cúprico. Los electrones involucrados en la reacción de disolución de pirita, también fueron mayores con el potencial más elevado.

La estequiometría de la reacción de disolución de pirita en medio cloruro que se propuso en esta investigación (Reacción 5.1) fue realizada en base a la propuesta por Biegler y Swift, 1979 que considera que el rendimiento de los sulfatos en el sistema depende de los electrones transferidos. El aporte de este estudio en la estequiometría propuesta, es que además se consideró la posibilidad que en el producto hayan tanto iones férricos como iones ferrosos dependiendo del potencial aplicado al sistema.

El rendimiento de sulfatos determinados en base a los electrones transferidos fue proporcional al potencial aplicado. Lin et al., 2014 realizaron cronoamperometrías a un electrodo de pirita utilizando soluciones con diferentes concentraciones de cloruro (0 a 2 M), el potencial aplicado fue de 0,60 V vs SCE, a una temperatura de 25°C y durante 24 horas. El rendimiento de sulfatos que obtuvieron Lin et al., 2014 fue de 0,961 para la solución de 2 M de NaCl, por lo que se pudo deducir, en base a los resultados de este estudio que el aumento de iones cloruro en el electrolito favoreció la formación de azufre elemental, como lo han mencionado varios autores en la disolución de sulfuros.

Cuando existe un agente oxidante en un sistema de lixiviación, este es el encargado de recibir los electrones involucrados en la reacción de disolución de un mineral. A partir de la estequiometría propuesta anteriormente y la propuesta por Bouffard et al., 2006 para la reacción de disolución de pirita en medio ácido con ion férrico (Reacción 3.6), se planteó la estequiometría de la Reacción 5.4, que representa la reacción de disolución de pirita en medio cloruro con ion cúprico. Cada uno de los coeficientes pueden ser determinados conociendo el potencial de la solución y la concentración de sulfatos del sistema.

Finalmente, la estequiometría propuesta permitió cuantificar el porcentaje de azufre que se formaron en los ensayos de lixiviación, los cuales fueron inversamente proporcional a la concentración de ion cúprico y temperatura como se estableció con la razón molar Fe / S de la superficie de la muestra y con la razón molar Fe /SO₄⁻² de la solución.

6.4. Ensayos de oxidación del ion cuproso en medio cloruro.

Los ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cuproso y a diferentes temperaturas, permitieron verificar que la oxidación de este ion es una reacción rápida. Es por ello que en el proceso de lixiviación de pirita se logró mantener el poder oxidante de la solución lixivante en el tiempo, dándole continuidad al proceso de lixiviación, ya que se regeneró el ion cúprico inicial.

A partir de los ensayos de oxidación del ion cuproso en medio cloruro a diferentes concentraciones de este ion, se pudo determinar que cuando existió mayor concentración de ion cuproso en el sistema fue necesario un periodo de tiempo más amplio para llegar a oxidarlo en su totalidad. Este comportamiento indicó que la velocidad de oxidación de ion cuproso, para la regeneración del ion cúprico en el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro, será de menor magnitud cuando la solución lixivante posea altas concentraciones de ion cúprico, ya que mayor parte del ion cúprico se reducirán a ion cuproso. Este fenómeno fue análogo al descrito por Vargas y Belmar, 2014, para la biolixiviación de sulfuros con ion férrico, donde indicaron que un aumento en la concentración de agente oxidante favoreció la velocidad de disolución del mineral pero a su vez esto generó que la velocidad de oxidación del ion ferroso mediada por las bacterias fuese más lenta.

Por otro lado, en lo que respecta a los ensayos a diferentes temperaturas, la oxidación de ion cuproso en un medio cloruro se vio favorecida con el aumento de esta. Es por ello que cuando en el sistema existieron mayores temperaturas se alcanzó mayores potenciales en menor tiempo de oxidación. A partir del comportamiento que tuvo el ion cuproso con la temperatura se pudo establecer que en el proceso de lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico, el potencial llegó a estabilizarse a potenciales mayores, debido a que el incremento de la temperatura fomenta la regeneración del agente oxidante.

Varios investigadores han mencionado el comportamiento de este ion en un medio cloruro (Havlik, 2008; Hyvärinen y Hämäläinen, 2005; Limpo, 1997; Mukherjee et al., 1985), sin embargo, no se han reportado el orden de reacción, la energía de activación ni la ecuación cinética de velocidad con la que se rige este proceso de oxidación. En este estudio se determinaron las constantes cinéticas de velocidad del proceso a cada concentración de ion cuproso y a cada temperatura. De esta manera, se pudo establecer el orden de dependencia del ion cuproso en la oxidación y la energía de activación, las cuales tomaron un valor de 0,221 y 14,809 kJ/mol, respectivamente. Finalmente

la ecuación cinética de velocidad para la oxidación de ion cuproso que se propuso fue la Ecuación 5.12.

6.5. Ensayos electroquímicos de polarización de pirita en medio cloruro.

6.5.1. Polarización anódica de la pirita en medio cloruro.

En las curvas de polarización anódica de la pirita en medio cloruro, pasivada en soluciones lixiviantes a diferentes concentraciones de ion cúprico y a diferentes temperaturas se pudo distinguir dos regiones desde el potencial de reposo hasta 1,20 V vs Ag/AgCl. Una región lineal denominada como región pasiva (potencial de reposo a 0,75 V vs Ag/AgCl) y una región exponencial denominada como región transpasiva (0,75 a 1,20 V vs Ag/AgCl). La pendiente de la región lineal de las curvas de polarización anódica fue aumentando, a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico y la temperatura en la pasivación y en la polarización, mientras que, en la región exponencial existió una caída pronunciada de la densidad de corriente, la cual decreció a potenciales menores.

Lehmann et al., 2000, realizaron un estudio electroquímico de pirita mediante voltametrías cíclicas en un rango de -0,7 a 1,20 V vs SCE (-0,68 a 1,22 V vs Ag/AgCl) en un electrolito compuesto por 0,50 M H₂SO₄ y 0,50 M HCl a 25°C. En este estudio determinaron que a potenciales superiores a 1,1 V vs SCE (1,12 V vs Ag/AgCl) cuando existe iones cloruro en la solución, la densidad de corriente que se estableció en el sistema fue asociada a la oxidación de la pirita y también a la evolución del cloro gaseoso (Reacción 6.1), es por ello, que existió un peak muy pronunciado de decremento de la densidad de corriente. El comportamiento de la pirita a altos potenciales descrito por Lehmann et al., 2000, fue similar al ocurrido en este estudio.



Antonijević et al., 2005, establecieron que la curva de polarización anódica de pirita en un medio cloruro posee tres regiones, denominadas región activa, región pasiva y región transpasiva (Figura 3.1). Estas tres regiones también se pudieron visualizar en las curvas de polarización anódica presentadas por Lin et al., 2014 (Figura 3.3); sin embargo, las curvas de polarización anódica presentadas por Bryson y Crundwell, 2014 (Figura 3.2) no poseen una región activa como es el caso de las curvas de polarización anódica de este estudio. El motivo por el cual la región activa no se encuentra en las curvas de polarización de Bryson y Crundwell, 2014, y en las de este estudio fue debido a que el electrodo de pirita recibió un pretratamiento de pasivación.

En las curvas de polarización anódica presentadas por Lin et al., 2014 (Figura 3.3) de 0 a 2 M NaCl se observa que a medida que aumentó la concentración de cloruro, la pendiente de la región pasiva tendió a cero (mas horizontal) y estuvo presente en un mayor rango de potencial. En este estudio se realizó el barrido de potencial en un electrolito con 4 M NaCl por lo que la región pasiva de las curvas de polarización anódica debería estar presente en un mayor rango de potencial y la pendiente ser mas cercana a cero según lo planteado por Lin et al., 2014, lo que es acorde con los curvas de polarización determinadas en este estudio.

En lo que respecta al potencial de reposo, en esta investigación el potencial de reposo que se midió en cada condición experimental fue aumentando a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico en la solución de pasivación, mientras que con el aumento de la temperatura la tendencia del potencial de reposo fue en descenso.

Lin et al., 2014, determinaron que el potencial de reposo fue decreciendo a medida que se incrementó lo iones cloruro, cuando no existió en el electrolito iones cloruro el potencial de reposo fue 0,29 V vs Ag/AgCl, mientras que a 2 M de NaCl fue 0,12 V vs Ag/AgCl. A partir de los resultados de Lin et al., 2014 sobre el potencial de reposo se pudo establecer que los potenciales de reposo determinados en esta investigación deben ser mucho menores ya que se utilizó 4 M de NaCl, lo que es acorde con los resultados obtenidos.

Li et al., 2017 reportaron potenciales de reposo de pirita en un medio 0,5 M H₂SO₄ a diferentes temperaturas. Estos investigadores establecieron que el potencial de reposo fue menor a medida que aumentó la temperatura. El potencial de reposo que reportaron a una temperatura de 22°C fue 0,64 V vs EHE, mientras que, a una temperaturas de 65°C fue 0,58 V vs EHE. La tendencia de los resultados sobre el potencial de reposo de Li et al., 2017 es análoga a los potenciales de reposo medidos en esta investigación.

6.5.2. Reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

En las curvas de reducción de Cu²⁺ sobre la superficie de pirita en medio cloruro realizadas a diferentes concentraciones de ion cúprico y a diferentes temperaturas se pudieron distinguir una zona donde existía control por transferencia de carga y otra zona donde existía control por transferencia de masa.

En estas curvas se observó un peak en la región donde la densidad de corriente límite prevaleció, a la altura del potencial entre 0,25 V a 0,10 V vs Ag/AgCl en todas las curvas de polarización catódica de pirita. Este salto en la densidad de corriente puede estar asociado a la evolución de hidrógeno (Reacción 6.2) o de ácido sulfhídrico (Reacción 6.3) en el caso que se encuentre en la superficie del mineral azufre elemental, según el estudio electroquímico de pirita realizado por Lehmann et al., 2000 .



Las curvas catódicas de pirita reportadas por Miki y Nicol, 2008, en una solución 0,016 M Cu²⁺, 2 M NaCl y 0,2 M H₂SO₄ a una temperatura de 25°C, y por Nicol et al., 2016, en una solución 0,047 M Cu²⁺, 4 M NaCl y 0,1 M HCl a una temperatura de 25°C fueron realizadas en un rango de potencial estrecho, donde solo se muestra el intervalo donde la corriente creció exponencialmente. Miki y Nicol, 2008, alcanzaron una densidad de corriente de 2 A/m² en un rango de potencial entre 0,68 a 0,58 V vs EHE. Nicol et al., 2016, obtuvieron una densidad de corriente de 6 A/m² en un rango de potencial entre 0,88 a 0,78 V vs EHE. En este estudio en una solución 0,05 M Cu²⁺, 4M NaCl y 0,1M HCl a una temperatura de 65°C se obtuvo una densidad de corriente de 50 A/m² en un rango de potencial entre 0,51 a 0,31 V vs Ag/AgCl (0,714 a 0,514 V vs EHE). Por lo que se pudo establecer que el aumento de la concentración del ion cúprico, el aumento de la concentración de NaCl y sobre todo el aumento de la temperatura favoreció la reducción de ion cúprico en la superficie de pirita.

Por otro lado, en este estudio se pudo determinar el potencial mixto, el mismo que fue aumentando a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico y la temperatura. Miki y Nicol, 2008, reportaron un potencial mixto de 0,685 V vs EHE (0,465 V vs Ag/AgCl) después de 5 minutos de inmersión, mientras que potencial mixto que determinaron Nicol et al., 2016, en un electrodo de pirita fue de 0,735 V vs EHE (0,515 V vs Ag/AgCl) después de 10 minutos de inmersión. Los

potenciales mixtos obtenidos en este estudio a 0,25 M y 0,50 M de ion cúprico fueron más elevados debido a que poseían mayor cantidad de oxidante y a que fueron medidos a una temperatura de 65°C. El potencial a 0,05 M de ion cúprico de este estudio fue ligeramente menor al reportado por Nicol et al., 2016; sin embargo, se encuentra en el rango de error (5%) que se pudo generar en la medición.

Según los resultados de esta investigación, el potencial mixto fue incrementado a medida que se aumentó la temperatura en el sistema, esta tendencia también fue reportada por Li et al., 2017, donde realizaron mediciones del potencial mixto de pirita después de 30 minutos de inmersión en soluciones compuestas por 0,02 M Fe³⁺; 0,005 M Fe²⁺ y 0,5 M H₂SO₄ en un rango de temperatura de 22°C a 65°C. El potencial mixto que reportaron a una temperatura de 22°C fue 0,68 V vs EHE, mientras que, a una temperatura de 65°C fue 0,74 V vs EHE.

6.6. Modelos cinéticos de la polarización de pirita en medio cloruro.

6.6.1. Polarización anódica de la pirita en medio cloruro.

A partir del ajuste de los datos experimentales de las curvas de polarización anódica de la pirita en medio cloruro a la Ecuación 2.17 y 2.16 para un comportamiento lineal y exponencial, respectivamente, cuando existía control por transferencia de carga, se determinó los parámetros cinéticos electroquímicos para cada polarización anódica de la pirita pasivada en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico y en diferentes temperaturas.

Liu y Li, 2010, realizaron experimentos de polarización anódica de pirita en un electrolito ácido con 0,10 M NaCl a 25°C. Los valores de los parámetros cinéticos que determinaron fueron una densidad de corriente de intercambio entre $3,272 \cdot 10^{-6}$ A/cm² a $6,169 \cdot 10^{-6}$ A/cm² y un coeficiente de transferencia entre 0,9794 a 0,9752. La diferencia entre los valores de los parámetros cinéticos fue debido a que el electrodo de pirita recibió un pretratamiento bajo estrés diferencial entre 0 – $6 \cdot 10^5$ Pa. Liu y Li, 2010 establecieron que el pretratamiento mejoró la disolución del mineral.

Por otro lado, Lin et al., 2014, determinaron los parámetros cinéticos de la polarización de pirita en un electrolito ácido a diferentes concentraciones de NaCl (0 – 2 M) a 25°C. La densidad de corriente de intercambio aumentó de $6,1 \cdot 10^{-8}$ a $9,0 \cdot 10^{-7}$ A/cm², al igual que el coeficiente de transferencia que aumentó de 0,9956 a 0,9961 cuando se incrementó la concentración de NaCl de 0 a 2 M. A partir de estos resultados, Lin et al., 2014, establecieron que la pirita se disuelve a mayor velocidad a concentraciones de NaCl más altas.

Li et al., 2017, realizaron un estudio electroquímico de pirita en soluciones de ácido sulfúrico en un rango de temperatura de 22 a 65°C y determinaron que la densidad de corriente de intercambio aumentó de $2,3 \cdot 10^{-5}$ a $4,0 \cdot 10^{-5}$ A/cm², así mismo, el coeficiente de transferencia aumentó de 0,24 a 0,39 cuando se incrementó la temperatura de 22 a 65°C. Li et al., 2017, concluyeron que la velocidad de disolución de la pirita es directamente proporcional a la temperatura.

En esta investigación, las densidades de corriente de intercambio fueron superiores a las obtenidas por Liu y Li, 2010; Lin et al., 2014 y Li et al., 2017, mientras que los coeficientes de transferencia fueron menores a los reportados por Liu y Li, 2010 y por Lin et al., 2014. Los coeficientes de transferencia reportados por Li et al., 2017 fueron mayores a los de este estudio. A partir de estas comparaciones se pudo establecer que tanto el pretratamiento de pasivación en soluciones a

diferentes concentraciones de ion cúprico como el aumento en la concentración de NaCl y de la temperatura en el electrolito favorecieron en la velocidad de disolución de la pirita.

6.6.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

Los datos experimentales de las curvas de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro se utilizaron para ajustar a la Ecuación 2.21 debido a que en las curvas se observaba que existía control mixto. Esta ecuación permitió determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico y en diferentes temperaturas. El valor de los parámetros cinéticos electroquímicos y su tendencia mostraron que la reducción del ion cúprico sobre la superficie de pirita se ve afectada con el aumento de la concentración de ion cúprico mientras que se ve favorecida con el aumento de la temperatura. Esta tendencia en los parámetros también fue reportada por Li et al., 2017.

Nicol et al., 2016, realizaron experimentos de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en una solución 0,047 M Cu^{2+} , 4 M NaCl y 0,1 M HCl a una temperatura de 25°C y determinaron una densidad de corriente de intercambio de $2,721 \cdot 10^{-3}$ A/cm², esta densidad de corriente de intercambio reportada fue mucho mayor a las densidades de corriente de intercambio de este estudio, esta diferencia puede estar relacionada a la metodología de barrido utilizada, ya que Nicol et al., 2016, realizaron barridos desde el potencial mixto al potencial de reposo y en esta investigación se realizaron desde 1,20 V vs Ag/AgCl hasta el potencial de reposo. Además, Nicol et al., 2016, presentaron curvas de polarización total. Miki y Nicol, 2008, también realizaron experimentos de reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en una solución 0,016 M Cu^{2+} , 2 M NaCl y 0,2 M H_2SO_4 a una temperatura de 25°C; sin embargo, no reportaron los parámetros cinéticos de la polarización.

Los modelos planteados tanto para la zona anódica como para la catódica fueron representados en un diagrama de Evans que permitió determinar el potencial y la densidad de corriente de corrosión. En todos los casos los valores experimentales de potencial y la densidad de corriente de corrosión fueron similares a los valores determinados a partir de los modelos planteados. De esta manera se pudo validar las ecuaciones propuestas en esta investigación y además comprobar que la disolución de pirita en medio cloruro se basa en los fundamentos de la teoría del potencial mixto.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

El conjunto de resultados obtenidos en esta investigación permitieron concluir que la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico posee un mecanismo electroquímico, ya que la disolución del mineral se encuentra fuertemente influenciada con el potencial que se establece en el sistema.

La concentración de ion cúprico y la temperatura tuvieron un efecto positivo sobre la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico, debido a que estas variables contribuyeron a que en el sistema existiera potenciales más elevados. Esto se pudo establecer a partir del monitoreo del potencial, de la recuperación de hierro y de la concentración final de sulfatos en el proceso, las cuales fueron mayores con el aumento de la concentración de ion cúprico y la temperatura. Así mismo, la morfología con la que se tornaron las partículas lixiviadas corroboró este efecto.

La lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico estuvo en un régimen de control por reacción química cuando en el proceso la concentración de agente oxidante fue igual o inferior a 0,05 M y cuando la temperatura fue igual e inferior a 65°C. El régimen de control mixto apareció en el proceso a concentraciones de agente oxidante y temperaturas superiores a 0,05 M y 65°C, respectivamente. Es por ello que en esta investigación se establecieron dos ecuaciones cinéticas de velocidad para la reacción de disolución de pirita, la Ecuación 5.8 y la Ecuación 5.9, en base al orden de dependencia del ion cúprico y la energía de activación.

Los experimentos cronoamperométricos de partículas de pirita en medio cloruro probaron nuevamente que la disolución de este mineral tuvo gran dependencia del potencial aplicado. Ya que tanto la carga, como el número de electrones, como la recuperación de hierro fueron superiores a un potencial más elevado.

La estequiometría propuesta para la disolución de pirita en medio cloruro (Reacción 5.1) de esta investigación relaciona congruentemente los sulfatos formados con los electrones transferidos en el sistema y el potencial aplicado con los iones férricos o ferrosos generados producto de la disolución. El mismo enfoque tuvo la estequiometría propuesta para la lixiviación de pirita en medio cloruro con ion cúprico (Reacción 5.4), donde cada coeficiente estequiométrico puede ser calculado con la medición experimentalmente del potencial y de los sulfatos en solución.

Los ensayos de oxidación de ion cuproso en medio cloruro permitieron establecer que la oxidación de este ion se vio afectada con el aumento de la concentración de ion cuproso, mientras que se vio favorecida con el aumento de la temperatura. Con este comportamiento se estableció que la temperatura fomenta la regeneración del agente oxidante, mientras que el aumento de la concentración de este ion la dificulta. La Ecuación 5.12 se propuso como la ecuación cinética de velocidad para la oxidación de ion cuproso en base al orden de dependencia del ion cuproso y la energía de activación.

La polarización anódica de la pirita en un medio cloruro pasivada en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico y diferentes temperaturas se encontraba controlada por transferencia de carga, mientras que, la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico y a diferentes temperaturas se encontraba gobernado por un control mixto.

Los parámetros cinéticos electroquímicos determinados para la polarización anódica de pirita en un medio cloruro pasivada en soluciones a diferentes concentraciones de ion cúprico y diferentes temperaturas, indicaron que para un potencial dado la velocidad de disolución de pirita aumentó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico y la temperatura en la solución pasivante y en el barrido de potencial.

Los parámetros cinéticos electroquímicos determinados para la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a diferentes concentraciones de ion cúprico y a diferentes temperaturas, indicaron que para un potencial dado la velocidad de reducción del ion cúprico en la superficie de la pirita disminuyó a medida que se incrementó la concentración de ion cúprico del electrolito, mientras que esta velocidad aumentó a medida que se incrementó la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- Abraitis, P., Patrick, R., y Vaughan, D. (2004). Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1-4), 41-59.
- Abrantes, L., y Costa, M. (1996). Electro-oxidation as a pre-treatment for gold recovery. *Hydrometallurgy*, 40(1-2), 99-110.
- Antonijević, M., Dimitrijević, M., Šerbula, S., Dimitrijević, V., Bogdanović, V., y Milić, S. (2005). Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite. *Electrochimica Acta*, 50(20), 4160-4167.
- Bard, A., y Faulkner, L. (2001). *Electroquímica (Fundamentals and Applications)* (Segunda ed.). New York: John Wiley y Sons, Inc.
- Basson, P., Gericke, M., Grewar, T., Dew, D., y Nicol, M. (2013). The effect of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. III. Bioleaching. *Hydrometallurgy*, 133, 176–181.
- Biegler, T., y Swift, D. (1979). Anodic behaviour of pyrite in acid solutions. *Electrochimica Acta*, 24(4), 415-420.
- Bobadilla-Fazzini, R., Pérez, A., Gautier, V., Jordan, H., y Parada, P. (2017). Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. *Hydrometallurgy*, 168, 26-31.
- Bonan, M., Demarthe, J., Renon, H., y Baratin, F. (1981). Chalcopyrite Leaching by CuCl₂ in Strong NaCl Solutions. *Metallurgical Transactions B*, 12B, 269-274.
- Bouffard, S., Rivera-Vasquez, B., y Dixon, D. (2006). Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*, 84, 225-238.
- Burkin, A. (2001). *Chemical Hydrometallurgy: Theory and Principles*. Londres: Imperial College Press.
- Bryson, L., y Crundwell, F. (2014). The anodic dissolution of pyrite (FeS₂) in hydrochloric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 143, 42-53.
- Cai, Y., Pan, Y., Xue, J., Sun, Q., Su, G., y Li, X. (2009). Comparative XPS study between experimentally and naturally weathered pyrites. *Applied Surface Science*, 255(21), 8750-8760.
- Chandra, A., y Gerson, A. (2010). The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9), 293-315.
- Chandra, A., y Gerson, A. (2011). Redox potential (Eh) and anion effects of pyrite (FeS₂) leaching at pH 1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22), 6893-6911.
- Descostes, M., Vitorge, P., y Beaucaire, C. (2004). Pyrite dissolution in acidic media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(22), 4559-4569.
- Deveci, H., Jordan, M., Powell, N., y Alp, I. (2008). Effect of salinity and acidity on bioleaching activity of mesophilic and extremely thermophilic bacteria. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(3), 714–721.
- Dimitrijević, M., Antonijević, M., y Dimitrijević, V. (1999). Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions. *Minerals Engineering*, 12(2), 165-174.
- Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *hydrometallurgy*, 29, 1-45.
- Elomaa, H., y Lundstrom, M. (2016). Leaching of pyrite in cupric chloride solution. En P. Kowalczyk, y J. Drzymala (Ed.), *Mineral Engineering Conference. VIII*, págs. 222-225. Swieradow-Zdroj: E3S Web of Conferences.

- Fowler, T., Holmes, P., y Crundwell, F. (2001). On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 59(2-3), 257-270.
- Fritz, J. (1980). Chloride Complexes of CuCl in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(18), 2241-2246.
- Gahan, C., Sundkvist, J., y Sandstrom, A. (2009). A study on the toxic effects of chloride on the biooxidation efficiency of pyrite. *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1273–1281.
- Guy, S., Broadbent, C., y Lawson, G. (1983). Cupric chloride leaching of a complex Copper/Zinc/lead ore. *Hydrometallurgy*, 10, 243-255.
- Havlik, T. (2008). Thermodynamic studies of heterogeneous systems in an aqueous medium. En T. Havlik, *Hydrometallurgy: Principles and applications* (págs. 96-172). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Havlik, T. (2008). Leaching in chloride media. En T. Havlik, *Hydrometallurgy: Principles and Applications* (págs. 242-254). Inglaterra: Cambridge International Science Publishing Limited.
- Herreros, O., Quiroz, R., Restovic, A., y Viñals, J. (2005). Dissolution kinetics of metallic copper with CuSO₄–NaCl–HCl. *Hydrometallurgy*, 77, 183-190.
- Ho Park, K., Mohapatra, D., Hong-In, K., y Xueyi, G. (2007). Dissolution behavior of a complex Cu–Ni–Co–Fe matte in CuCl₂–NaCl–HCl leaching medium. *Separation and Purification Technology*, 56, 303-310.
- Holmes, P., y Crundwell, F. (2000). The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2), 263-274.
- Huang, J., y Rowson, N. (2002). Hydrometallurgical decomposition of pyrite and marcasite in a microwave field. *Hydrometallurgy*, 64(3), 169-179.
- Hyvärinen, O., y Hämäläinen, M. (2005). HydroCopper™—a new technology producing copper directly from concentrate. *Hydrometallurgy*, 77(1-2), 61–65.
- Hyvärinen, O., Hämäläinen, M., Lamberg, P., y Liipo, J. (2004). Recovering gold from copper concentrate via the HydroCopper™ process. *Journal of The Minerals, Metals and Materials*, 56(8), 57-59.
- Jansz, J. (1984). *Chloride Hydrometallurgy for Piritic Zinc-Lead Sulfide ores*. Países Bajos: Technische Universiteit Delft.
- Lampinen, M., Seisko, S., Forsstrom, O., Laari, A., Aromaa, J., Lundstrom, M., y Koiranen, T. (2017). Mechanism and kinetics of gold leaching by cupric chloride. *Hydrometallurgy*, 169, 103-111.
- Lehmann, M., Stichnoth, M., Walton, D., y Bailey, S. (2000). The Effect of Chloride Ions on the Ambient Electrochemistry of Pyrite Oxidation in Acid Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(9), 3263-3271.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (Tercera ed.). México: Limusa Willey.
- Li, J., Zhong, T., y Wadsworth, M. (1992). Application of mixed potential theory in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 29, 47-60.
- Li, L., Bergeron, I., y Ghahreman, A. (2017). The effect of temperature on the kinetics of the ferric-ferrous redox couple on pyrite. *Electrochimica Acta*, 245(10), 814-828.
- Limpo, J. (1997). Lixiviación oxidante de sulfuros complejos en soluciones de cloruro amónico: cinética de la lixiviación de la esfalerita. *Revista de Metalurgia*, 33(4), 258-270.
- Lin, S., Liu, Q., y Li, H. (2014). Electrochemical behavior of pyrite in acidic solution with different concentrations of NaCl. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33, 374-381.

- Liu, Q., y Li, H. (2010). A comparison of the electrochemical behaviors of pyrite and chalcopyrite in a NaCl solution at room temperature and under differential stress. *Minerals Engineering*, 23, 691-697.
- Lu, J., y Dreisinger, D. (2013). Copper chloride leaching from chalcopyrite and bornite concentrates containing high levels of impurities and minor elements. *Hydrometallurgy*, 138, 40-47.
- Lundström, M., Aromaa, J., y Forsén, O. (2009). Redox potential characteristics of cupric chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 95(3-4), 285-289.
- Lundström, M., Liipo, J., y Aromaa, J. (2012). Dissolution of copper and iron from sulfide concentrates in cupric chloride solution. *International Journal of Mineral Processing*, 102-103, 13-18.
- McDonald, G., Saud, A., Barger, M., Koutsky, J., y Langer, S. (1987). The Fate of Gold in Cupric Chloride Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 18, 321-336.
- McKibben, M., y Barnes, H. (1986). Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7), 1509-1520.
- Miki, H., y Nicol, M. (2008). Synergism in the oxidation of covellite and pyrite by iron(III) and copper(II) ions in chloride solutions. *Hydrometallurgy Proceedings of the Sixth International Symposium*, 646-652.
- Mukherjee, T., Hubli, R., y Gupta, C. (1985). A cupric chloride-oxygen leach process for a Nickel - Copper sulphide concentrate. *Hydrometallurgy*, 15, 25-32.
- Nicol, M., y Zhang, S. (2016). Anodic oxidation of iron(II) and copper(I) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 167-173.
- Nicol, M., Miki, H., y Basson, P. (2013). The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. Dissolution rates. *Hydrometallurgy*, 133, 182-187.
- Nicol, M., Tjandrawan, V., y Zhang, S. (2016). Cathodic reduction of iron(III) and copper(II) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 113-122.
- Pangum, L., y Browner, R. (1996). Pressure chloride leaching of a refractory gold ore. *Minerals Engineering*, 9(5), 547-556.
- Parthasarathy, H., Baltrus, J., Dzombak, D., y Karamalidis, A. (2014). A method for preparation and cleaning of uniformly sized arsenopyrite particles. *Geochemical Transactions*, 15(1), 1-7.
- Puvada, G., Sridhar, R., y Lakshmanan, V. (2003). Chloride Metallurgy: PGM Recovery and Titanium Dioxide Production. *Journal of The Minerals, Metals y Materials Society (JOM)*, 38-41.
- Rickard, D., y Luther, G. (2007). Chemistry of Iron Sulfides. *Chemical reviews*, 107(2), 514-562.
- Rickard, D., y Morse, J. (2005). Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, 97(3-4), 141-197.
- Robertson, S., Jeffrey, M., Zhang, H., y Ho, E. (2005). An Introductory Electrochemical Approach to Studying Hydrometallurgical Reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 36B, 313-325.
- Scott, H. (2008). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. México: Pearson Educación.
- Senanayake, G. (2009). A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy*, 98, 21-32.
- Sun, H., Chen, M., Zou, L., Shu, R., y Ruan, R. (2015). Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy*, 155, 13-19.
- Tao, H., y Dongwei, L. (2014). Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. *Biotechnology Reports*, 4, 107-119.
- Vargas, T., y Davis-Belmar, C. (2014). Biological and chemical control in copper bioleaching processes: When inoculation would be of any benefit? *Hydrometallurgy*, 150, 290-298.

- Winand, R. (1991). Chloride hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 27, 285-316.
- Yazici, E., y Deveci, H. (2013). Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *Hydrometallurgy*, 139, 30-38.
- Zhao, H., Chang, J., Boika, A., y Bard, A. (2013). Electrochemistry of High Concentration Copper Chloride Complexes. *Analytical Chemistry*, 85, 7696-7703.

ANEXOS

Anexo A: Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita inicial y lixiviadas.

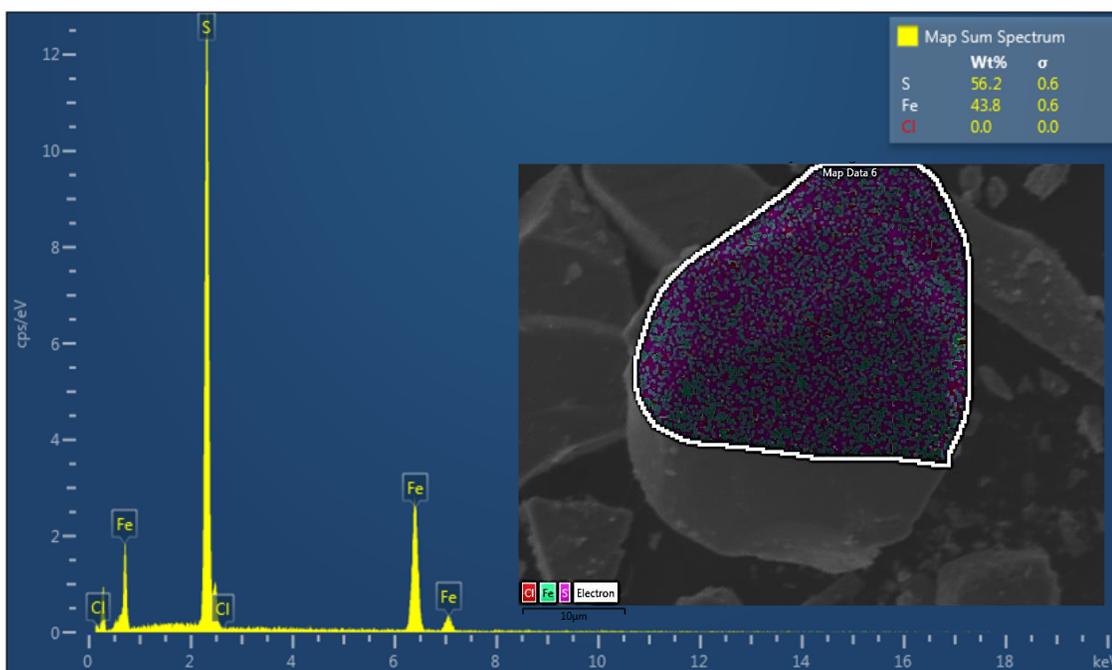


Figura A.1. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita (muestra inicial).

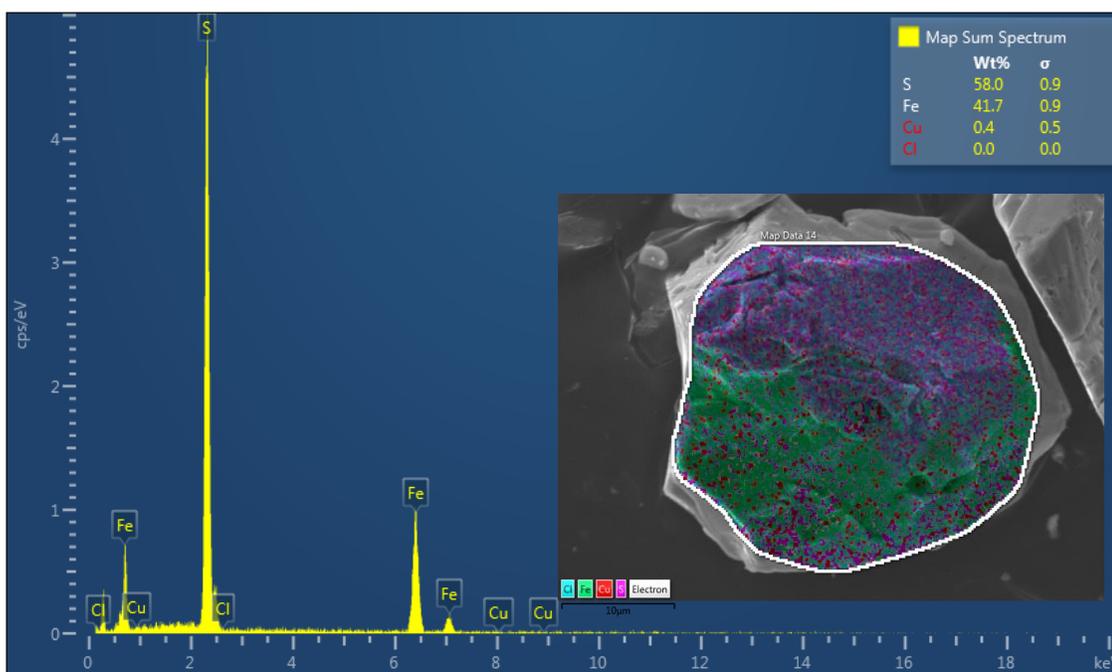


Figura A.2. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita lixiviada a 0,05 M Cu^{2+} y 65°C.

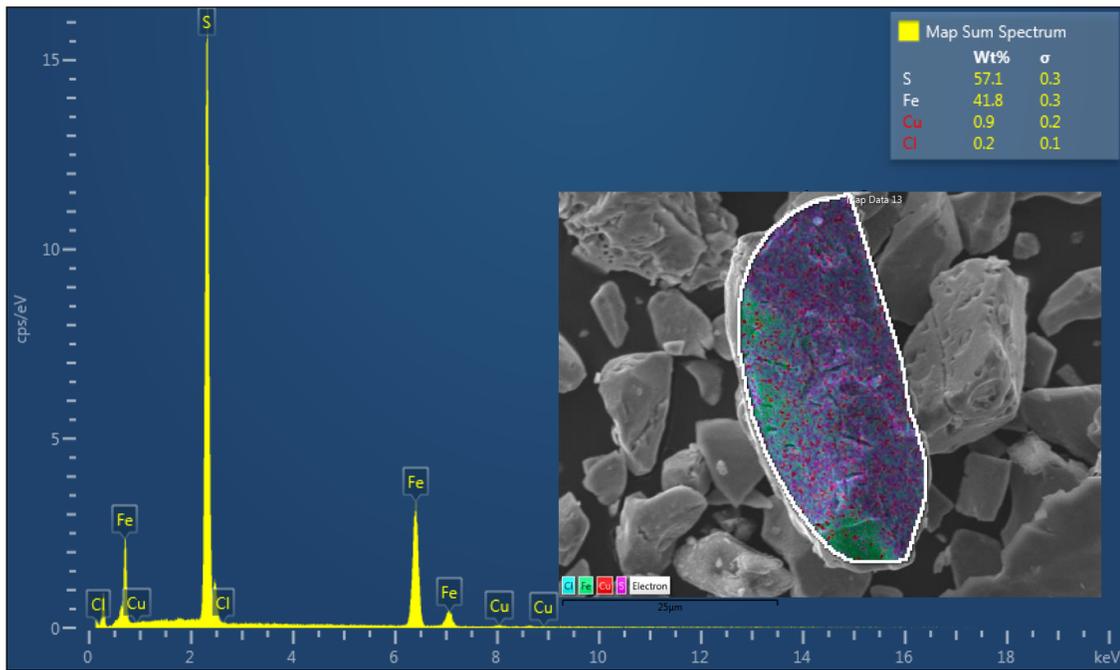


Figura A.3. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita lixiviada a 0,25 M Cu^{2+} y 65°C.

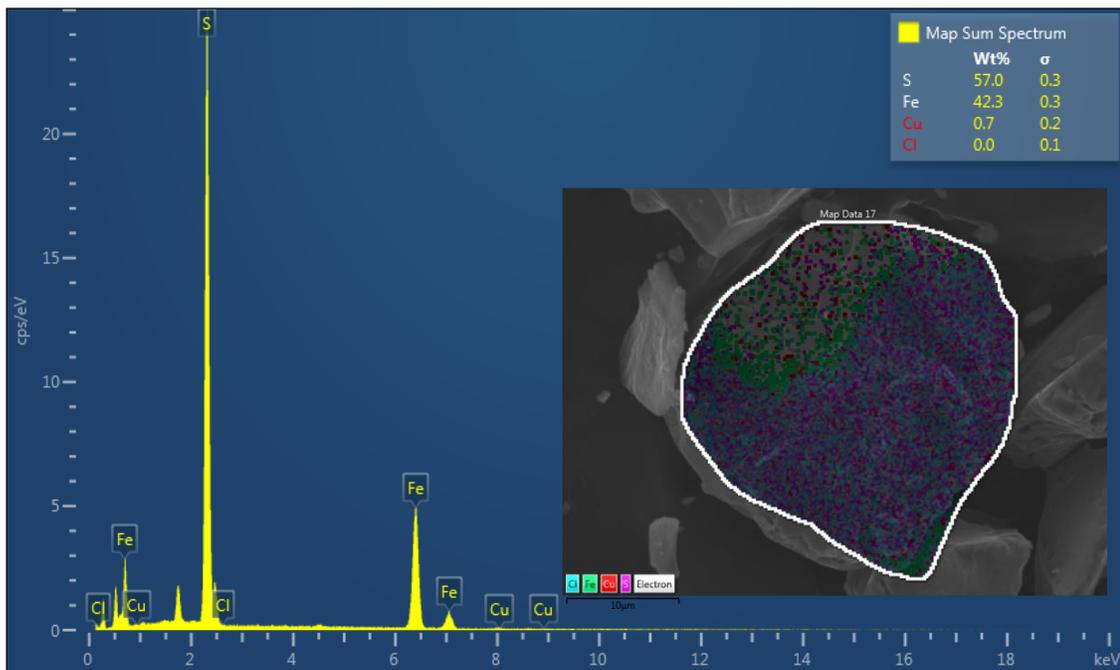


Figura A.4. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita lixiviada a 0,50 M Cu^{2+} y 65°C.

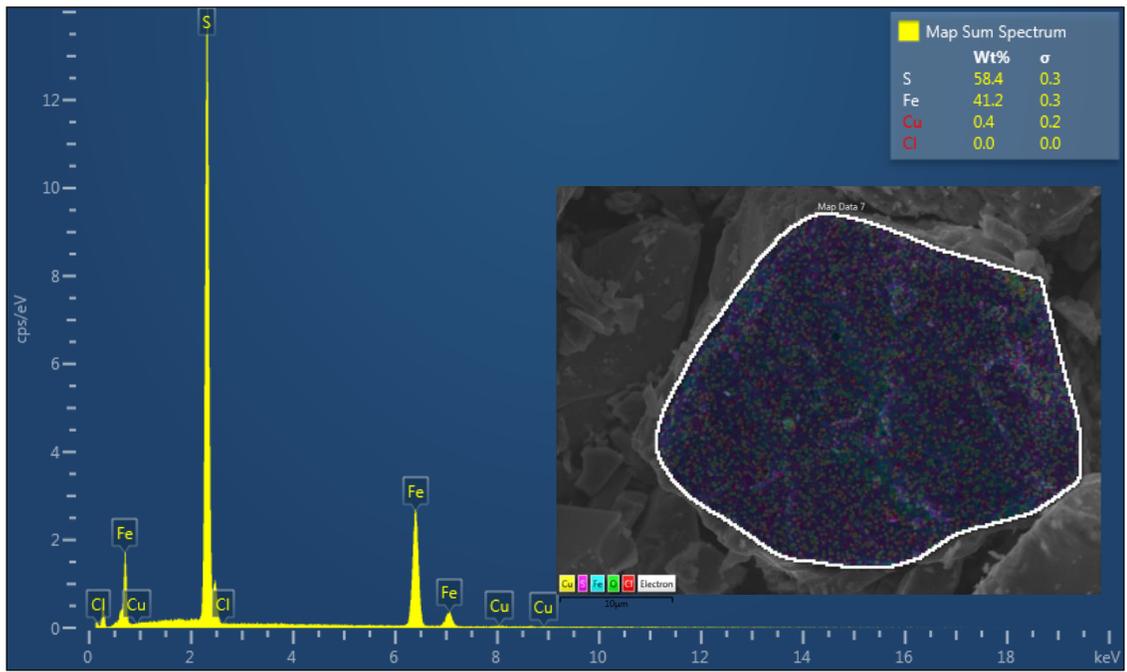


Figura A.5. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita lixiviada a 50°C y 0,05 M Cu^{2+} .

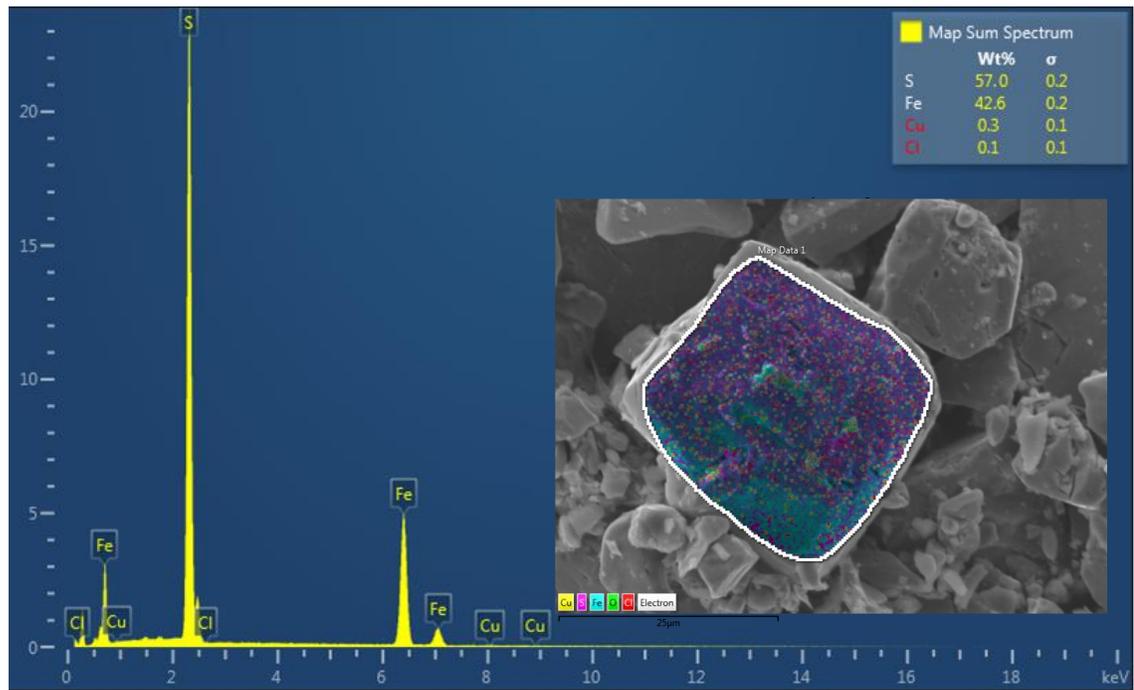


Figura A.6. Análisis EDX y mapeo de partícula de pirita lixiviada a 80°C y 0,05 M Cu^{2+} .

Anexo B: Aplicación de las variantes de control del modelo cinético de lixiviación, núcleo sin reaccionar a los ensayos de lixiviación de pirita en medio cloruro.

B.1. Efecto de la concentración de ion cúprico.

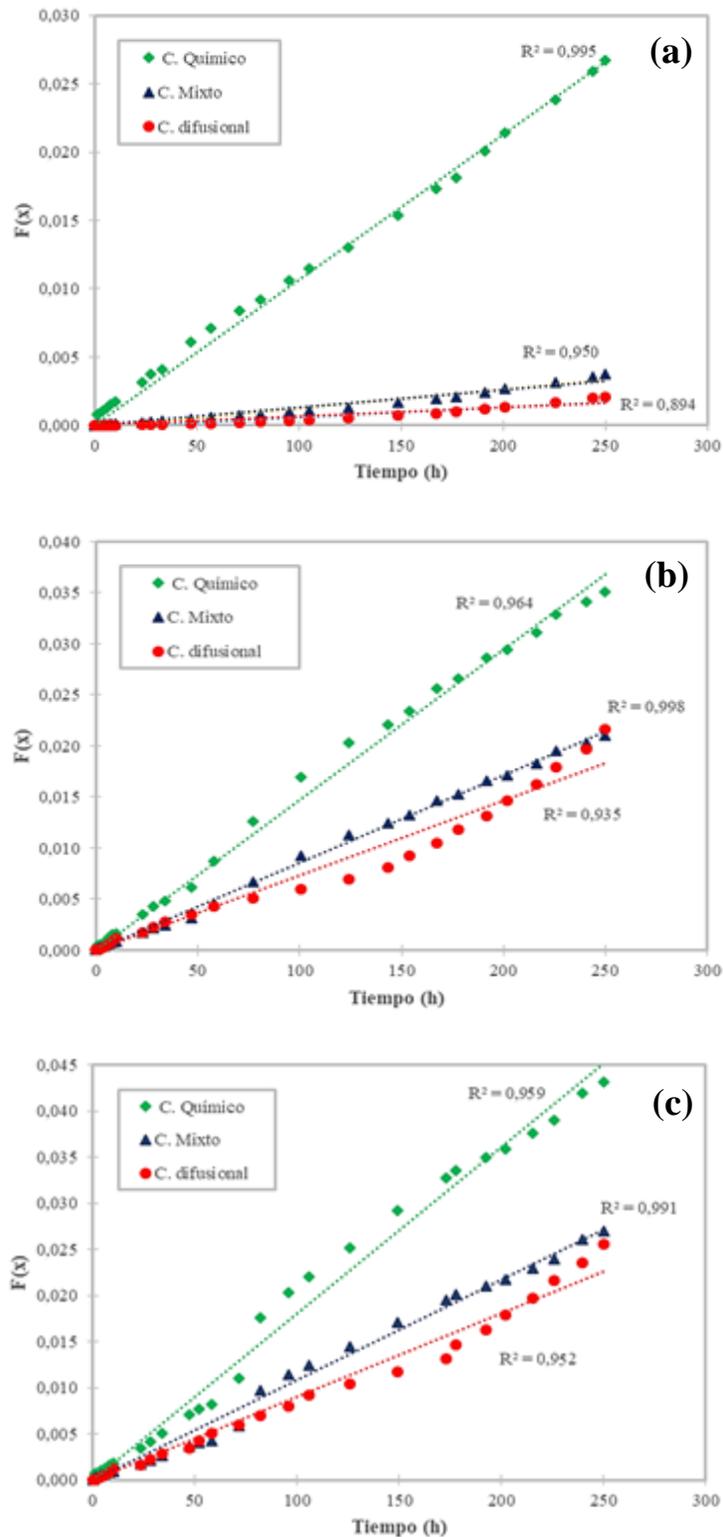


Figura A.7. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro con $0,05 \text{ M Cu}^{2+}$ (a); $0,25 \text{ M Cu}^{2+}$ (b) y $0,50 \text{ M Cu}^{2+}$ (c) a 65°C .

B.2. Efecto de la temperatura.

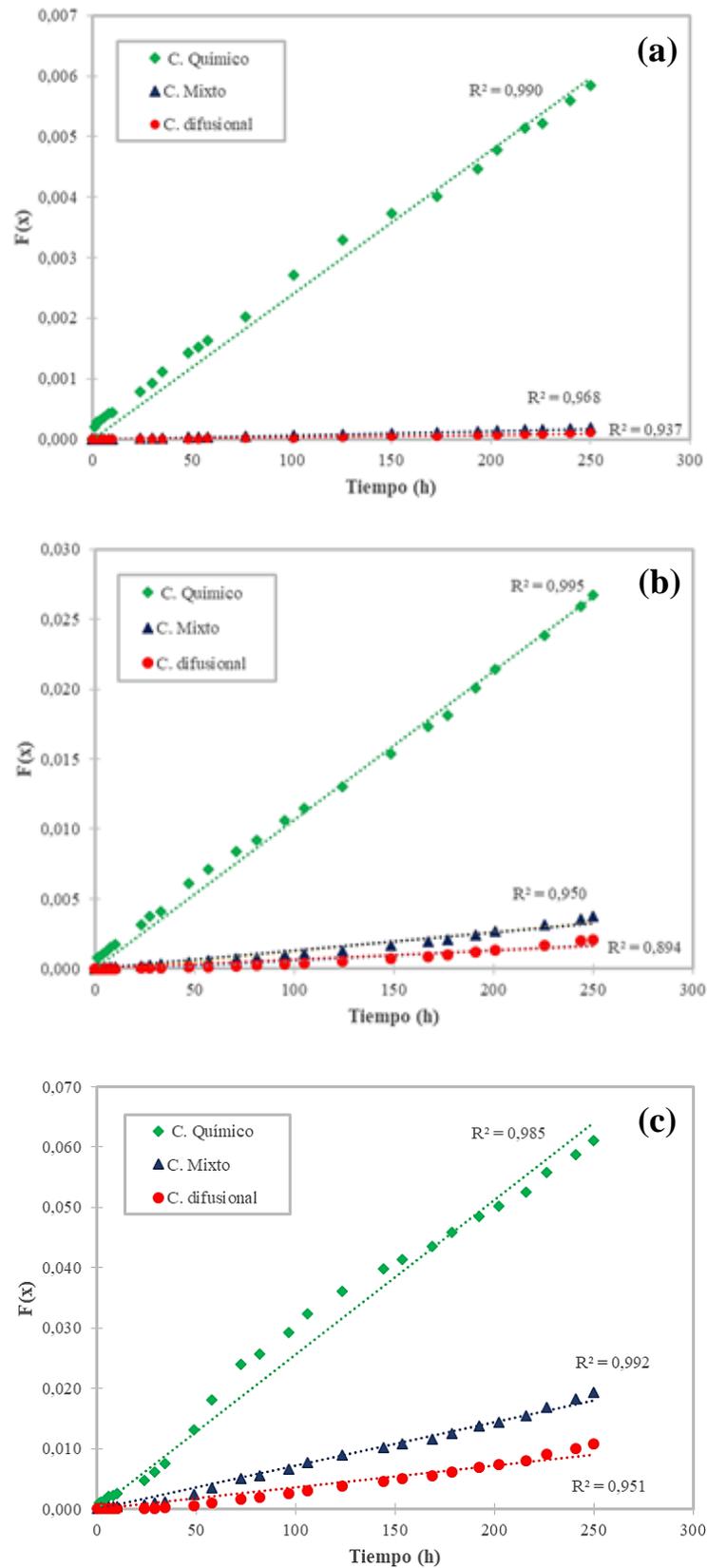


Figura A.8. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar aplicado en la lixiviación de pirita en medio cloruro a 50°C (a), 65°C (b) y 80°C (c) a 0,05 M Cu²⁺.

Anexo C: Ejemplo de cálculo de parámetros cinéticos electroquímicos (método gráfico).

C.1. Polarización anódica de la pirita en medio cloruro.

Para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la región lineal (0 – 0,75 V vs Ag/AgCl) de la curva de polarización anódica de la pirita mediante el método gráfico, se realizó la curva i vs η , como se muestra en la Figura A.9. La pendiente de esta curva partiendo desde el origen se utilizó para determinar la densidad de corriente de intercambio (i_{01}).

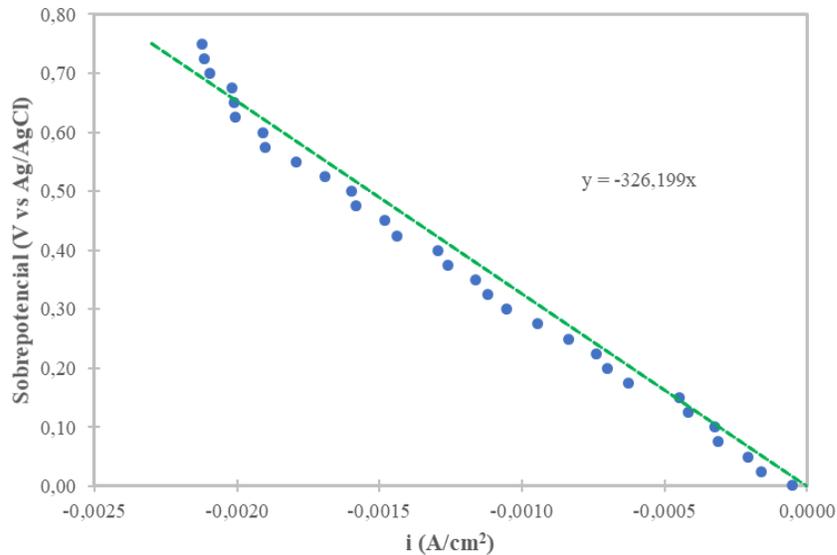


Figura A.9. Método gráfico para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la región lineal (0 – 0,75 V vs Ag/AgCl) de la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro, pasivada durante 1 minuto en una solución con 0,05 M Cu^{2+} y 65°C .

Para ello, la Ecuación 2.17, se escribió en función a la densidad de corriente como se muestra en la Ecuación A.1.

$$\eta = -\frac{1}{i_0} \frac{R T}{n F} i \quad [\text{A. 1}]$$

A continuación se hizo el reemplazo de los valores constantes como R, T, n y F y se despejó i_0 , como se detalla en el siguiente procedimiento.

$$\begin{aligned} \eta &= -326,199 i \\ -326,199 &= -\frac{1}{i_0} \frac{R T}{n F} \\ i_0 &= 2,976 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

Para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la región exponencial (0,75 – 1,20 V vs Ag/AgCl) de la curva de polarización anódica de la pirita mediante el método gráfico, se realizó la curva $\log i$ vs η , como se muestra en la Figura A.10. La pendiente de esta curva se utilizó para determinar el coeficiente de transferencia (α_a), mientras que el punto de intercepción en la ordenada se utilizó para determinar la densidad de corriente de intercambio (i_{02}).

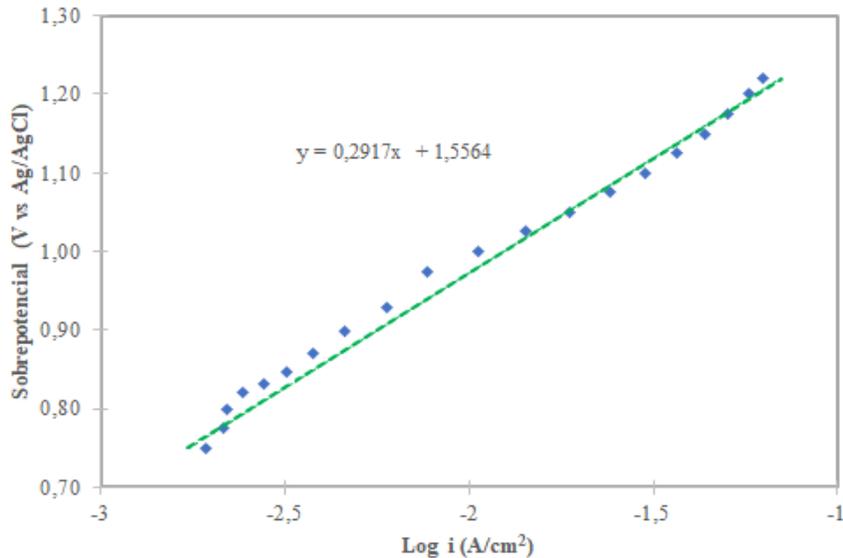


Figura A.10. Método gráfico para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la región exponencial (0,75 – 1,20 V vs Ag/AgCl) de la polarización anódica de la pirita en un medio cloruro, pasivada durante 1 minuto en una solución con 0,05 M Cu^{2+} y 65°C .

Para ello, la Ecuación 2.16, se escribió en función a la densidad de corriente como se muestra en la Ecuación A.2. Esta ecuación fue escrita en base a la ecuación de Tafel, sin embargo, se realizó un cambio entre el logaritmo natural al logaritmo base diez.

$$\eta = \frac{2,3 R T}{(1 - \alpha_a) n F} \log i - \frac{2,3 R T}{(1 - \alpha_a) n F} \log i_0 \quad [A. 2]$$

A continuación se hizo el reemplazo de los valores constantes como R, T, n y F para determinar inicialmente el coeficiente de transferencia (α_a), seguido de la densidad de corriente de intercambio (i_{02}), como se detalla en el siguiente procedimiento.

$$\eta = 1,5564 + 0,2917 \log i$$

$$\frac{2,3 R T}{(1 - \alpha_a) n F} = 0,2917$$

$$-\frac{2,3 R T}{(1 - \alpha_a) n F} \log i_{02} = 1,5564$$

$$\alpha_a = 0,9234$$

$$i_{02} = 4,622 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

C.2. Reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro.

Para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la curva reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita mediante el método gráfico, se realizó la curva $\log (i_L - i)/i$ vs η , como se muestra en la Figura A.11. La pendiente de esta curva se utilizó para determinar el coeficiente de

transferencia (α_c), mientras que el punto de intercepción en la ordenada se utilizó para determinar la densidad de corriente de intercambio (i_{02}). La densidad de corriente límite (i_L) se estableció de manera visual, partir de las curvas η vs i .

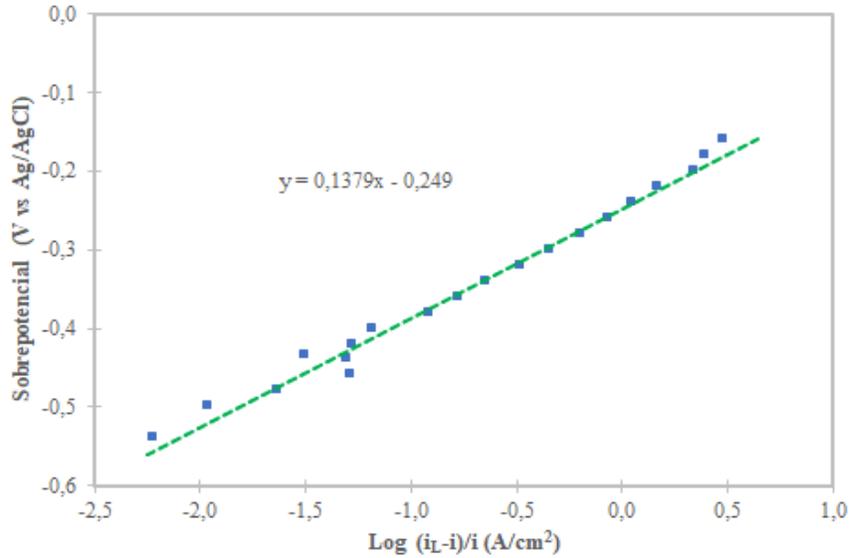


Figura A.11. Método gráfico para determinar los parámetros cinéticos electroquímicos de la reducción de Cu^{2+} sobre la superficie de pirita en medio cloruro a $0,05 \text{ M Cu}^{2+}$ y a 65°C .

Para ello, la Ecuación 2.21, se escribió en función a la densidad de corriente como se muestra en la Ecuación A.3. Esta ecuación fue escrita en base a la ecuación de Tafel cuando existe control mixto, sin embargo, se realizó un cambio entre el logaritmo natural al logaritmo base diez.

$$\eta = \frac{2,3 R T}{\alpha_c n F} \log \left(\frac{i_0}{i_L} \right) + \frac{2,3 R T}{\alpha_c n F} \log \left(\frac{i_L - i}{i} \right) \quad [A.3]$$

A continuación se hizo el reemplazo de los valores constantes como R, T, n y F para determinar inicialmente el coeficiente de transferencia (α_c), seguido de la densidad de corriente de intercambio (i_0), como se detalla en el siguiente procedimiento.

$$\eta = -0,249 + 0,1379 \log \left(\frac{i_L - i}{i} \right)$$

$$\frac{2,3 R T}{\alpha_c n F} \log \left(\frac{i_0}{i_L} \right) = -0,249$$

$$\frac{2,3 R T}{\alpha_c n F} = 0,1379$$

$$i_L = 5,994 \cdot 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

$$\alpha_c = 0,486$$

$$i_0 = 9,381 \cdot 10^{-5} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$