



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

LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE LA CALCOPIRITA Y SU DEPENDENCIA CON EL  
EFECTO GALVÁNICO DE LA PIRITA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA

JOSÉ NÉSTOR MAMANI QUISPE

PROFESOR GUÍA:  
TOMAS VARGAS VALERO

PROFESOR CO-GUÍA:  
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
GONZALO MONTES ATENAS  
LUIS CÁCERES VILLANUEVA

SANTIAGO DE CHILE

2018



## RESUMEN

En el presente trabajo se caracterizó el efecto galvánico de la pirita sobre la disolución de la calcopirita con ion férrico a partir de la caracterización electroquímica detallada de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en la lixiviación férrica de cada uno de estos sulfuros.

El estudio electroquímico se efectuó en una celda electroquímica de tres electrodos, usando como referencia Ag/AgCl, contra electrodo de platino y como electrodos de trabajo cristales de calcopirita y pirita con una pureza de 98 % y 99 %, respectivamente. Como electrolito se usó soluciones de ácido sulfúrico a pH 1,2 conteniendo concentraciones de Fe(III) en el rango 0,009–0,036 M y concentraciones de Fe(II) en el rango 0,009–0,054 M. Se operó a 25°C bajo atmósfera de nitrógeno.

Los resultados mostraron que la cinética de la disolución anódica de calcopirita y pirita está controlada por transferencia de carga y se puede describir por la ecuación de Tafel. La corrientes de intercambio de esta reacción es del mismo orden de magnitud en ambos sulfuros,  $5,08 \times 10^{-8}$  y  $1,38 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> para calcopirita y pirita, respectivamente.

La cinética de la reducción de ion férrico sobre calcopirita está controlada por transferencia de carga y sobre pirita por transferencia de carga y masa, este último fenómeno estando asociado a la difusión de ion férrico. Sin embargo, la corriente de intercambio de la reducción de férrico sobre pirita es dos órdenes de magnitud mayor que para el caso sobre calcopirita,  $10^{-4}$  vs  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

La caracterización electroquímica detallada de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en el sistema, indica que el efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de calcopirita se sustenta principalmente en el alto valor de la corriente de intercambio de la reducción del ion férrico sobre pirita, del orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. De este modo, cuando la calcopirita está asociada a pirita, se elimina la etapa limitante de su disolución asociada a la reducción de ion férrico sobre calcopirita, cuyos valores de corriente de intercambio dos órdenes de magnitud menor que sobre pirita. Consistente con este hecho, se observa que el efecto galvánico de la pirita aumenta notoriamente con el aumento de la razón Fe(III)/Fe(II) en solución y el aumento de la razón de área pirita/calcopirita. Sin embargo, para una razón Fe(III)/Fe(II) dada el efecto galvánico no es fuertemente afectado por el aumento de la concentración de hierro total en solución.

## ABSTRACT

In the current work the galvanic effect of pyrite over dissolution of chalcopyrite with ferric ion was characterized from the detailed electrochemical characterization of the anodic and cathodic subprocesses involved in the ferric leaching of each of these sulfides.

The electrochemical study was carried out in an electrochemical cell with three electrodes: a reference electrode of Ag/AgCl, a platinum counter electrode and working electrodes of chalcopyrite and pyrite crystals with a purity of 98 % and 99 %, respectively. As electrolyte, sulfuric acid solutions were used at pH 1,2 containing Fe(III) concentrations between 0,009 and 0,036 M and Fe(II) concentrations between 0,009 and 0,054 M. The experiments were conducted at 25°C under nitrogen atmosphere.

The results showed that kinetic of anodic dissolution of chalcopyrite and pyrite is controlled by charge transfer and it can be described by the Tafel equation. The exchange currents of this reaction have the same order of magnitude for both sulfides:  $5,08 \times 10^{-8}$  and  $1,38 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> to chalcopyrite and pyrite, respectively. The kinetic of the reduction of ferric ion on chalcopyrite is controlled by charge transfer and on pyrite by charge and mass transfer, the last phenomenon being associated to the ferric ion diffusion. However, the exchange current of the ferric reduction on pyrite is two orders of magnitude higher than for the case on chalcopyrite,  $10^{-4}$  vs  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

The detailed electrochemical characterization of the anodic and cathodic subprocesses involved in the system, indicates that the galvanic effect of pyrite on the leaching of chalcopyrite is mainly supported on the high value of the exchange current of the ferric ion reduction on pyrite, with a value of order  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Thereby, when chalcopyrite is associated with pyrite, the limiting step in its dissolution associated to the ferric ion reduction on chalcopyrite is eliminated, whose exchange current values are two orders of magnitude lower than on pyrite. Consistently, it is observed that the galvanic effect of pyrite increases markedly with the increase of the Fe(III)/Fe(II) ratio in solution and the increase of the ratio of area pyrite/chalcopyrite. However, for a given Fe(III)/Fe(II) ratio, the galvanic effect is not strongly affected by the increase of the total iron concentration in solution.

*Dedicado a ti madrecita y mi precioso hijo.*



# Agradecimientos

A Dios por todas las bendiciones y la fortaleza que me dio en todo este tiempo.

A mi hijo Gabrielito, por todo este tiempo que no pude estar a tu lado, pero, ahora tendremos muchos más momentos de juego y salidas.

A mi madre Roberta (QPD) y mi padre Jose que a pesar de todas las dificultades que pasamos, estuviste apoyándome. A mis hermanas Maria (QPD), Olga, Nieves (QPD) y Livia por estar siempre pendiente de mí. A mis padres espirituales Jimy y Victoria, por el apoyo emocional en momentos difíciles.

A mi asesor Tomas Vargas por la paciencia y sus enseñanzas. También a los profesores Melanie Collet, Luis Cáceres y Gonzalo Montes, por sus sugerencias y correcciones de este trabajo de tesis.

A mis compañeros del laboratorio de Bioelectrometalurgia Francisca, Jaqueline, Carla, Katherine, Evelin, Francisco, Joaquín y Matías por todo el apoyo recibido para lograr que este sueño se haga realidad.

Finalmente, al Programa Nacional de Becas (PRONABEC) a través de la Beca de Excelencia Presidente de la República por financiar este magíster.





# Tabla de Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Marco Teórico</b>	<b>3</b>
1.1. Fundamento teórico . . . . .	3
1.1.1. Características de los minerales . . . . .	3
1.1.2. Mecanismos de reacción . . . . .	4
1.1.3. Termodinámica de la reacción . . . . .	6
1.1.4. Teoría del potencial mixto . . . . .	6
1.1.5. Teoría del par galvánico . . . . .	9
1.1.6. Pasivación superficial . . . . .	10
1.2. Estado del arte . . . . .	12
1.2.1. Propiedades de la calcopirita . . . . .	12
1.2.2. Propiedades de la pirita . . . . .	12
1.2.3. Efecto galvánico de la pirita sobre calcopirita . . . . .	13
<b>2. Objetivos</b>	<b>16</b>
2.1. Objetivo general . . . . .	16
2.2. Objetivos específicos . . . . .	16
<b>3. Metodología</b>	<b>17</b>
3.1. Preparación y análisis de los electrodos . . . . .	17
3.2. Preparación y análisis de la solución . . . . .	17
3.3. Estudio electroquímico en electrodos de calcopirita y pirita . . . . .	18
3.3.1. Pruebas de polarización anódica . . . . .	18
3.3.2. Pruebas de polarización catódica . . . . .	18
<b>4. Resultados</b>	<b>20</b>
4.1. Caracterización de los electrodos . . . . .	20
4.2. Soluciones utilizadas . . . . .	21
4.3. Efecto del sentido del barrido en el ciclado . . . . .	21
4.4. Determinación de curvas de polarización anódica . . . . .	23

4.5. Determinación de la curva catódica neta . . . . .	28
4.6. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita . . . . .	33
4.7. Determinación de la velocidad de disolución de la pirita . . . . .	34
4.8. Determinación del efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita en presencia de ion Fe(III) 0,018 M . . . . .	35
4.9. Efecto de la relación de área pirita/calcopirita sobre la densidad de corriente y el potencial del par galvánico . . . . .	37
4.10. Determinación de la curva catódica neta en función de la razón de Fe(III)/Fe(II)	40
4.11. Efecto de la variación de la concentración de Fe(III) y Fe(II) sobre el efecto galvánico de la pirita en la disolución de la calcopirita . . . . .	47
<b>5. Discusión</b>	<b>50</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>53</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>

# Índice de Tablas

1.1. Potencial mixto (V vs SHE) del par galvánico calcopirita-pirita en una solución 0,1 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ y 0,01 M de ion Fe(III) (Majuste et al., 2012) . . . . .	14
4.1. Concentración del ion férrico y ferroso en la solución. . . . .	21
4.2. Potencial mixto y densidad de corriente del par galvánico pirita-calcopirita en función de la razón de área pirita/calcopirita manteniendo un area superficial de la calcopirita en $1 \text{ cm}^2$ y variando el área de la pirita. . . . .	38
4.3. Concentración de ion Fe(III) y Fe(II) en la solución ácida (pH 1,2). . . . .	40
4.4. Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre calcopirita al variar la concentración del ion Fe(II) y manteniendo el Fe(III) en 0,018M. . . . .	42
4.5. Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre pirita al variar la razón Fe(III)/Fe(II) manteniendo la concentración de Fe(III) en 0,018 M. . . . .	43
4.6. Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre calcopirita a diferentes concentraciones de férrico y ferroso, manteniendo una razón de Fe(III)/Fe(II)=1. . . . .	46
4.7. Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre pirita a diferentes concentraciones de ion férrico y ferroso, manteniendo una razón de Fe(III)/Fe(II)=1. . . . .	46
4.8. Densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y calcopirita en función de la concentración de Fe(II), manteniendo constante Fe(III) en 0,018 M. . . . .	47
4.9. Densidad de corriente de corrosión de la calcopirita y calcopirita-pirita en función de la concentración de Fe(III)-Fe(II) manteniendo una razón de 1. . . . .	48

# Índice de Ilustraciones

1.1. Estructura de la calcopirita: a) de acuerdo a Pauling and Brockway (1932) y b) de acuerdo a Burdick and Ellis (1917). . . . .	4
1.2. Estructura cristalina de la pirita con coordinación octaédrica y tetraédrica (Wu et al., 2004). . . . .	4
1.3. Diagrama Eh–pH de la $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ en la región ácida a $25^\circ\text{C}$ (citado en Córdoba et al. (2008) de Garrels y Christ (1965)) . . . . .	7
1.4. Diagrama Eh–pH de la $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$ en un sistema a $25^\circ\text{C}$ y $a_{\text{Fe}^{++}} = 10^{-6}\text{M/L}$ (Majima, 1969) . . . . .	7
1.5. Teoría del potencial mixto para un mineral sulfurado (MS). . . . .	8
1.6. Curvas de polarización para dos metales en un par galvánico (Fontana, 1987). . . . .	10
1.7. Concentraciones máximas y mínimas detectables en $\mu\text{mol/g}$ en la pirita resumido en Abraitis et al. (2004) . . . . .	13
1.8. Esquema representativo de la interacción del par galvánico entre calcopirita y pirita propuesto por Tshilombo (2004). . . . .	15
4.1. Superficie del electrodo de calcopirita con vista de las inclusiones de blenda y ganga no metálica en una escala de $25 \mu\text{m}$ . . . . .	20
4.2. Superficie del electrodo de pirita a una escala $50 \mu\text{m}$ . . . . .	21
4.3. Curvas de polarización de la calcopirita en función de la dirección de barrido a una concentración de $0,018 \text{ M}$ de ion férrico y $0,009 \text{ M}$ ferroso. Curva A y B: sobre calcopirita fresca; curva C: sobre calcopirita después de 1 minuto de pre-tratamiento. . . . .	22
4.4. Curvas de polarización de la pirita en función de la dirección de barrido, para A en sentido negativo y B en sentido positivo en una solución de ácido sulfúrico con una concentración de $0,018 \text{ M}$ de $\text{Fe(III)}$ y $0,009 \text{ M}$ de $\text{Fe(II)}$ con un minuto de tiempo de reposo inicial en la misma solución. . . . .	23
4.5. Curva de corriente-potencial para la calcopirita a diferentes tiempos de pasivación previo al experimento. . . . .	24

4.6. Linealización de la curva anódica de la calcopirita con un pre-tratamiento de un minuto en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), donde $\eta = E - E_q$ y $E_q$ tiene un valor de 0,280 V vs Ag/AgCl. . . . .	26
4.7. Curva de corriente-potencial para la pirita a diferentes tiempos de pasivación previo al experimento. . . . .	27
4.8. Linealización de la curva anódica de la pirita con un pre-tratamiento de un minuto en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) donde $\eta = E - E_q$ y el potencial de equilibrio ( $E_q$ ) tiene un valor de 0,420 V vs Ag/AgCl. . . . .	27
4.9. Curva anódica, catódica y experimental con 0,018 M Fe(III) para calcopirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s. . . . .	29
4.10. Linealización de la curva catódica de reducción del ion férrico a ferroso sobre calcopirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s. . . . .	30
4.11. Curva anódica, catódica y experimental con 0,018 M Fe(III) para pirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto en solución y una velocidad de barrido de 1 mV/s. . . . .	31
4.12. Linealización de la curva catódica de reducción del ion férrico a ferroso sobre pirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s. . . . .	32
4.13. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico con 0,018 M de Fe(III). . . . .	33
4.14. Determinación de la velocidad de disolución de la pirita en una solución de ácido sulfúrico con 0,018 M de Fe(III). . . . .	34
4.15. Diagrama de Evans del par galvánico calcopirita-pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), 0,018 M Fe(III), 1 mV/s y 25°C. . . . .	36
4.16. Curvas anódicas y catódicas del par galvánico pirita-calcopirita para diferentes razones de área pirita/calcopirita. . . . .	37
4.17. Potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita en función de la razón del área pirita/calcopirita manteniendo el área superficial de la calcopirita en 1 cm <sup>2</sup> y variando el área de la pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) y 0,018 M de ion Fe(III) a 25°C. . . . .	38
4.18. Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> ) de la calcopirita y pirita en función de la razón del área pirita/calcopirita manteniendo un área superficial de la calcopirita en 1 cm <sup>2</sup> y variando el área de la pirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) con una concentración de ion Fe(III) 0,018 M. . . . .	39
4.19. Curvas de polarización experimentales de reducción del ion férrico sobre calcopirita para diferentes razón Fe(III)/Fe(II) y curva anódica neta de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2). . . . .	41

4.20. Curvas de polarización experimentales de reducción del ion férrico sobre pirita para diferentes razón Fe(III)/Fe(II) y curva anódica neta de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2). . . . .	41
4.21. Diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.19 y 4.20	42
4.22. Curvas catódicas de reducción del ion Fe(III) sobre calcopirita para diferentes concentraciones de Fe(III)=Fe(II). . . . .	44
4.23. Curvas catódicas experimentales de reducción del ion Fe(III) sobre pirita para diferentes concentraciones de Fe(III)=Fe(II). . . . .	44
4.24. Diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.22 y 4.23	45
4.25. Efecto de la concentración del ion Fe(II) sobre la densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y la calcopirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) y manteniendo una concentración constante de ion Fe(III) en 0,018 M. . . . .	48
4.26. Efecto de la concentración Fe(III)-Fe(II) sobre la densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y calcopirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), variando la concentración de ion Fe(III)=Fe(II) en 0,09; 0,018 y 0,036 M. . . . .	49
5.1. Densidad de corriente y potencial mixto para la razón de área Py/Cpy citados en Majuste et al. (2012) frente a los obtenidos en la Figura 4.16 . . . . .	52

# Introducción

La minería del cobre tiene como principal fuente la calcopirita, representando el 70 % de las reservas conocidas. Es un mineral sulfurado primario y altamente refractario que al disolverse en una solución ácida con presencia de iones férrico forma una capa superficial de azufre elemental, jarosita, polisulfuros y/o sulfuros ricos en metal, denominada "capa pasivadora" (Parker et al., 1981; Dutrizac, 1989; Hackl et al., 1995). Debido a ello, la disolución de la calcopirita se ve afectada por el limitado transporte de electrones y/o cationes a través de esta.

Se han desarrollado investigaciones referentes a la adición de catalizadores electroquímicamente más activos como: plata, pirita, carbón, entre otros (Miller et al., 1981; Dixon et al., 2008; Liang et al., 2010). En el caso de la pirita, al estar en contacto con la calcopirita actúa como zona catódica, facilitando la reducción del ion férrico a ferroso, mientras que la calcopirita actúa como zona anódica. De este modo, disminuye el efecto de la capa pasivante y mejora la velocidad de lixiviación de la calcopirita (Mehta and Murr, 1983; You et al., 2007; Majuste et al., 2012).

Dixon et al. (2008) realizaron estudios de lixiviación de cobre en concentrados de calcopirita a los que fueron agregados pirita, alcanzando una recuperación igual a 98 % a 80°C bajo condiciones atmosféricas. Majuste et al. (2012) investigaron el efecto de la concentración del ion férrico (0,01-0,05 mol/L) y oxígeno disuelto (0,001 mol/L) sobre el potencial mixto en electrodos de calcopirita con inclusiones de pirita. Observaron que en presencia de ion férrico y oxígeno se tiene un incremento del potencial mixto de aproximadamente 55 % en referencia al electrodo de calcopirita. La presencia de inclusiones de pirita incrementa el potencial mixto en función del porcentaje en la superficie de la calcopirita: para, 14, 31 y 42 % de pirita, obtuvieron un incremento del 17, 21 y 26 % respectivamente.

En las investigaciones realizadas por: You et al. (2007), Dixon et al. (2008) y Majuste et al. (2012), asumieron una protección galvánica de la pirita y una disolución mínima. Por otro lado, Holmes and Crundwell (2000) estudiaron la cinética de oxidación de la pirita, concluyendo que al incrementar la concentración del ion férrico, se tiene un incremento en la

velocidad de lixiviación de la pirita y una disminución en presencia de ion ferroso.

Sin embargo, no hay estudios que relacionen el efecto galvánico de la pirita con la cinética de las reacciones anódicas y catódicas fundamentales involucradas en el proceso. En consecuencia, en el presente trabajo se hizo un análisis cinético electroquímico independiente de las reacciones anódico-catódicas de la calcopirita y pirita, en una solución de ácido sulfúrico con diferentes concentraciones de ion férrico y ferroso. A partir de ello, se determinó el potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita y la velocidad de lixiviación de la calcopirita aplicando la teoría potencial mixto y los diagramas de Evans.



# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. Fundamento teórico

#### 1.1.1. Características de los minerales

##### Calcopirita

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), es un mineral sulfurado primario que representa el 70 % de las reservas de cobre en el mundo. Tiene una densidad de  $4,09 \text{ g/cm}^3$  y una dureza de 3,5–4,0 en la escala de Mohs (Dana and Hurlbut, 1987).

Posee una estructura tetragonal (Figura 1.1), donde los átomos metálicos y de azufre están unidos a la red cristalina por fuertes enlaces covalentes (Donnay et al., 1958).

##### Pirita

La pirita ( $\text{FeS}_2$ ), es un mineral sulfurado de hierro, presente mayormente como ganga en la reserva de minerales de cobre (Holmes and Crundwell, 2000). Tiene una densidad de  $4,9\text{--}5,2 \text{ g/cm}^3$  y una dureza de 6–6,5 en la escala de Mohs (Dana and Hurlbut, 1987).

Posee una estructura cúbica, piritocubo y octaedro (Figura 1.2), donde su estructura electrónica está determinada por enlaces hierro–azufre y azufre–azufre y la interacción metal–metal carece de importancia (Dana and Hurlbut, 1987).

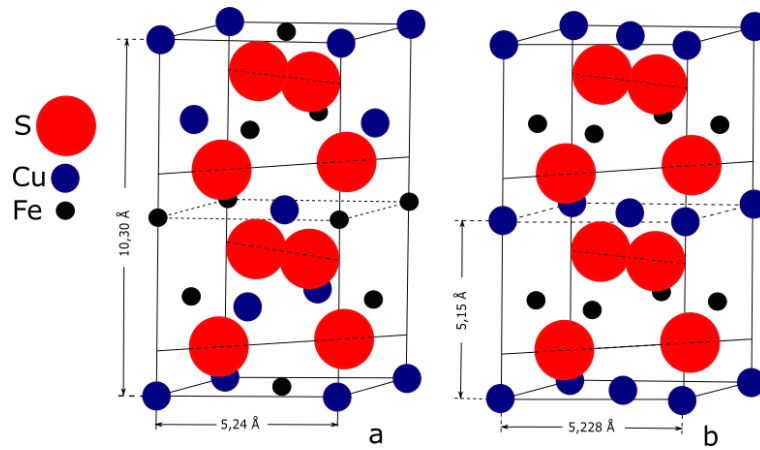


Figura 1.1: Estructura de la calcopirita: a) de acuerdo a Pauling and Brockway (1932) y b) de acuerdo a Burdick and Ellis (1917).

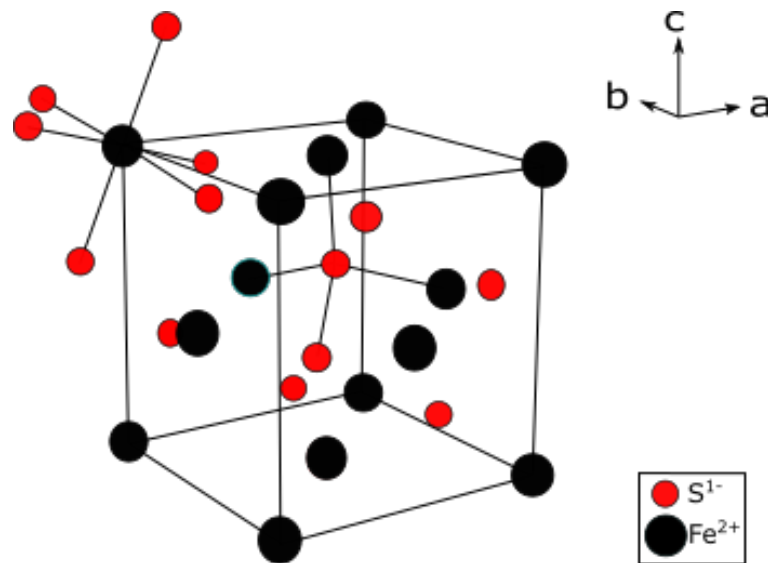


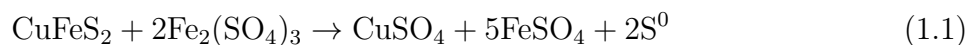
Figura 1.2: Estructura cristalina de la pirita con coordinación octaédrica y tetraédrica (Wu et al., 2004).

### 1.1.2. Mecanismos de reacción

Se han propuesto diferentes modelos de reacción química de la calcopirita y pirita en medio de una solución de ácido sulfúrico, usando diferentes agentes oxidantes, como: peróxido de oxígeno, oxígeno, ion férrico, ion cúprico entre otros. Los estudios se han efectuado bajo diferentes condiciones de temperatura, presión, agitación y tamaño de partícula.

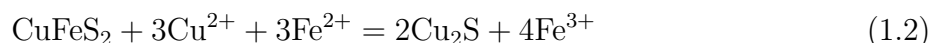
## Reacción de la calcopirita

La siguiente estequiometria de reacción de la calcopirita, Ecuación (1.1), fue propuesta por Dutrizac en el año 1969, donde determinó un radio molar  $S^0/Cu^{+2}$  de  $\sim 2$  al lixiviar calcopirita sintética a una temperatura de  $80^\circ C$ . Esta reacción también fue confirmada por Linge (1977) y Munoz et al. (1979).

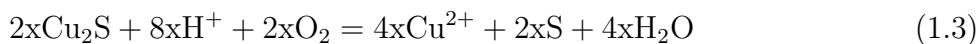


Por otro lado, Kametani (1985) demostró que la velocidad de lixiviación de la calcopirita alcanza un valor máximo en un rango de potencial de 0,40 a 0,43 V vs electrodo saturado de calomel (SCE por sus siglas en ingles) y un descenso al incrementar el potencial sobre 0,45 V vs SCE. Asimismo, Hiroyoshi et al. (1997) encontraron que la extracción de cobre de la calcopirita era mayor a potenciales bajos y en presencia de iones ferroso en una solución de ácido sulfúrico. Posteriormente, concluyeron que el ion cúprico cumplía un rol importante en la reducción de la calcopirita a calcosina ( $Cu_2S$ ).

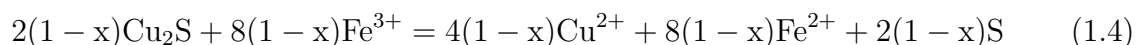
Hiroyoshi et al. (2000) plantearon un modelo basado en dos etapas: en la primera etapa, la calcopirita es reducida por los iones ferroso, formando calcosina ( $Cu_2S$ ) en presencia de iones cúprico, en función de la siguiente Reacción (1.2):



En la segunda etapa, la calcosina formada es oxidada por el oxígeno disuelto y/o ion férrico para producir iones cúpricos, según la reacción (1.3):



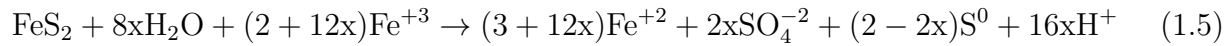
y/o:



donde  $x$  es el relación molar de  $Cu_2O$  oxidado por oxígeno disuelto del total  $Cu_2O$ .

## Reacción de la pirita

El mecanismo de reacción de la pirita con iones férrico como agente oxidante está dado por la Reacción (1.5). Se tiene la oxidación del azufre y la reducción del ion férrico, también existe la formación de sulfato y protones, los cuales dependen del potencial aplicado.



Donde  $x$  es la cantidad de sulfato formado.

En este sentido, la oxidación de la pirita es fuertemente dependiente del potencial y la temperatura. Sun et al. (2015) determinaron un porcentaje de extracción de 1,84 % en 151 horas a una temperatura de 30°C y un potencial de 0,700 V vs Ag/AgCl. Por otro lado, alcanzaron una extracción de 92 % en 40 horas a 70°C y un potencial de 0,900 V vs Ag/AgCl. Resultados similares fue obtenido por Tshilombo (2004) con una extracción de 3 % en 24 horas a 65°C y un potencial de 0,597 V vs Ag/AgCl.

Sin embargo, la oxidación de la pirita se ve afectado por la presencia de iones ferroso,  $\text{H}^+$  (Holmes and Crundwell, 2000) y la concentración de iones sulfato (Nicol et al., 2013) los cuales decrecen el potencial mixto.

### 1.1.3. Termodinámica de la reacción

Los diagramas Eh – pH o Pourbaix nos permiten determinar las condiciones de oxidación de la calcopirita y pirita. También, nos facilita identificar los diferentes compuestos en solución y fases intermedias en el equilibrio.

A partir de las Figuras 1.3 y 1.4, es posible determinar las condiciones termodinámicas de disolución de la calcopirita y pirita, y la formación de posibles compuestos.

### 1.1.4. Teoría del potencial mixto

La teoría del potencial mixto en procesos electroquímicos se lleva a cabo en dos diferentes superficies del mineral, denominados ánódica y cátodica, donde, existe un equilibrio de cargas, es decir la corriente anódica es igual a catódica (Fontana, 1987). La disolución de un mineral sulfurado (MS) está determinado principalmente por la siguiente reacción:

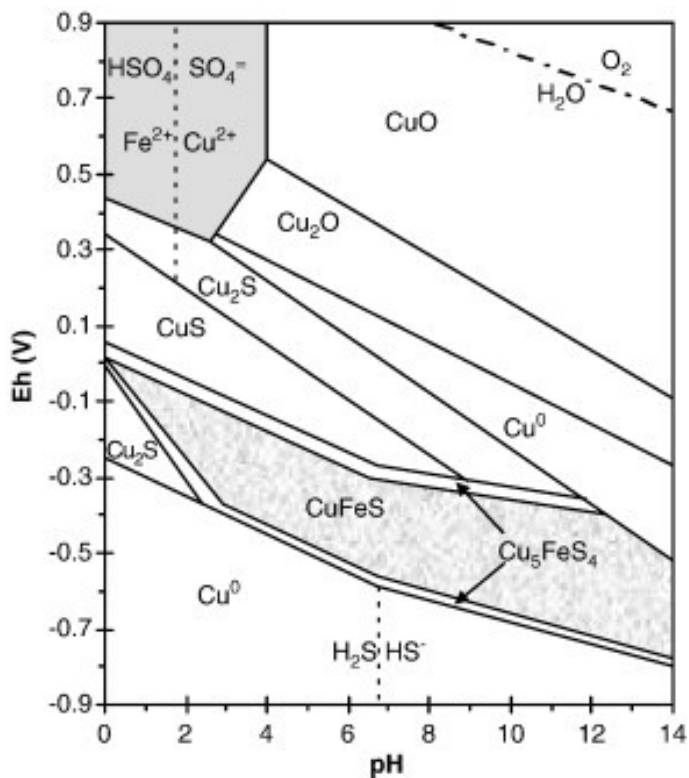


Figura 1.3: Diagrama Eh–pH de la  $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$  en la región ácida a  $25^\circ\text{C}$  (citado en Córdoba et al. (2008) de Garrels y Christ (1965))

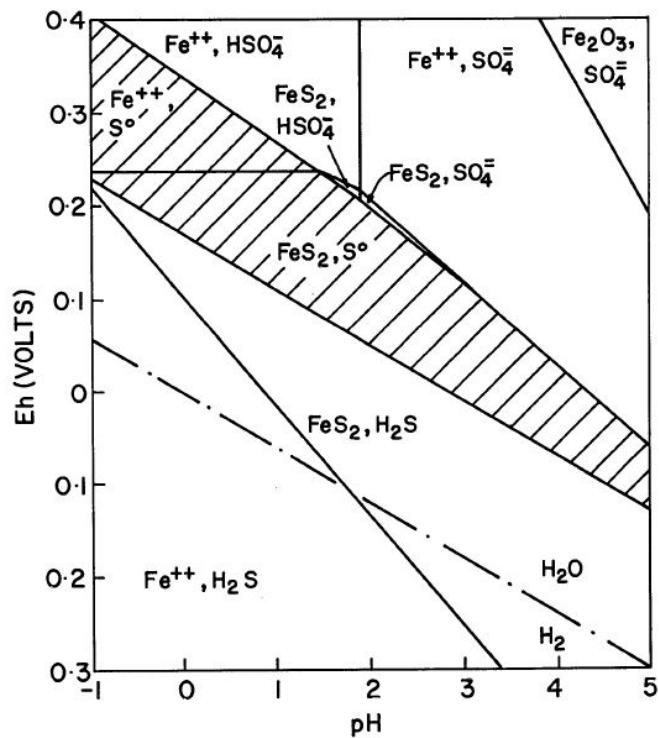
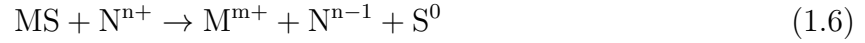
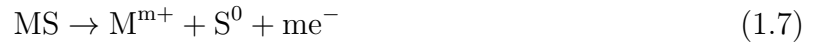


Figura 1.4: Diagrama Eh–pH de la  $\text{Fe} - \text{S} - \text{H}_2\text{O}$  en un sistema a  $25^\circ\text{C}$  y  $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}\text{M/L}$  (Majima, 1969)



donde MS es el mineral sulfurado,  $N^{n+}$  agente oxidante,  $M^{m+}$  ion metálico,  $N^{n-1}$  agente oxidante reducido y  $S^0$  es el azufre elemental.

Para el estudio electroquímico la reacción (1.6) se puede representar en función de sus semi reacciones anódica (1.7) y catódica (1.8):



En la Figura 1.5 se representa las curvas de polarización catódica y anódica de la reacción (1.6), donde  $E_{MS}$  corresponde al potencial de reposo del mineral sulfurado y el  $E_N$  corresponde al potencial de Nernst del agente oxidante. El potencial mixto o de corrosión,  $E_{Mixto}$ , representa el potencial en el cual la corriente catódica y anódica son iguales.

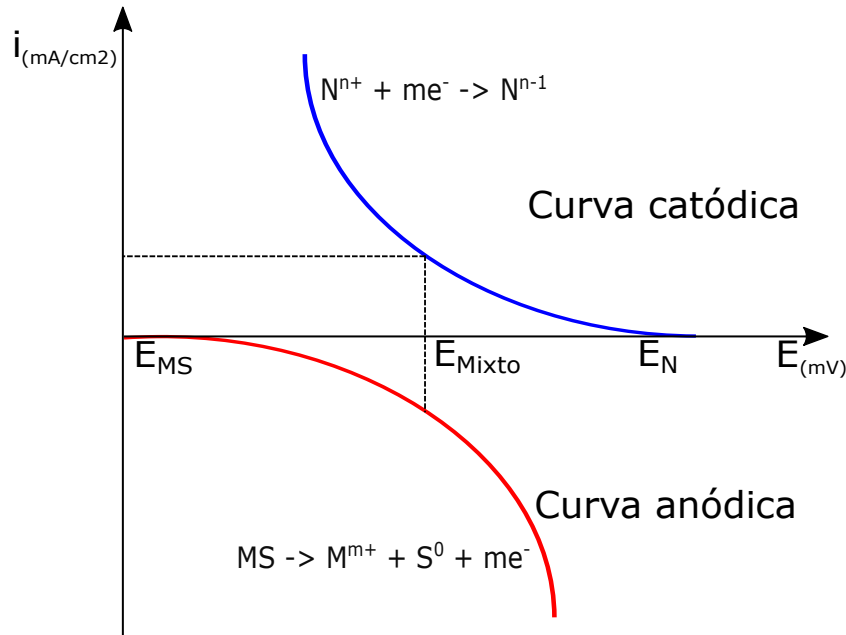


Figura 1.5: Teoría del potencial mixto para un mineral sulfurado (MS).

Para el caso que exista dos minerales y un agente oxidante debe existir una igualdad entre la corriente total de oxidación ( $i_{\text{anódica}}$ ) con la corriente total de reducción ( $i_{\text{catódica}}$ ), por lo tanto:

$$\sum \frac{i_{\text{anódica}}}{A_{\text{anódica}}} = \sum \frac{i_{\text{catódica}}}{A_{\text{catódica}}} \quad (1.9)$$

La ecuación (1.9) y asumiendo un área anódica ( $A_{\text{anódica}}$ ) y catódica ( $A_{\text{catódica}}$ ) igual, se puede interpretar en función de la corriente de ambos minerales, quedando de la siguiente forma:

$$i_{\text{anódica}} = i_{\text{anódica-calcopirita}} + i_{\text{anódica-pirita}} \quad (1.10)$$

$$i_{\text{catódico}} = i_{\text{catódico-calcopirita}} + i_{\text{catódico-pirita}} \quad (1.11)$$

donde  $i_{\text{anódico-calcopirita}}$  y  $i_{\text{anódico-pirita}}$  son la corriente anódica de la calcopirita y pirita. Asimismo,  $i_{\text{catódico-calcopirita}}$  y  $i_{\text{catódico-pirita}}$  son la corriente catódica de la calcopirita y pirita.

### 1.1.5. Teoría del par galvánico

En la Figura 1.6 se muestra la velocidad de corrosión de dos metales corrosibles separados y posteriormente cuando forman un par galvánico. El metal M es relativamente más noble el cual presenta una menor velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}(M)}$ ) que el metal N el cual presenta una mayor velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}(N)}$ ). Así mismo, al considerar que ambos metales presentan la misma área superficial, el potencial mixto del par M–N acoplado se encuentra en el punto de intersección de la suma de las corrientes anódicas y catódicas de cada sulfuro. En la Figura 1.6, la velocidad de corrosión del metal M ( $i_{\text{corr}(M-N)}$ ) disminuye y la velocidad de corrosión del metal N ( $i_{\text{corr}(M-N)}$ ) se incrementa al acoplarse (Fontana, 1987).

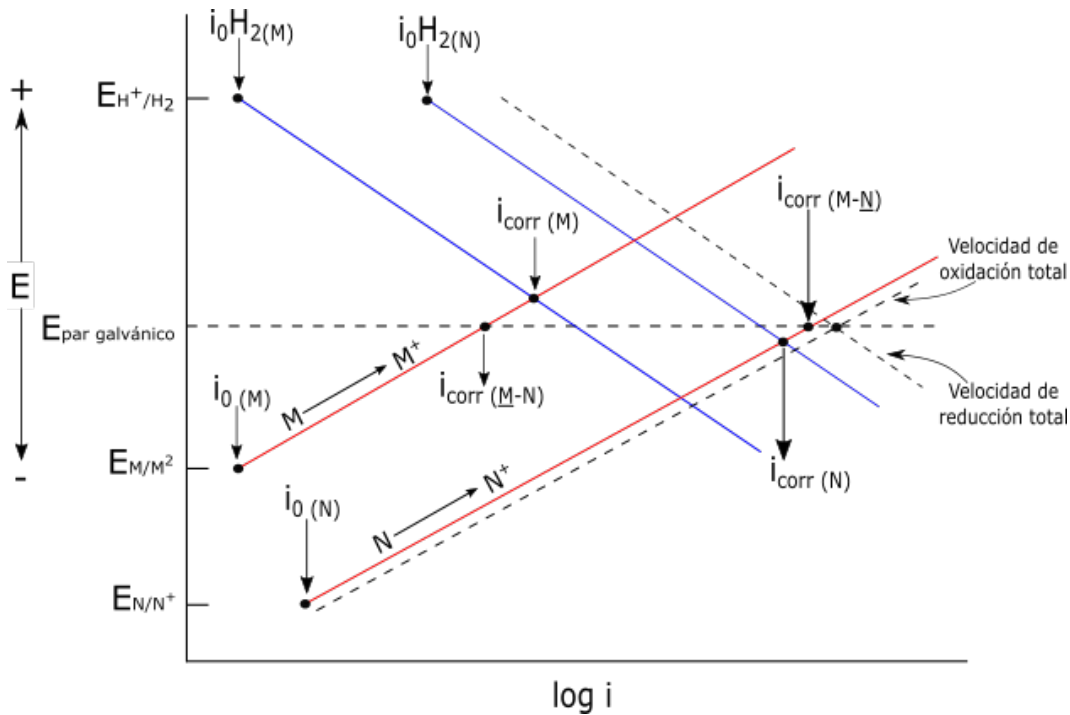


Figura 1.6: Curvas de polarización para dos metales en un par galvánico (Fontana, 1987).

El esquema de la Figura 1.6 se puede aplicar directamente al caso del par galvánico calcopirita–pirita, como se explica más adelante.

### Efecto de la razón área catódica/anódica en el par galvánico

La razón de área catódico/anódico, es un factor importante en la corrosión galvánica. Fontana (1987) considero que la corriente catódica sobre platino fue directamente proporcional al área superficial de 1 a 10  $\text{cm}^2$ . Por otro lado, Tshilombo (2004) estudio el efecto de la razón de área pirita/calcopirita en la extracción de cobre en concentrados de calcopirita y pirita, observando un incremento en la extracción de cobre cuando la razón pirita/calcopirita aumenta de 0–8, lo que implica un aumento del área superficial de la pirita.

### 1.1.6. Pasivación superficial

#### Calcopirita

La disolución de la calcopirita está limitada por la formación de diversas capas que cubren la superficie del mineral, limitando el contacto del agente oxidante y alcanzando un punto de pasivación. Warren et al. (1982) estudiaron la pasivación y transpasivación de la calcopirita



a partir de muestras obtenidas de diferentes localidades en solución de ácido sulfúrico 1 M, donde, encontraron diferencias significativas de comportamiento debido a las impurezas. Sin embargo, todos mostraron una región de pasivación típica.

Munoz et al. (1979) y Dutrizac (1989) determinaron que la capa pasivante estaba compuesta por una capa de azufre elemental que cubre la superficie del mineral limitando el transporte de electrones. Dutrizac (1989) determinó partículas de azufre de  $\sim 2 \mu\text{m}$  de tamaño y glóbulos mayores a  $20 \mu\text{m}$  de  $\text{S}^0$  al lixiviar calcopirita en solución ácido sulfúrico (0,3 M) y con sulfato férrico (0,3 M) como agente oxidante en partículas de - 14 a + 29  $\mu\text{m}$  durante 17 horas a  $90^\circ\text{C}$ . También determinó que el porcentaje de formación de azufre elemental es próximo a  $\sim 94\%$  y sulfato  $\sim 6\%$ . Esta relación es independiente del tiempo de lixiviación (0–70 horas y una extracción de cobre  $>90\%$ ), donde, las proporciones de azufre elemental y sulfato son independientes del tamaño de partícula a  $<37 \text{ nm}$  y concentraciones de sulfato férrico en un rango de 0-2 M.

Warren et al. (1982) encontraron que la pasivación de la calcopirita se debe a la formación de dos subproductos: primero,  $\text{S}_1$ , el cual se descompone formando un segundo,  $\text{S}_2$ . Propusieron que estos serían bornita y covelina, respectivamente.

Hackl et al. (1995) estudiaron la cinética de lixiviación de la calcopirita bajo presión de oxígeno en un rango de temperaturas de  $110\text{--}220^\circ\text{C}$ . Donde, sugirieron la formación de una capa pasivadora que cubre la superficie con un espesor menor a  $1 \mu\text{m}$  la cual es rica en cobre y está compuesto por polisulfuros de cobre,  $\text{CuS}_n$  donde  $n > 2$ . También definen que la capa pasivadora se descompone pero a una velocidad mucho más lenta que la calcopirita, alcanzando un espesor con un estado estacionario y el cual controla la velocidad de reacción. Tshilombo et al. (2002) determinaron que en la lixiviación de la calcopirita el Cu es disuelto preferentemente a potenciales bajos y elevadas temperaturas, obteniendo una razón de 3:2 de cobre:hierro en la solución.

## Pirita

Holmes and Crundwell (2000) estudiaron la lixiviación de pirita en una solución de sulfato férrico con 9 g/L de hierro total con un pH de 1,6 a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$  y un potencial de 650 mV (vs SCE) durante 14 días. Al término de la etapa de lixiviación de la pirita encontraron que la superficie estaba cubierta por polisulfuros, donde, el espesor es directamente proporcional al tiempo de lixiviación y el potencial.

Por otro lado, Blight et al. (2000) propusieron un modelo cualitativo de la bio-oxidación de la pirita en función de un análisis de la superficie. Expusieron la pirita a una solución de cultivo mixto de bacterias litotrofas *Thiobacillus ferrooxidans* y se compararon con otras

soluciones no inoculadas de ácido sulfúrico o sulfato ferroso y férrico disueltas en ácido sulfúrico con las mismas condiciones, obtuvieron una fase oxidada con precipitación de jarosita de un espesor de  $4 \mu\text{m}$  para la solución inoculada y  $0,2 \mu\text{m}$  para la solución de ácido sulfúrico con iones férrico. Ambos experimentos fueron analizados después de 8 días de bio-oxidación a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## 1.2. Estado del arte

### 1.2.1. Propiedades de la calcopirita

Las propiedades de la calcopirita dependen en gran medida de la procedencia del mineral. Por lo tanto, presentan curvas de polarización características con diferentes magnitudes de densidad de corriente (Warren et al., 1982). Por otro lado, la conductividad de concentrado calcopiritico fue estudiado por Linge (1977) encontrando diferencias en la velocidad de lixiviación para diferentes fuentes. Hiroyoshi et al. (1997) analizaron el efecto del ion ferroso en la lixiviación de la calcopirita en solución ácida con iones férrico para cuatro diferentes fuentes, de los cuales tres obtuvieron un mayor porcentaje de extracción.

Los principales parámetros que tienen mayor influencia en la velocidad de lixiviación son: el potencial, temperatura, tamaño de partícula, agitación, acidez, velocidad de barrido, concentración del agente oxidante, entre otros (Dutrizac and MacDonald, 1973; Dutrizac, 1989; Hiroyoshi et al., 1997; Tshilombo, 2004; Jordan et al., 2006; Córdoba et al., 2008)

### 1.2.2. Propiedades de la pirita

Biegler (1976) determinó que la pirita proveniente de distintos lugares poseían propiedades semiconductoras distintas, los cuales producían una variación de la actividad de reducción del oxígeno en la superficie del mineral. En la Figura 1.8 se muestra un resumen del rango de impurezas presentes en la pirita (Abraitis et al., 2004).

Durante el proceso Galvanox<sup>TM</sup> la presencia de pirita mejora significativamente la recuperación de cobre a partir de la calcopirita en medio de sulfato férrico (Dixon et al., 2008). Sin embargo, Nazari et al. (2011) determinaron que el efecto catalizador de la pirita varía en función de la fuente y propiedades de la pirita. Por otro lado, el pre tratamiento de la pirita con pequeñas cantidades de plata (60 mg) por 1 kg de cobre, mejora sustancialmente sus propiedades catalíticas independientemente de la fuente. Esto también aplica para la pirita reciclada durante el proceso Galvanox<sup>TM</sup> (Nazari et al., 2011).

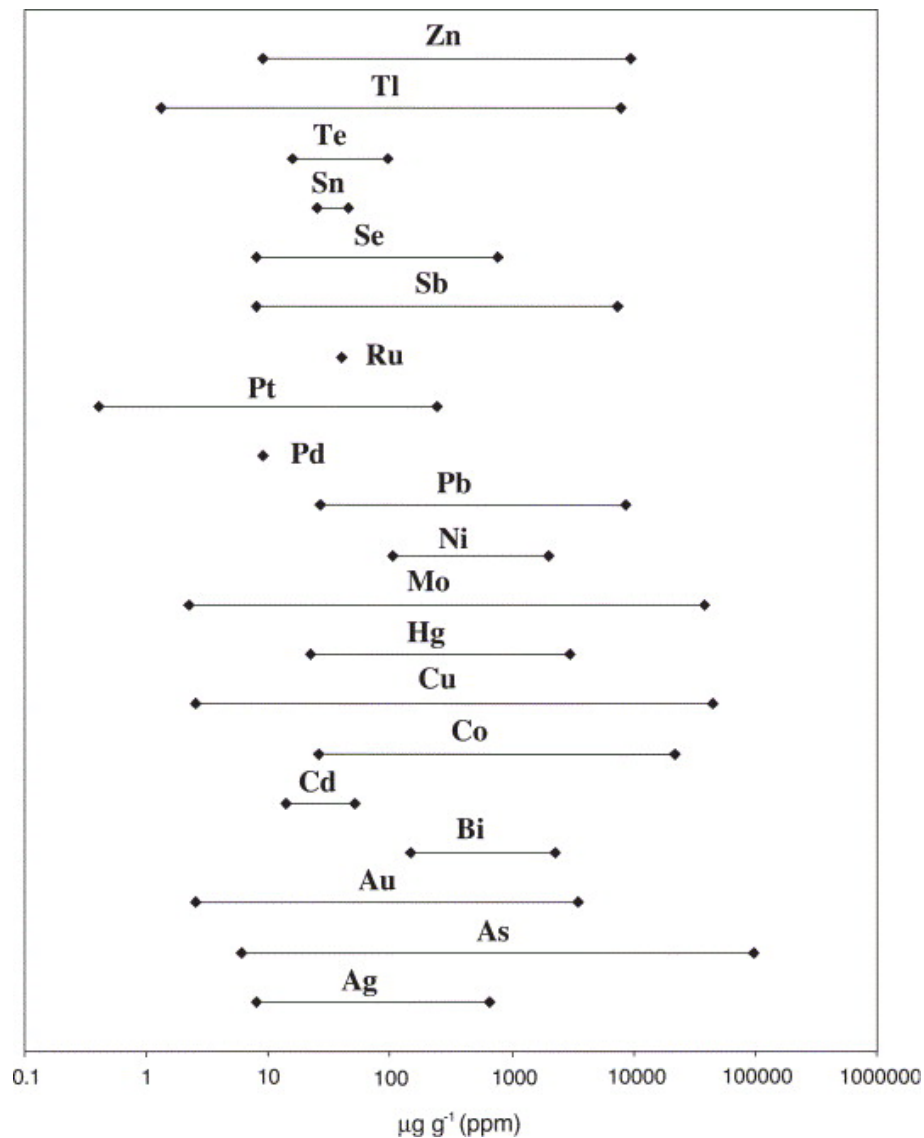


Figura 1.7: Concentraciones máximas y mínimas detectables en  $\mu\text{mol/g}$  en la pirita resumido en Abraitis et al. (2004)

### 1.2.3. Efecto galvánico de la pirita sobre calcopirita

Linge (1977) observó que la velocidad de lixiviación de la calcopirita en concentrados calcopiríticos, depende de la composición de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) en una solución de nitrato férrico en un rango de temperatura de 25 a 40°C.

You et al. (2007) determinaron el potencial mixto y la densidad de corriente del par galvánico en un electrodo de calcopirita-pirita unido por un cable de cobre en una solución de ácido sulfúrico (pH 5–7) con diferentes concentraciones de ion  $\text{Fe(III)}$ . Observaron que el

potencial mixto y la densidad de corriente se incrementa al aumentar la concentración de ion Fe(III), acidez y el flujo de corriente de solución del sistema.

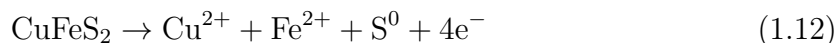
Por otro lado, Majuste et al. (2012) determinaron el potencial mixto y la densidad de corriente en electrodos de calcopirita con inclusiones de pirita de diferente porcentaje de área superficial (Tabla 1.1), en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) con diferentes concentraciones de ion férrico y oxígeno. El potencial mixto y la densidad de corriente se incrementan en función del porcentaje de área superficial de la pirita.

Tabla 1.1: Potencial mixto (V vs SHE) del par galvánico calcopirita-pirita en una solución 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,01 M de ion Fe(III) (Majuste et al., 2012)

Electrodo (% de área superficial)	Temperatura °C	Potencial mixto (V vs SHE)	Densidad de corriente (μA/cm <sup>2</sup> )
Calcopirita(100%)	26	0,63±0,01	8,00±0,88
Calcopirita (76 %) pirita (14 %)	26	0,71±0,01	11,19±1,25
Calcopirita (69 %) pirita (31 %)	26	0,72±0,01	12,74±1,24
Calcopirita (58 %) pirita (42 %)	26	0,74±0,01	16,73±1,46
Pirita (100%)	26	0,78±0,01	

Dutrizac y MacDonald (1973) sugirieron que la interacción galvánica de la calcopirita y pirita se divide en dos secciones: la anódica, dominada por las reacciones 1.12 y 1.13 y la catódica donde ocurre la reacción 1.14. Del mismo modo, las investigaciones realizadas por: You et al. (2007), Dixon et al. (2008) y Majuste et al. (2012), asumieron que la reacción anódica de oxidación se realiza en la superficie de la calcopirita y la reacción catódica de reducción del ion Fe(III) en la superficie de la pirita (catódica), de acuerdo a las siguientes reacciones:

Reacciones Anódica



Reacción Catódica



Por otro lado, Tshilombo (2004) propuso que las semireacciones se llevan a cabo en ambas superficies de los minerales, de acuerdo a la Figura 1.9. se tiene la oxidación de ambos minerales y la reducción del ion Fe(III).

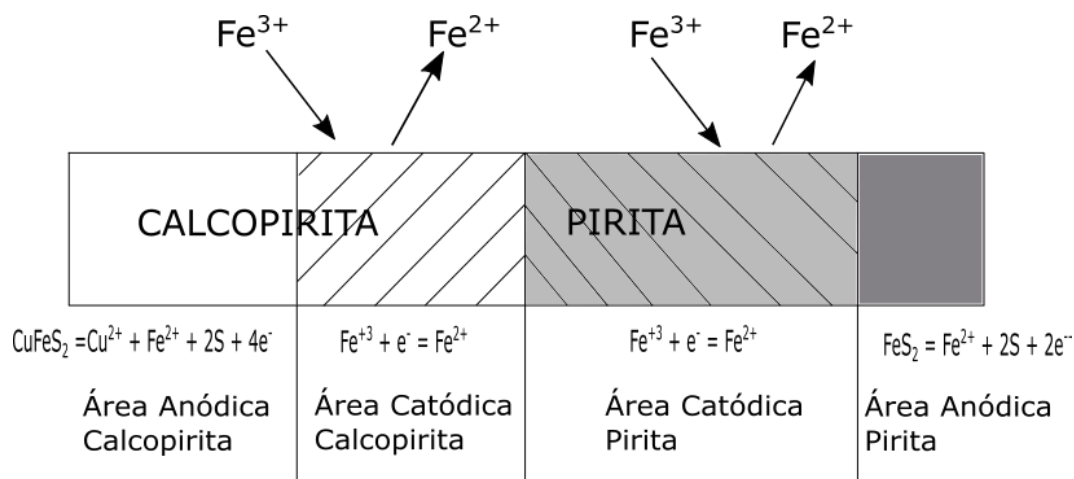


Figura 1.8: Esquema representativo de la interacción del par galvanico entre calcopirita y pirita propuesto por Tshilombo (2004).

Sin embargo, en estos estudios se determinó el potencial mixto y la densidad de corriente de la calcopirita–pirita a partir de la curva experimental total para cada experimento, sin considerar el efecto de la curva anódica sobre la curva catódica al estar próximo al potencial mixto. Así mismo, no se determinó la variación del potencial mixto y la densidad de corriente al variar la razón de área superficial de calcopirita–pirita y la variación de la razón  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ .

En el presente trabajo se analizó individualmente la reacción anódica elemental de la calcopirita y pirita, y la reacción catódica neta de reducción del ion férrico en la superficie de ambos minerales. Posteriormente estas curvas netas se integraron en los diagramas de Evans con el fin determinar el efecto galvanico de la pirita sobre la calcopirita, con ello poder medir el potencial mixto y la densidad corriente de la calcopirita sola y la calcopirita-pirita. Así mismo, se determinó los parámetros cinéticos anódico neto y catódico neto de reducción del ion férrico sobre ambos sulfuros. Posteriormente se analizó el efecto de la variación del área superficial pirita/calcopirita y la razón  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ .

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Estudiar la cinética electroquímica de las reacciones anódicas y catódicas presentes durante la lixiviación de la calcopirita y su relación con el efecto galvánico de la pirita

### 2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la cinética electroquímica de la disolución anódica de la calcopirita y pirita.
- Caracterizar la cinética electroquímica de la reducción del ion férrico a ferroso en la superficie de la calcopirita y pirita.
- Determinar una metodología para predecir el potencial mixto del par galvánico calcopirita - pirita a partir de los parámetros cinéticos de las semireacciones fundamentales.
- Determinar el efecto de la razón férrico/ferroso en la cinética de reducción del ion férrico en la superficie de la calcopirita y pirita.
- Analizar la influencia de la razón área pirita/área calcopirita en el comportamiento del par galvánico.

# Capítulo 3

## Metodología

### 3.1. Preparación y análisis de los electrodos

Se usaron electrodos de calcopirita y pirita, los cuales fueron cortados usando el equipo de corte con disco de diamante. Estos fueron montados a un cilindro de bronce y unidos con pintura de plata, luego se colocaron en un molde y se agregó resina epoxica "Epoxicure" para formar el electrodo. Posteriormente, la superficie fue pulida de forma manual con papel lija número 500, 1000, 1500, 2000, 2500 y en la pulidora AROTEC (modelo APL-4) con alúmina de 1 y 0,05 micrón. La alúmina residual en la superficie del electrodo fue eliminada en un baño ultrasónico con el equipo Cole-Parner 8851 durante 5 minutos.

Las muestras fueron analizadas en el laboratorio de caracterización microscópica con el fin de determinar las impurezas e inclusiones que puedan presentar en la superficie. La pureza estimada de la calcopirita fue de 98 % y de la pirita de 99 %. El área superficial de los electrodos de calcopirita y pirita fue de 0,225 cm<sup>2</sup> y 0,274 cm<sup>2</sup>, respectivamente.

### 3.2. Preparación y análisis de la solución

La solución férrica fue preparada a partir de sulfato de hierro (III) ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 97 % Sigma-Alodrich) y la solución ferrosa a partir del sulfato de hierro (II) heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99.95 % Merck). La solución ácida (pH 1,2) fue preparada usando agua destilada y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97 %).

El análisis de la concentración de hierro (II) e hierro total fueron realizados por el método colorimétrico en el equipo espectro metro ultravioleta-visible (UV). Este análisis se realizó

después de preparar la solución y posteriormente se comenzó con las pruebas electroquímicas con el fin de disminuir el posible cambio en la composición de la solución.

### 3.3. Estudio electroquímico en electrodos de calcopirita y pirita

Los experimentos de polarización potenciodinámica se realizaron con el equipo potenciostato BAS 100 B/W en una celda electroquímica la cual posee una chaqueta que está conectada a un baño termostático con el fin de mantener constante la temperatura. La celda presenta un sistema de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue de pirita o calcopirita, el contra electrodo de platino y el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) sumergido en una solución de cloruro de potasio 3 M (KCl) dentro de un capilar Luggin. La temperatura de la celda se mantuvo en 25°C por medio de un baño termostático en todos los experimentos y el volumen de solución usado fue de 60 ml.

Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mV/s y un pH 1,2. Asimismo, se burbujeo la solución electrolítica con gas nitrógeno ultra puro grado 5 (99,998 %, INDURA) por 15 minutos previo a cada experimento electroquímico con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en la solución. La certeza en los experimentos tiene un valor promedio de  $\pm 3\%$  en los gráficos 4.3–4.24.

#### 3.3.1. Pruebas de polarización anódica

Se determinó la curva de polarización en la zona anódica de la calcopirita y pirita previa inmersión del electrodo en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) con 0,018 M de ion férrico por un lapso de tiempo de 1, 3, 5 y 7 minutos, seguido de un lavado con una solución ácida (pH 1,2) a temperatura de 25°C. Posteriormente, el electrodo se instaló en la celda electroquímica con una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), el barrido anódico se inició a partir del potencial de reposo obtenido para cada tiempo de permanencia en la solución y con sentido de barrido positivo hasta los 0,7 V vs Ag/AgCl.

#### 3.3.2. Pruebas de polarización catódica

Inicialmente se mantuvo el electrodo de calcopirita o pirita por un periodo de 1, 3, 5 ó 7 minutos en la celda electroquímica con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 1,2 con 0,018 M de ion



férrico. Seguidamente, se midió el potencial mixto. Luego, en la misma solución, se inició el barrido con sentido catódico partiendo desde el potencial mixto medido hasta el potencial de reposo del electrodo de calcopirita o pirita obtenida en la solución sin ion férrico (sección 3.3.1).

Posteriormente, se determinó la curva neta de polarización catódica del ion férrico sobre el sulfuro, como la diferencia entre la corriente obtenida en la solución con 0.018 M de ion férrico y la corriente obtenida en la solución ácida sin ion férrico (sección 3.3.1).

Como etapa final, se analizó el efecto de la razón férrico/ferroso, para lo cual se repitió el procedimiento anterior en soluciones con diferentes concentraciones de ion ferroso y manteniendo una concentración constante de ion férrico en 0,018 M.

# Capítulo 4

## Resultados

### 4.1. Caracterización de los electrodos

Los electrodos de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ) fueron analizados por microscópica óptica. El electrodo de calcopirita presenta alta pureza (98 %) con pequeñas inclusiones de blenda ( $\text{ZnS}$ ) con un tamaño entre 3-20  $\mu\text{m}$  y ganga no metálica con un tamaño entre 3-35  $\mu\text{m}$  (Figura 4.1). El electrodo de pirita presenta alta pureza (99 %) con mínimas inclusiones de ganga no metálica finamente diseminada en la superficie, con tamaños que fluctúan entre 5 y 40  $\mu\text{m}$  (Figura 4.2).

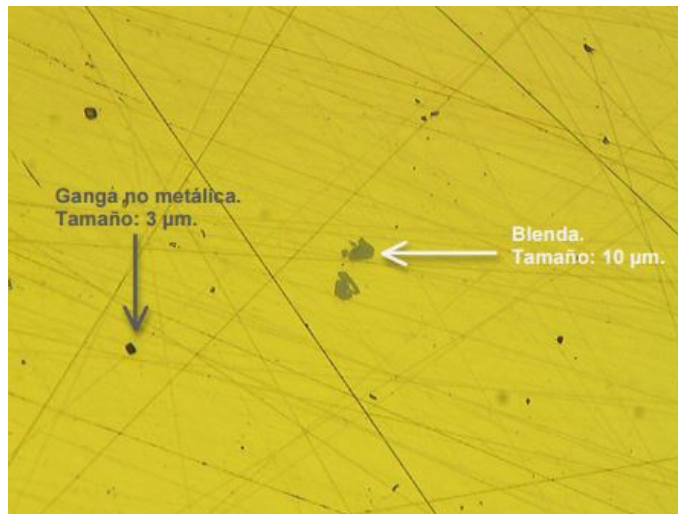


Figura 4.1: Superficie del electrodo de calcopirita con vista de las inclusiones de blenda y ganga no metálica en una escala de 25  $\mu\text{m}$ .



Figura 4.2: Superficie del electrodo de pirita a una escala 50  $\mu\text{m}$ .

## 4.2. Soluciones utilizadas

Se prepararon soluciones de ácido sulfúrico (pH 1,2) con diferentes concentraciones de ion férrico y ferroso, los cuales fueron analizadas en el equipo de espectroscopia ultravioleta visible (U.V.), previo a cada experimento. En la Tabla 4.1 se muestra las concentraciones de ion férrico y ferroso determinadas por el equipo U.V.

Tabla 4.1: Concentración del ion férrico y ferroso en la solución.

Solución	Razón Fe(III)/Fe(II)	Fe(III) M	Fe(II) M	Eh de la solución V vs Ag/AgCl
1		0,01837	0,00001	0,680
2	2	0,18500	0,00930	0,490
3	1	0,01746	0,01756	0,471
4	0,5	0,01810	0,03683	0,449
5	0,33	0,01879	0,05321	0,443
6	1	0,00949	0,00912	0,475
7	1	0,03754	0,03679	0,465

## 4.3. Efecto del sentido del barrido en el ciclado

La dirección de barrido juega un rol importante en la determinación de la curva de polarización de la calcopirita, esto debido a que la superficie del sulfuro reacciona durante el barrido con el ion férrico formando un producto diferente según la modalidad del ciclo.

En la Figura 4.3, se grafican las curvas de polarización de la calcopirita fresca en una solución conteniendo 0,018 M de Fe(III) y 0,009 M de Fe(II), donde, la curva A se obtuvo ciclando desde +0,550 V vs Ag/AgCl en el sentido catódico y la curva B se obtuvo ciclando desde +0,200 V vs Ag/AgCl en el sentido anódico. Se puede observar que la densidad de corriente de la rama catódica en la curva B es mayor que la corriente de la rama catódica de la curva A. Sin embargo, la corriente de la rama anódica de la curva B es menor que la corriente de la rama anódica de la curva A. Esta variación se puede asociar a la formación de una capa superficial de azufre, poli-sulfuros y sulfuros ricos en cobre durante el ciclado, la cual cambia la densidad de corriente en función del tiempo de ciclado en presencia del agente oxidante (Parker et al., 1981; Dutrizac, 1989; Hackl et al., 1995).

Por este motivo y con el fin, de mantener un estándar en las pruebas electroquímicas en sentido catódico, se determinó iniciar el barrido después de haber sumergido 1 minuto el electrodo en la solución a partir del potencial mixto de 0,450 V hasta 0,280 V vs Ag/AgCl que es el potencial de reposo del electrodo de calcopirita en la solución sin hierro. De este modo se produce una capa pasivadora inicial para todas las pruebas (Tshilombo, 2004). Este pre-tratamiento dio como resultado la curva C en la Figura 4.3.

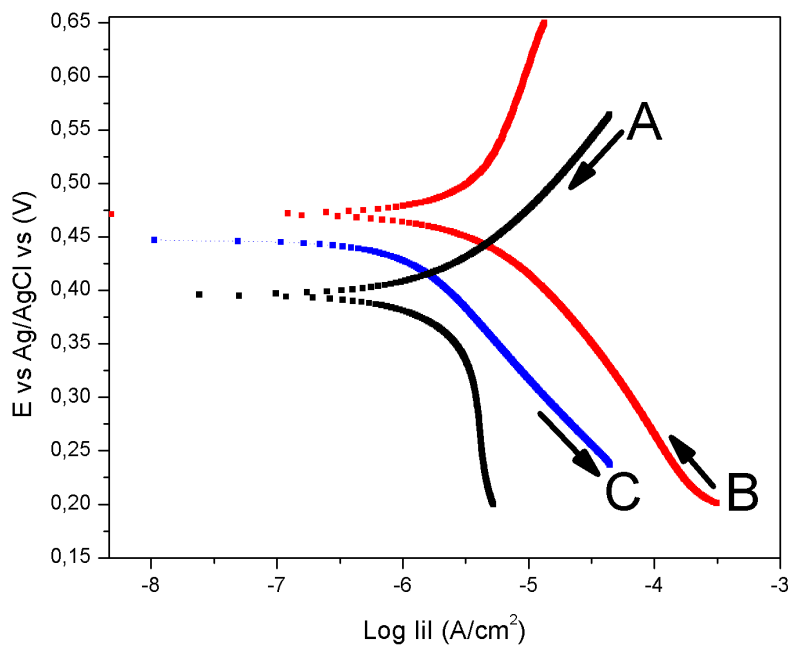


Figura 4.3: Curvas de polarización de la calcopirita en función de la dirección de barrido a una concentración de 0,018 M de ion férrico y 0,009 M ferroso. Curva A y B: sobre calcopirita fresca; curva C: sobre calcopirita después de 1 minuto de pre-tratamiento.

Para el caso de la pirita, se muestran las curvas de polarización en la Figura 4.4. La curva de polarización A se inicia en un potencial de 0,650 V vs Ag/AgCl con un barrido con sentido negativo y la curva de polarización B se inicia en un potencial de 0,200 V vs Ag/AgCl. Ambas curvas de polarización mantienen un trayecto similar, lo que nos indica que la formación de la capa de azufre o poli-sulfuros superficial que no altera la densidad de corriente del proceso (Holmes and Crundwell, 2000, 2013). Tomando en cuenta esto, los barridos de la rama catódica en la pirita se realizaron con sentido negativo.

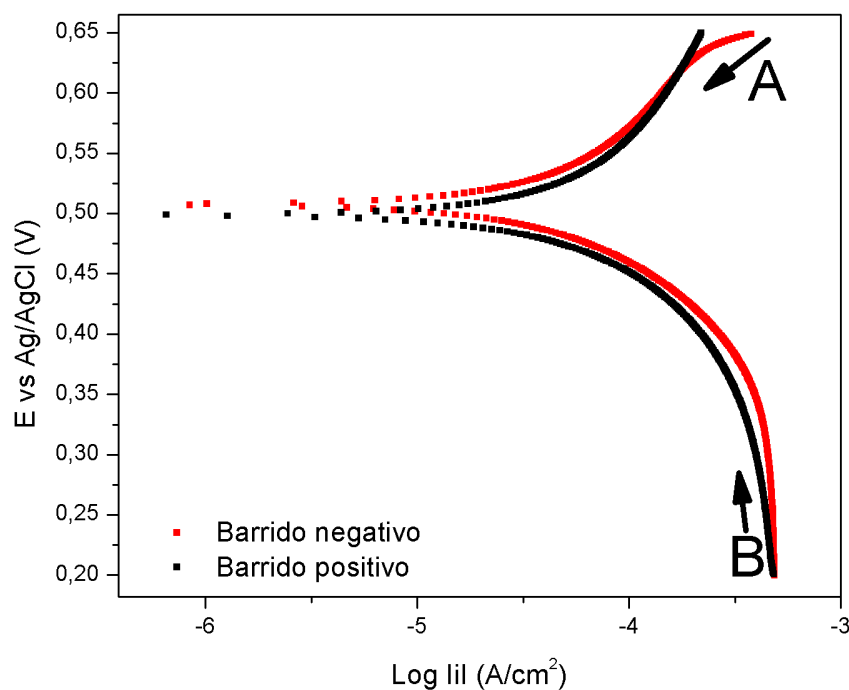


Figura 4.4: Curvas de polarización de la pirita en función de la dirección de barrido, para A en sentido negativo y B en sentido positivo en una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 0,018 M de Fe(III) y 0,009 M de Fe(II) con un minuto de tiempo de reposo inicial en la misma solución.

#### 4.4. Determinación de curvas de polarización anódica

Las curvas de polarización anódica neta fueron obtenidas usando electrodos de calcopirita y pirita en solución de ácido sulfúrico a pH 1,2, sin hierro en solución. Los electrodos fueron pre-tratados en una solución de ácidos sulfúrico pH 1,2 con 0,018 M de Fe(III) durante 1, 3, 5 y 7 minutos. El objetivo de este pre-tratamiento fue formar una capa inicial de sub-productos que permitan obtener resultados reproducibles y representativos del proceso de lixiviación.

Una vez pre-tratado, el electrodo de calcopirita se colocó en una celda electroquímica con solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) y se midió el potencial de reposo para un pre-tratado de 1,3,5 y 7 minutos. El potencial de reposo fue 0,28; 0,283; 0,287 y 0,291 V vs Ag/AgCl, respectivamente. La velocidad de barrido anódico fue de 1 mV/s con sentido positivo desde el potencial de reposo hasta los 0,7 V vs Ag/AgCl a una temperatura de 25°C.

En la Figura 4.5 se visualiza la variación de la curva de polarización anódica de la calcopirita para diferentes tiempos de pre-tratamiento. Se observa una disminución de la densidad de corriente a medida que se incrementa el tiempo de pre-tratamiento. Esto se debe a la formación de una capa pasivante en la superficie cada vez de mayor espesor. Esta capa pasivadora según Tshilombo et al. (2002) se forma en función del potencial aplicado y la temperatura como principales causantes.

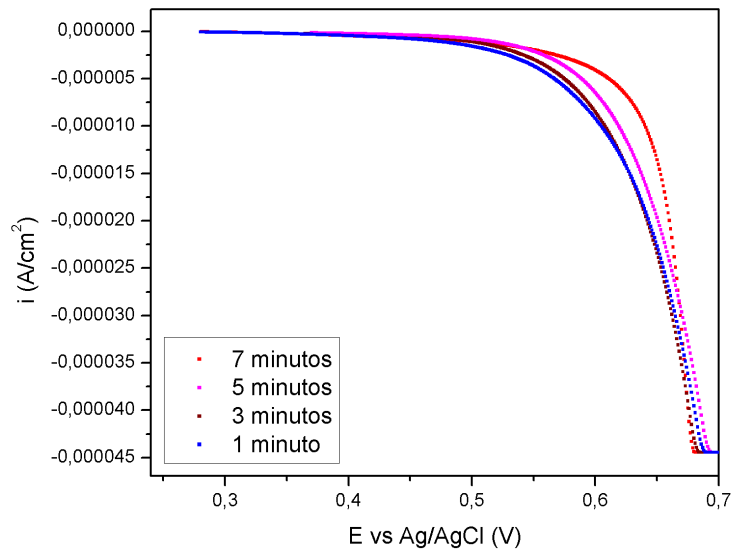


Figura 4.5: Curva de corriente-potencial para la calcopirita a diferentes tiempos de pasivación previo al experimento.

### Cálculo del coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio anódico de la calcopirita

Se determinaron los parámetros cinéticos electroquímicos de la reacción anódica de la calcopirita usando el modelo Tafel (Ecuación 4.1) (Bard and Faulkner, 1980).

$$\eta = a + b \cdot \log i \tag{4.1}$$

Las constantes a y b para la rama anódica están representados por:

$$a = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 \quad (4.2)$$

$$b = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_a \cdot n \cdot F} \quad (4.3)$$

dónde  $i$  es la densidad de corriente,  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha_a$  es el coeficiente de transferencia de carga anódica,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday (96480 C/mol),  $R$  es la constante universal de gases (8,314 J/mol.K),  $T$  es la temperatura en K,  $\eta$  es el sobrepotencial que está dado por  $E - E_{eq}$ ,  $E$  es el potencial aplicado y  $E_{eq}$  es el potencial de equilibrio.

Para la linealización de las curvas de polarización se consideró el criterio de aproximación de Tafel a 25°C, donde la contribución anódica debe ser menor del 1 % de la corriente (Bard and Faulkner, 1980).

$$\frac{e^{\frac{\alpha_a \cdot n \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta}}{e^{-\frac{\alpha_c \cdot n \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \cdot \eta}} = 0,01 \quad (4.4)$$

por lo que:

$$|\eta| > 0,118/nV \quad (4.5)$$

donde V es la unidad en voltios.

La curva de corriente anódica neta de la calcopirita para un minuto de pre-tratamiento en la Figura 4.5 se linealizó con el fin de determinar los parámetros cinéticos, calculando la pendiente b y la intersección a (Figura 4.6). La pendiente anódica obtenida fue 0,1433 V/década a partir de la cual se obtuvo un coeficiente de transferencia de carga anódica igual a 0,41. El valor de la intersección de la línea con el  $\eta = 0$  obtenida fue 1,044 a partir del cual se obtuvo un valor de  $i_0$  igual a  $5,08 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> utilizando la Ecuación 4.2.

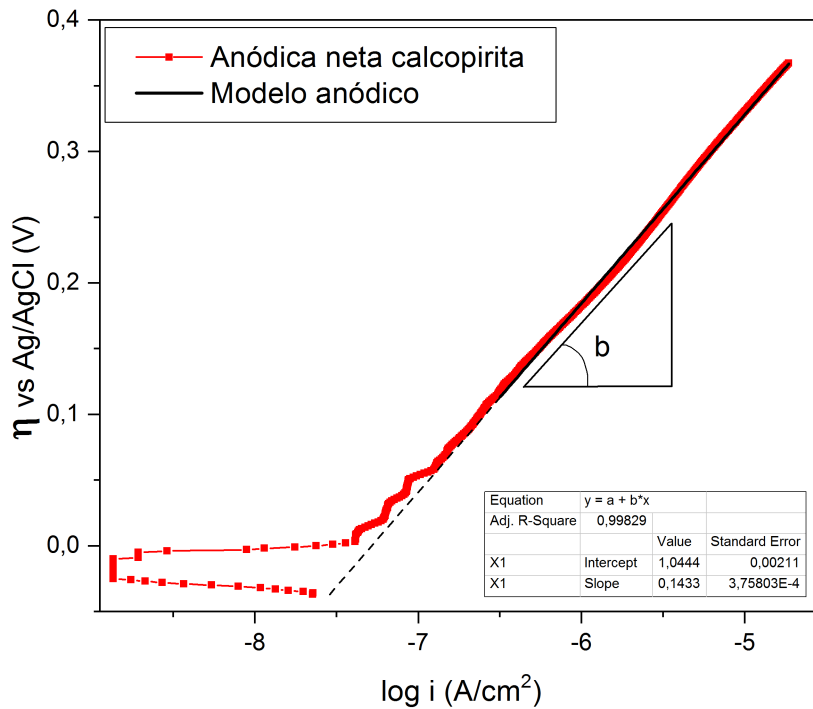


Figura 4.6: Linealización de la curva anódica de la calcopirita con un pre-tratamiento de un minuto en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), donde  $\eta = E - E_q$  y  $E_q$  tiene un valor de 0,280 V vs Ag/AgCl.

### Cálculo del coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio anódico de la pirita

En la Figura 4.7 se muestran las curvas de polarización anódica neta de la pirita en ácido sulfúrico (pH 1,2) para los tiempos de 1, 3, 5 y 7 minutos de pre-tratamiento de la superficie del mineral en ácido sulfúrico con 0,018 M de Fe(III). Se observa que no existe variación de la corriente con el tiempo de pre-tratamiento. Según Holmes and Crundwell (2000, 2013), esto se debe a que la formación de azufre y polisulfuros en la superficie de la pirita no ocasionan la pasivación del mineral.

Los parámetros cinéticos de la curva anódica se determinaron de la misma forma para el caso de la calcopirita. Primeramente se linealizó la curva de polarización anódica neta de la pirita. En la Figura 4.8 se obtuvo que la la pendiente anódica fue igual a 0,118 V/decada, a partir de la cual se calculo un coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_a$ ) igual a 0,497. La intersección de la linea con el  $\eta = 0$  tiene un valor de 0,577 a partir del cual se calculó un valor de  $i_0$  igual a  $1,38 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> utilizando la ecuación 4.2.



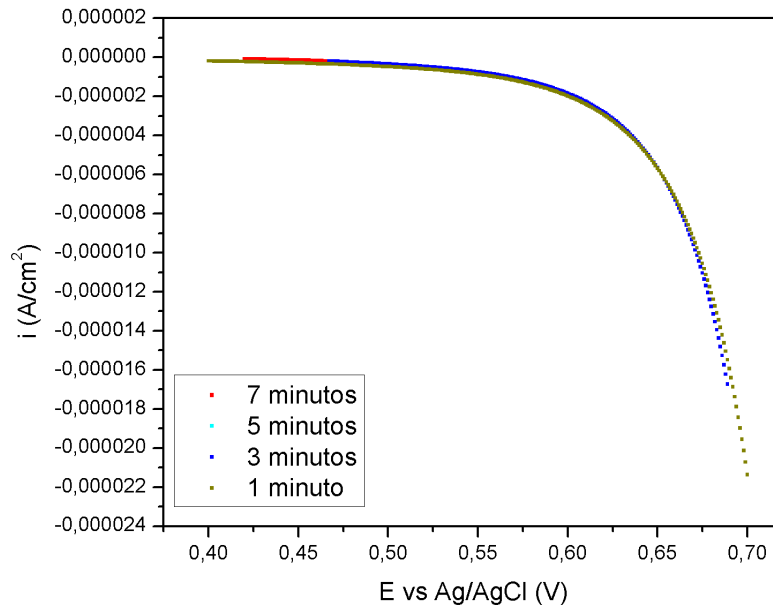


Figura 4.7: Curva de corriente-potencial para la pirita a diferentes tiempos de pasivación previo al experimento.

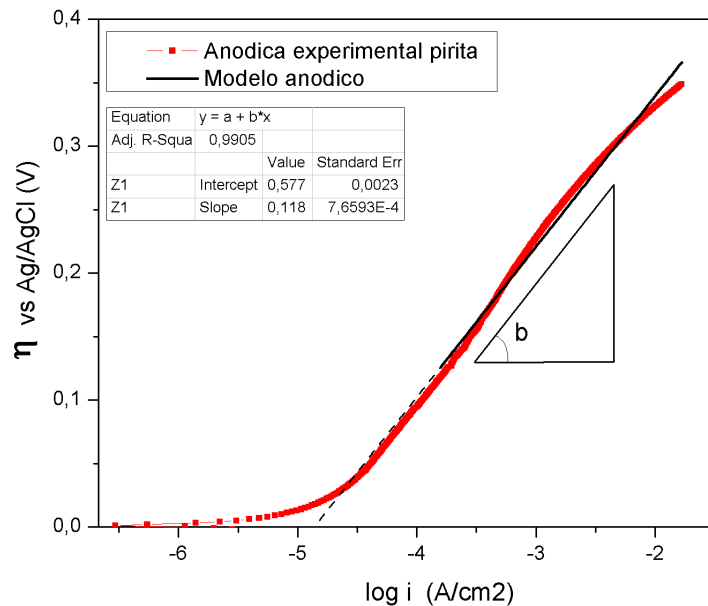


Figura 4.8: Linealización de la curva anódica de la pirita con un pre-tratamiento de un minuto en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) donde  $\eta = E - E_q$  y el potencial de equilibrio ( $E_q$ ) tiene un valor de 0,420 V vs Ag/AgCl.

## 4.5. Determinación de la curva catódica neta

Se procedió ahora a ciclar los electrodos de calcopirita y pirita en una solución conteniendo 0,018 M de Fe(III). Las curvas de polarización catódica neta de reducción del ion férrico en la superficie del mineral sulfurado se determinaron a partir de la diferencia de la curva de polarización total menos la curva de polarización anódica neta, según las siguientes Ecuaciones (4.6) y (4.7).

$$I_{\text{catódico,cpy}} = I_{\text{Total,cpy}} - I_{\text{anódico,cpy}} \quad (4.6)$$

$$I_{\text{catódico,py}} = I_{\text{Total,py}} - I_{\text{anódico,py}} \quad (4.7)$$

donde  $I_{\text{catódica,cpy}}$  y  $I_{\text{catódica,py}}$  es la densidad de corriente catódica de reducción del ion férrico en la superficie de la calcopirita y pirita,  $I_{\text{anódica,cpy}}$  y  $I_{\text{anódica,py}}$  es la densidad de corriente anódica de la calcopirita y pirita,  $I_{\text{Total,cpy}}$  y  $I_{\text{Total,py}}$  es la densidad de corriente total experimental obtenido para cada sulfuro con iones férrico (0,018 M).

### Cálculo del coeficiente de transferencia carga y la densidad de corriente de intercambio férrico/ferroso sobre calcopirita

En la Figura 4.9 se muestra la corriente total obtenida experimentalmente al ciclar la calcopirita en una solución 0,018 M de Fe(III), después de 1 minuto de pre-tratamiento en la misma solución. En la misma figura se muestra además la curva catódica neta calculada de la calcopirita que fue obtenida a partir de la diferencia entre la curva total con 0,018 M de Fe(III) y la curva de corriente anódica neta para un mismo potencial.

La curva de corriente catódica neta de reducción del ion férrico a ferroso sobre calcopirita se linealizó según la ecuación de Tafel (Ecuación 4.8) con el fin de encontrar los parámetros cinéticos ( $\alpha$  y  $i_0$ ) a partir de la intersección (a) y pendiente (b):

$$\eta = a + b \cdot \log i \quad (4.8)$$

Las constantes a y b para la rama catódica están representados por:

$$a = 2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \cdot \log i_0 \quad (4.9)$$

$$b = -2,303 \cdot \frac{R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (4.10)$$

dónde  $i$  es la densidad de corriente,  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $\alpha_c$  es el coeficiente de transferencia de carga catódico,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday (96480 C/mol),  $R$  es la constante universal de gases (8,314 J/mol.K),  $T$  es la temperatura en K,  $\eta$  es el sobrepotencial que está dado por  $E - E_{eq}$ ,  $E$  es el potencial aplicado y  $E_{eq}$  es el potencial de equilibrio.

De acuerdo a la linealización mostrada en la Figura 4.10. Se obtuvo una pendiente Tafel igual a 0,114 V/decada y un coeficiente de transferencia de carga ( $\alpha_c$ ) igual a 0,52. La intersección de la línea con el  $\eta = 0$  tiene un valor de -0,893 a partir del cual se calculó un valor de  $i_0$  igual a  $1,327 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> utilizando la Ecuación 4.9.

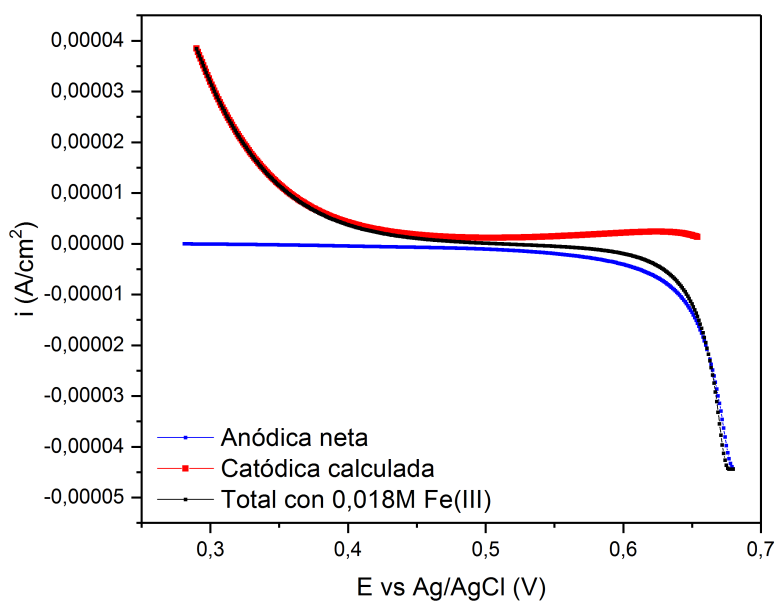


Figura 4.9: Curva anódica, catódica y experimental con 0,018 M Fe(III) para calcopirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

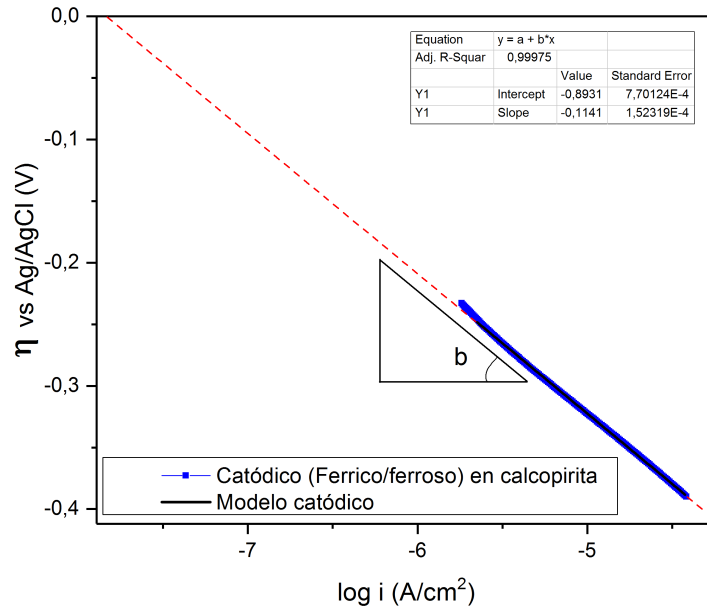


Figura 4.10: Linealización de la curva catódica de reducción del ion férrico a ferroso sobre calcopirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

### Cálculo del coeficiente de transferencia carga y la densidad de corriente de intercambio férrico/ferroso sobre pirita

En la Figura 4.11 se muestra la corriente total obtenida experimentalmente al ciclar la pirita en un solución 0,018 M Fe(III). El electrodo fue pre-tratado durante 1 minuto en la misma solución. En la misma figura se muestra la curva catódica neta calculada que se obtiene por la diferencia de la curva total con 0,018 M de Fe(III) con la curva de corriente anódica neta de la pirita. La curva catódica presenta una densidad de corriente límite ( $i_L$ ) equivalente a  $5,06 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>.

Para la linealización de la curva catódica de reducción neta del ion férrico a ferroso sobre la superficie de pirita se aplicó la Ecuación 4.11, la cual considera además de la transferencia de carga, la influencia del fenómeno de transferencia de masa relacionado con la difusión del ion férrico. De este modo, se tiene un mejor ajuste al momento de determinar los parámetros cinéticos (Bard and Faulkner, 1980).

$$\eta = a + b \cdot \log \left( \frac{i_{L,c} - i}{i} \right) \quad (4.11)$$

Las constantes a y b para la rama catódica está representados por:

$$a = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \log \frac{i_0}{i_{L,c}} \quad (4.12)$$

$$b = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha_c \cdot n \cdot F} \quad (4.13)$$

dónde  $i$  es la densidad de corriente,  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $i_L$  es la densidad de corriente limite,  $\alpha_c$  es el coeficientes de transferencia de carga catódico,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday (96480 C/mol),  $R$  es la constante universal de gases (8,314 J/mol.K),  $T$  es la temperatura en K,  $\eta$  es el sobrepotencial que esta dado por  $E - E_{eq}$ ,  $E$  es el potencial aplicado y  $E_{eq}$  es el potencial de equilibrio.

A partir de la linealización se calculó la pendiente  $b$  (Ecuación 4.13) y la intersección  $a$  (Ecuación 4.12) de la curva de corriente catódica de reducción del ion férrico a ferroso sobre la pirita (Figura 4.12), Se obtuvo un valor de pendiente igual a 0,084 V/década dando un coeficiente de transferencia de carga de 0,70. La intersección de la línea con el  $\eta = 0$  tiene un valor de 0,577 a partir del cual se calculó el valor de  $i_0$  igual a  $6,2968 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  utilizando la ecuación 4.12.

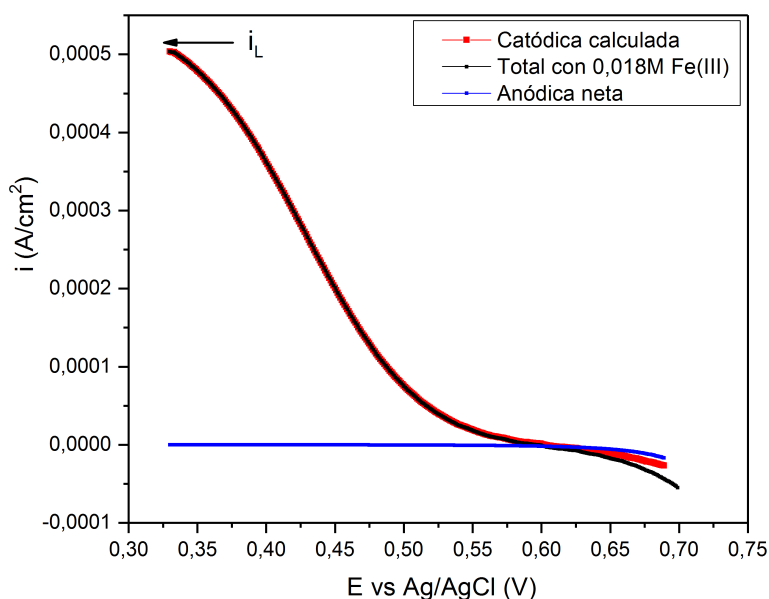


Figura 4.11: Curva anódica, catódica y experimental con 0,018 M Fe(III) para pirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto en solución y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

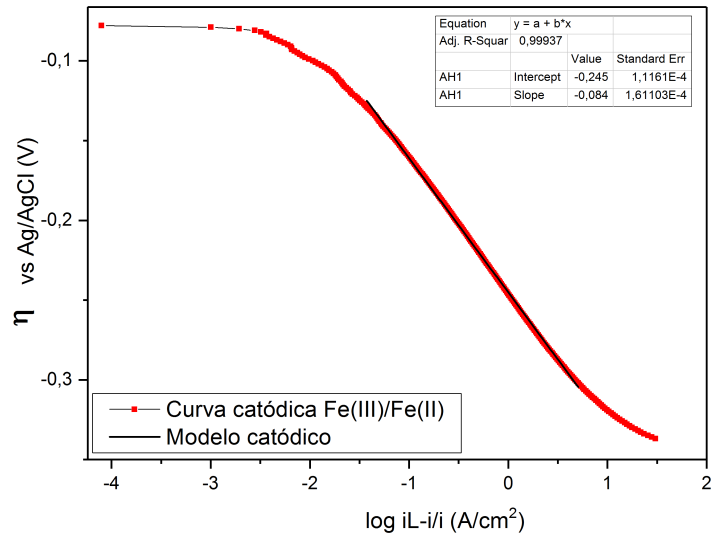


Figura 4.12: Linealización de la curva catódica de reducción del ion férrico a ferroso sobre pirita sometido a un pre-tratamiento de un minuto y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

## 4.6. Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita

En la Figura 4.13 se muestra la intersección del modelo catódico calculado de reducción del ion férrico sobre calcopirita (Figura 4.10) y el modelo anódico de la calcopirita (Figura 4.6). Se determinó el valor del potencial mixto igual a 0,460 V vs Ag/AgCl. La velocidad de disolución de la calcopirita también fue determinada a partir del gráfico al prolongar el intercepto con el eje X, que es equivalente a -5,918 (log i), a partir del cual se obtuvo que la velocidad de disolución de la calcopirita era igual a  $1,207 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

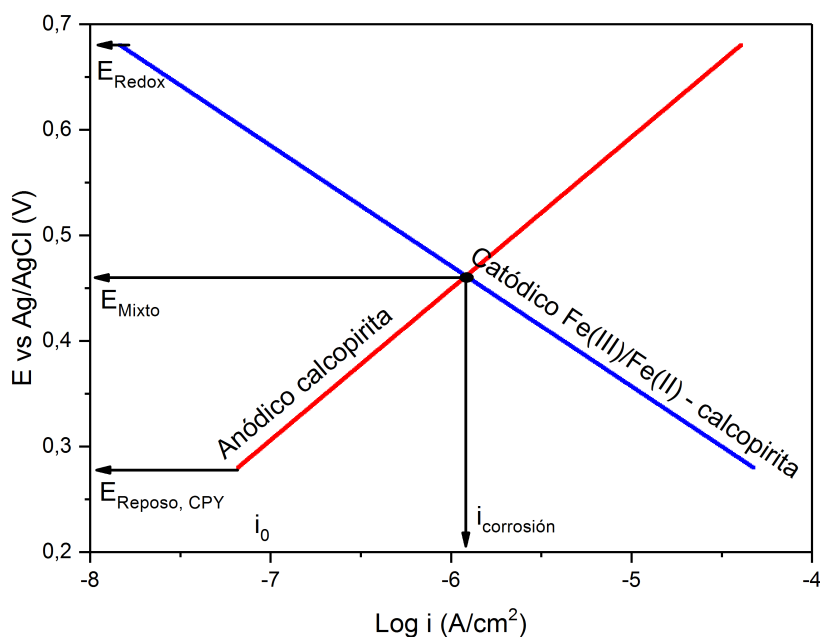


Figura 4.13: Determinación de la velocidad de disolución de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico con 0,018 M de Fe(III).

## 4.7. Determinación de la velocidad de disolución de la pirita

En la Figura 4.14 se representa la curva de corriente de reducción del ion férrico sobre pirita calculada según la Ecuación 4.11 (curva C). La intersección de esta curva con la corriente de disolución anódica de la pirita (curva A) en el mismo gráfico nos entrega el valor del potencial mixto de 0,620 V vs Ag/AgCl y la velocidad de corrosión de la pirita igual a  $3,1937 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Sin embargo, la intersección anterior ocurre a un potencial 0,620 V que está a una distancia menor a 0,118 V del potencial de equilibrio de la reducción de Fe(III) a Fe(II) (0,597 V vs Ag/AgCl). Por lo tanto, la corriente de corrosión obtenida aplicando la Ecuación 4.11 no es válida en este rango de potencial. Luego en el mismo gráfico, se procedió a representar directamente la curva neta de reducción de Fe(III) sobre pirita (curva B). Usando esta curva catódica se tiene entonces que el potencial mixto es 0,595 V vs Ag/AgCl y la velocidad de corrosión de la pirita es igual a  $1,986 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

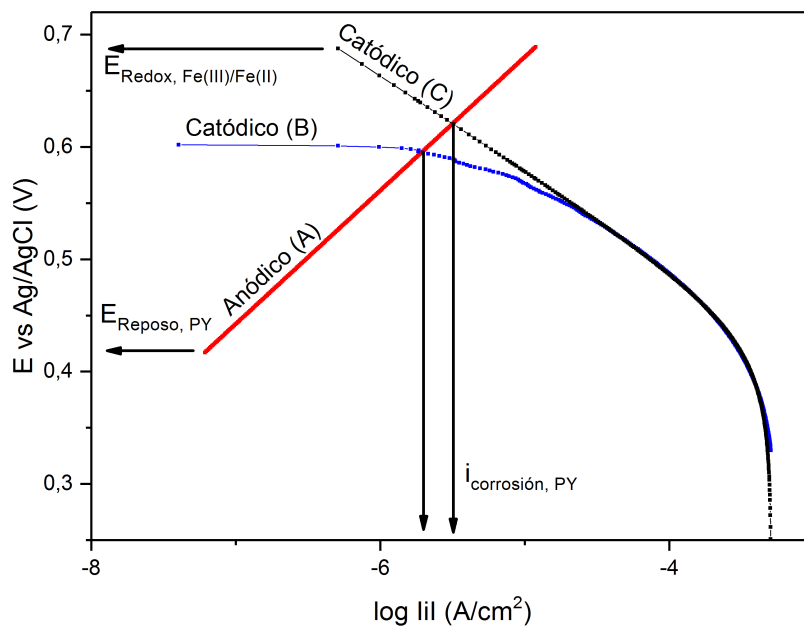


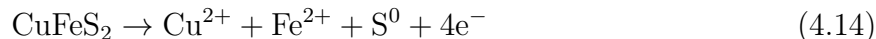
Figura 4.14: Determinación de la velocidad de disolución de la pirita en una solución de ácido sulfúrico con 0,018 M de Fe(III).



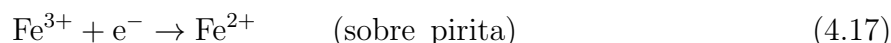
## 4.8. Determinación del efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita en presencia de ion Fe(III) 0,018 M

El par galvánico entre dos minerales puede analizarse aplicando la teoría del potencial mixto, donde, la superficie del mineral más noble actúa como zona catódica y el menos noble como zona anódica (Fontana, 1987). En este caso, el mineral más noble es la pirita con un potencial de reposo de +0,420 V vs Ag/AgCl y el menos noble la calcopirita con un potencial de reposo de +0,280 V vs Ag/AgCl. Este sistema está representado por las siguientes reacciones:

Reacciones Anódicas



Reacciones catódicas



En la sección 4.4 y 4.5 se determinaron las curvas de polarización anódica neta y catódica neta para ambos minerales, respectivamente. Con el fin de determinar el potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita se procedió a sumar la densidad de corriente anódica de la calcopirita y pirita para cada potencial, así mismo, se sumó la densidad de corriente catódica neta de reducción del ion férrico sobre calcopirita y pirita (Ecuaciones 4.18 y 4.19).

$$\sum I_{\text{catódico}} = I_{\text{catódico,cpy}} + I_{\text{catódico,py}} \quad (4.18)$$

$$\sum I_{\text{anódico}} = I_{\text{anódico,cpy}} + I_{\text{anódico,py}} \quad (4.19)$$

En la Figura 4.15 se muestra la sumatoria de las curvas de disolución anódica de calcopirita y pirita, la sumatoria de las curvas de reducción del Fe(III) sobre estos sulfuros. La sumatoria de la corriente de reducción del Fe(III) presenta valores similares a la reducción del Fe(III)

sobre pirita, debido que la densidad de corriente de reducción de Fe(III) sobre la pirita es mayor que sobre la calcopirita. Del mismo modo, la sumatoria de la corriente anódica, es próximo a la corriente de disolución de la calcopirita.

En la Figura 4.15 se determinó el potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita a partir de la intersección de la sumatoria de las corriente anódica y catódica, siendo igual a 0,57 V vs Ag/AgCl. La corriente de disolución de la calcopirita es  $1,215 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Cpy(1) en la Figura 4.15) y de la pirita a este potencial es  $1,96 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Py(1) en Figura 4.15).

Se observa que la presencia de la pirita aumenta la corriente de disolución de la calcopirita desde  $1,215 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Cpy 1) hasta  $7,01 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Cpy 2). Por el contrario, la disolución de la pirita disminuye desde  $1,960 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Py 1) hasta  $1,223 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> (Py 2).

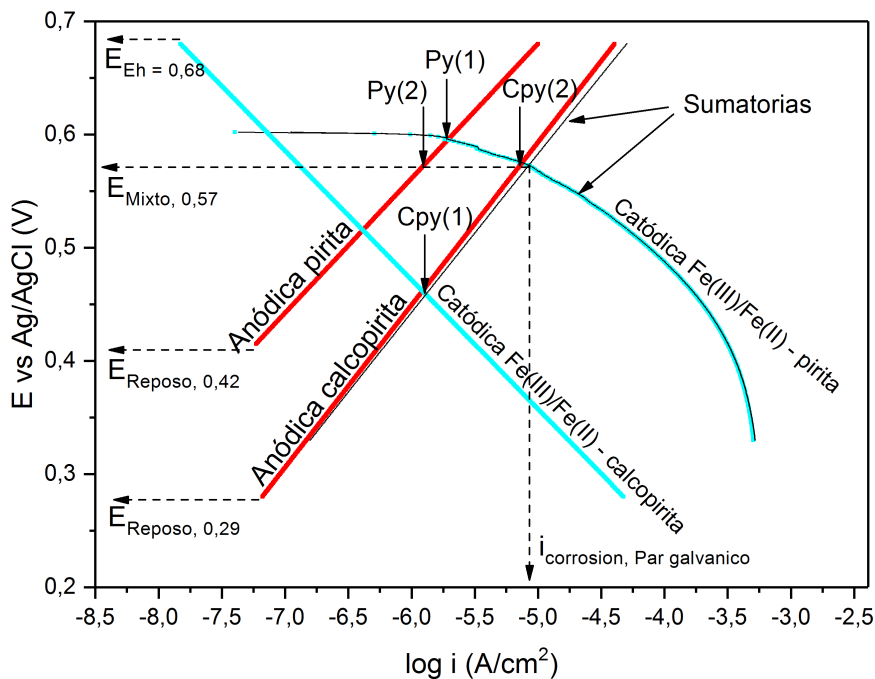


Figura 4.15: Diagrama de Evans del par galvánico calcopirita-pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), 0,018 M Fe(III), 1 mV/s y 25°C.

## 4.9. Efecto de la relación de área pirita/calcopirita sobre la densidad de corriente y el potencial del par galvánico

Con la información cinética anterior, ahora es posible determinar el potencial mixto y la densidad de corriente del par galvánico calcopirita-pirita para diferentes razones de área entre ambos minerales. De este modo, si se asume un valor unitario del área superficial de la calcopirita ( $1 \text{ cm}^2$ ) y al variar el área superficial de la pirita (0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3 y  $4 \text{ cm}^2$ ) es posible evaluar el efecto de la razón de áreas pirita/calcopirita sobre la lixiviabilidad de la calcopirita. En la Figura 4.16 se representan las curvas anódicas y catódicas del par galvánico calcopirita-pirita para diferentes razones de área pirita/calcopirita.

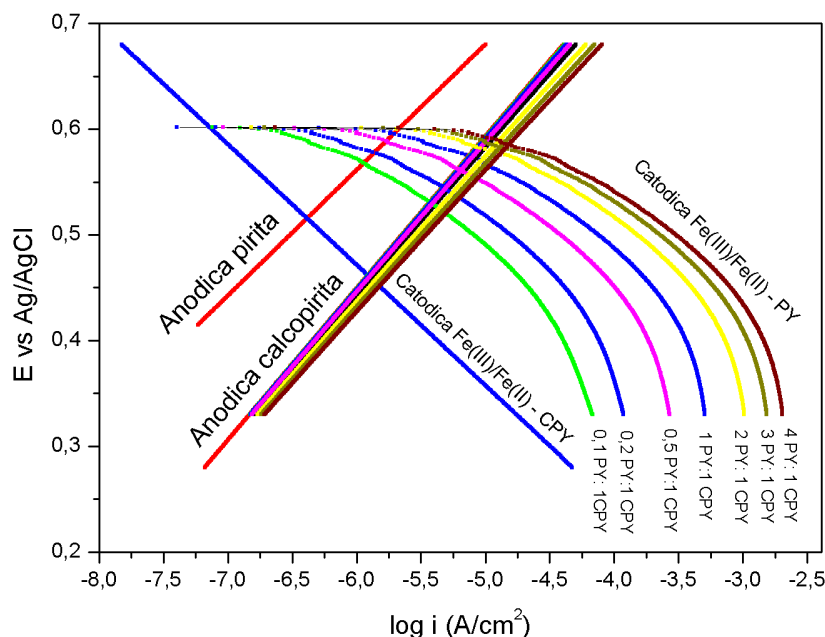


Figura 4.16: Curvas anódicas y catódicas del par galvánico pirita-calcopirita para diferentes razones de área pirita/calcopirita.

En la Tabla 4.2, se muestra un resumen de los potenciales mixtos y la densidad de corriente del par galvánico calcopirita-pirita obtenidos a partir del diagrama de Evans en la Figura 4.16 (para cada razón de área de pirita/calcopirita se calculó la velocidad de disolución de la calcopirita y pirita según el procedimiento mostrado para la Figura 4.15). Estos valores se grafican en la Figura 4.17. Se puede observar que el potencial del par galvánico se incrementa de 0,529 a 0,585 V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  cuando la razón del área pirita/calcopirita aumenta de 0,1 a

4.

Tabla 4.2: Potencial mixto y densidad de corriente del par galvánico pirita-calcopirita en función de la razón de área pirita/calcopirita manteniendo un área superficial de la calcopirita en  $1 \text{ cm}^2$  y variando el área de la pirita.

Razón py/cpy	E (Par galvánico) V(Ag/AgCl)	i (Par galvánico) mA/cm <sup>2</sup>
0,1	0,529	0,0037
0,5	0,560	0,0066
1	0,573	0,0086
2	0,570	0,0109
3	0,583	0,013
4	0,585	0,0152

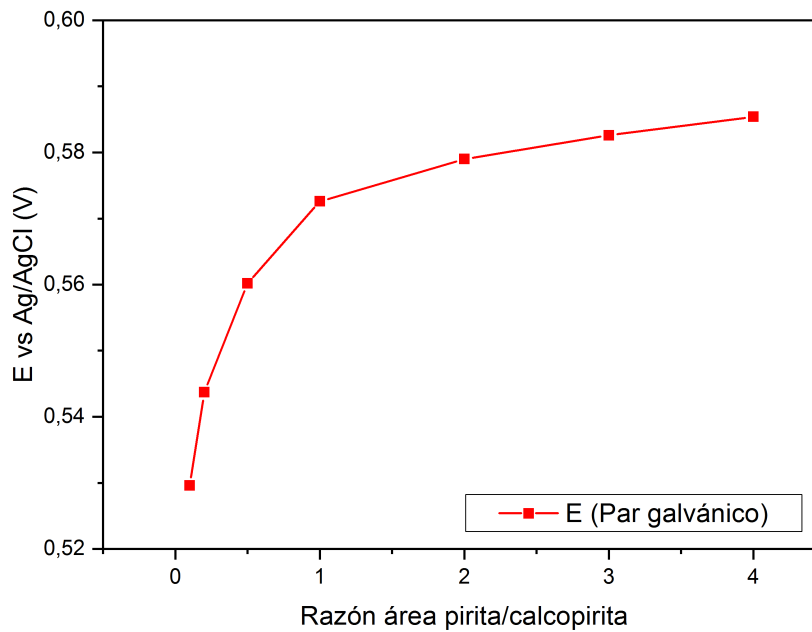


Figura 4.17: Potencial mixto del par galvánico calcopirita-pirita en función de la razón del área pirita/calcopirita manteniendo el área superficial de la calcopirita en  $1 \text{ cm}^2$  y variando el área de la pirita en solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) y  $0,018 \text{ M}$  de ion Fe(III) a  $25^\circ\text{C}$ .

Para cada razón de área pirita/calcopirita se calculó la velocidad de disolución de la calcopirita y pirita según el procedimiento mostrado en la Figura 4.16. Estos resultados

se muestran en la Figura 4.18. Se observa que la densidad de corriente de calcopirita se incrementa con el aumento de la razón de área pirita/calcopirita. Por otra parte, la densidad de corriente de la pirita inicialmente baja, luego sube y se mantiene relativamente constante con el incremento de la razón de área pirita/calcopirita.

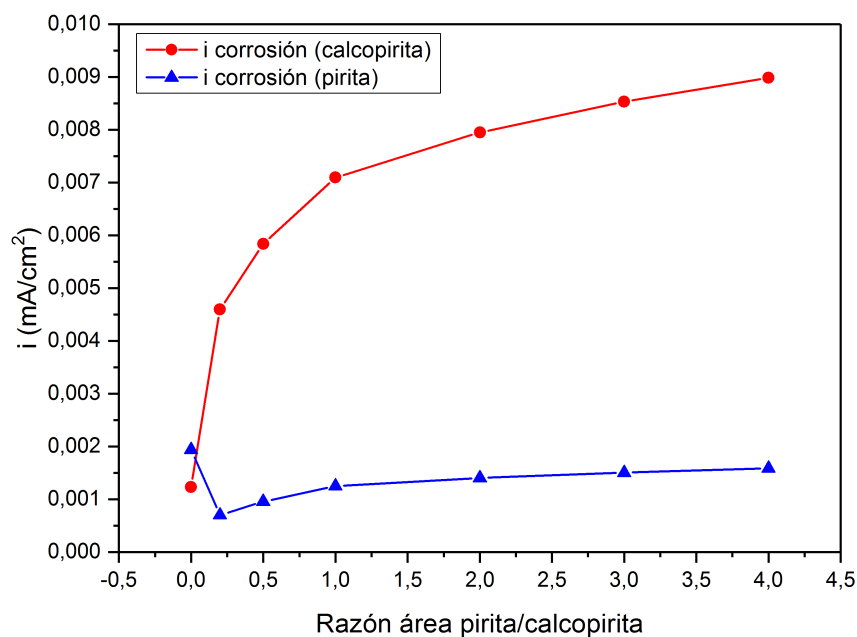


Figura 4.18: Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) de la calcopirita y pirita en función de la razón del área pirita/calcopirita manteniendo un área superficial de la calcopirita en  $1 \text{ cm}^2$  y variando el área de la pirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) con una concentración de ion  $\text{Fe(III)}$  0,018 M.

## 4.10. Determinación de la curva catódica neta en función de la razón de Fe(III)/Fe(II)

En la sección anterior se estudió el efecto galvánico de la pirita sobre la velocidad de lixiviación de la calcopirita en una solución conteniendo solo ion férrico, a una concentración de 0,018 M. En la presente sección el estudio se extendió al caso de soluciones conteniendo diferentes concentraciones de ion férrico y ion ferroso, a la misma temperatura (25°C) y el mismo pH (1.2). En la Tabla 4.3 se muestra un resumen de las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) usadas en los diferentes experimentos. Por una parte se estudió el efecto de la razón de concentración de Fe(III)/Fe(II) en el rango 2 a 0,33; para ello se prepararon soluciones manteniendo la concentración de Fe(III) en el valor 0,018 M y variando la concentración de Fe(II) en el rango 0,009 a 0,054 M (soluciones 1, 2, 3 y 4). Además, se estudió el efecto de la concentración de hierro total, pero manteniendo la razón de Fe(III)/Fe(II) igual a la unidad; en este caso se prepararon soluciones con concentraciones de Fe(III) y Fe(II) iguales entre sí, en el rango 0,009 a 0,036 M (soluciones 5, 6 y 7).

Tabla 4.3: Concentración de ion Fe(III) y Fe(II) en la solución ácida (pH 1,2).

Solución	Concentración Fe(III)	concentración Fe(II)	Razón Fe(III)/Fe(II)
1	0,018 M	0,009 M	2
2	0,018 M	0,018 M	1
3	0,018 M	0,036 M	0,5
4	0,018 M	0,054 M	0,33
5	0,009 M	0,009 M	1
6	0,018 M	0,018 M	1
7	0,036 M	0,036 M	1

En las Figuras 4.19 y 4.20 se muestran las curvas catódicas experimentales de reducción de Fe(III) sobre calcopirita y pirita, respectivamente, para los 4 experimentos con diferentes razones Fe(III)/Fe(II). El barrido a 1 mV/s se inició a partir del potencial mixto en dirección negativa hasta alcanzar el potencial de reposo del sulfuro respectivo en la solución sin hierro, 0,28 V vs Ag/AgCl para calcopirita y 0,42 V vs Ag/AgCl para pirita. La curva roja en cada figura corresponde a la curva de disolución anódica del sulfuro respectivo, las mismas anteriormente reportadas en las Figuras 4.5 y 4.7.

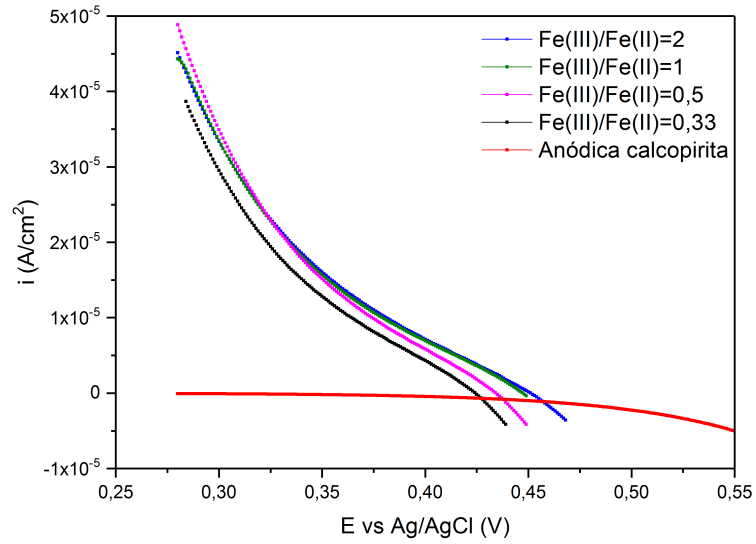


Figura 4.19: Curvas de polarización experimentales de reducción del ion férrico sobre calcopirita para diferentes razón Fe(III)/Fe(II) y curva anódica neta de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2).

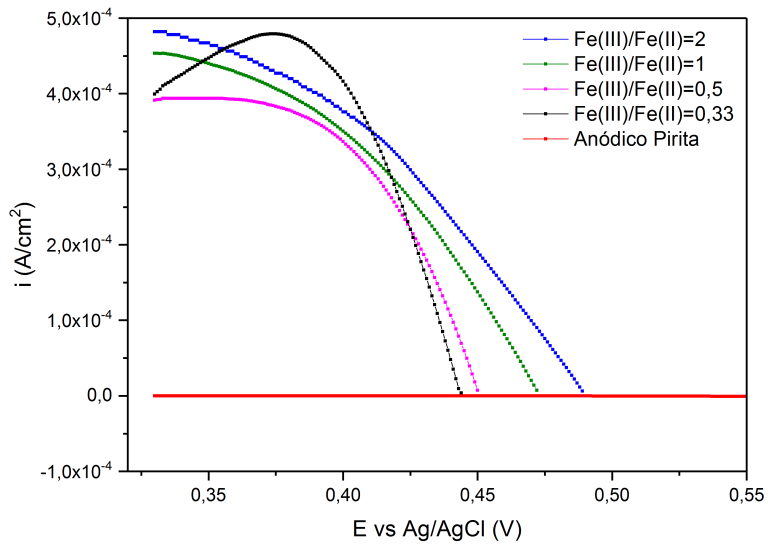


Figura 4.20: Curvas de polarización experimentales de reducción del ion férrico sobre pirita para diferentes razón Fe(III)/Fe(II) y curva anódica neta de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2).

En la Figura 4.21 se muestra el diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.19 y 4.20. Las curvas catódicas mostradas allí para cada sulfuro corresponden a la corriente catódica neta obtenida al substrair a las curvas experimentales mostradas en Figuras 4.19 y 4.20 la corriente de disolución anódica del respectivo sulfuro.

Las curvas de la corriente de reducción de ion férrico sobre la calcopirita presentan un comportamiento lineal en el rango 0,38 a 0,28 V vs Ag/AgCl, zona a partir de la cual se pudo determinar los parámetros cinéticos respectivos mediante la ecuación de Tafel (ver Tabla 4.4). En la misma tabla se muestran además para el caso de la calcopirita los valores del potencial redox de la solución y del potencial mixto obtenidos para cada una de las razones Fe(III)/Fe(II) usadas, los cuales están también representados en la Figura 4.20. La significativa diferencia entre los valores del Eh y el potencial mixto están asociados a la poca reversibilidad de la reducción de ion férrico sobre calcopirita, reflejada en los valores relativamente bajos de la corriente de intercambio, en el rango  $1,99 \times 10^{-6}$  -  $3,89 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

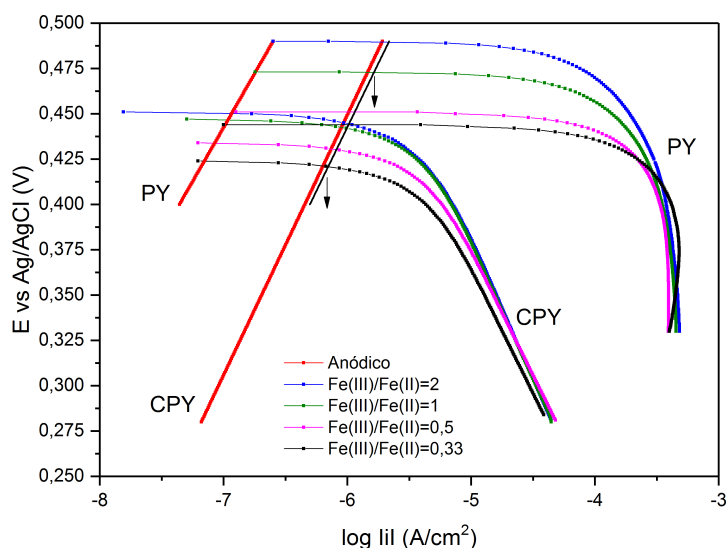


Figura 4.21: Diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.19 y 4.20

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre calcopirita al variar la concentración del ion Fe(II) y manteniendo el Fe(III) en 0,018M.

Razón Fe(III)/Fe(II) M	Coefficiente de transferencia	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	E Mixto vs Ag/AgCl (V)	Eh
2 (0,018/0,009)	0,382	$1,99 \times 10^{-6}$	0,448	0,490
1 (0,018/0,018)	0,39	$2,45 \times 10^{-6}$	0,446	0,472
0,5 (0,018/0,036)	0,43	$2,87 \times 10^{-6}$	0,434	0,449
0,33 (0,018/0,054)	0,35	$3,89 \times 10^{-6}$	0,416	0,443



Las curvas de la corriente de reducción de ion férrico sobre la pirita no presentan la típica zona lineal de tipo Tafel característica del control por transferencia de carga. Lo que sucede es que en este caso la reacción está también parcialmente controlada por transferencia de masa asociada a la difusión del ion férrico hacia la superficie de la pirita. De hecho, se puede ver que a altos potenciales catódicos la corriente alcanza una corriente límite que es igual para todos las razones Fe(III)/Fe(II) usadas, lo cual es consistente con que todas estas soluciones tienen la misma concentración de Fe(III), igual a 0,018 M.

De este modo, la cinética de reducción de ion férrico sobre pirita se representó mediante la Ecuación 4.11 que incluye control de transferencia de carga y masa. Los parámetros determinados como producto del ajuste de esta ecuación se muestran en la Tabla 4.5. En la misma tabla se incluyen los valores del potencial redox de la solución (Eh) y el valor del potencial mixto. Se puede ver que en este caso estos valores son muy cercanos entre si, lo que es coherente con la alta reversibilidad de la reducción del ion férrico sobre pirita, lo que se evidencia en los valores de la corriente de intercambio, en el rango  $0,996 \times 10^{-4}$  -  $3,963 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, un orden de magnitud más altos que los de la reducción de férrico sobre calcopirita.

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre pirita al variar la razón Fe(III)/Fe(II) manteniendo la concentración de Fe(III) en 0,018 M.

Razón Fe(III)/Fe(II)	Coficiente de transferencia $\alpha$	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	E Mixto vs Ag/AgCl (V)	Eh
2 (0,018/0,009)	0,8	$0,996 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,490	0,490
1 (0,018/0,018)	0,85	$1,123 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,471	0,471
0,5 (0,018/0,036)	0,85	$2,052 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,449	0,450
0,33 (0,018/0,054)	0,87	$3,963 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,443	0,445

En las Figuras 4.22 y 4.23 se muestran las curvas catódicas experimentales de reducción de Fe(III) sobre calcopirita y pirita, respectivamente, para los 3 experimentos en que se varió simultáneamente la concentración de Fe(III) y Fe(II), pero manteniendo la razón Fe(III)/Fe(II) = 1. El barrido a 1 mV/s se inició a partir del potencial mixto en dirección negativa hasta alcanzar el potencial de reposo del sulfuro respectivo en la solución sin hierro, 0,28 V vs Ag/AgCl para calcopirita y 0,42 V vs Ag/AgCl para pirita. La curva roja en cada figura corresponde a la curva de disolución anódica del sulfuro respectivo, las mismas anteriormente reportadas.

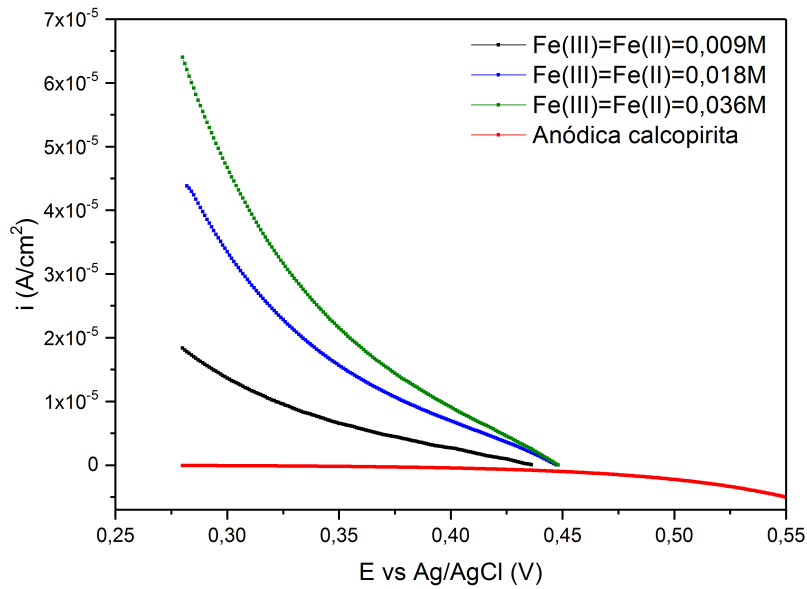


Figura 4.22: Curvas catódicas de reducción del ion  $Fe(III)$  sobre calcopirita para diferentes concentraciones de  $Fe(III)=Fe(II)$ .

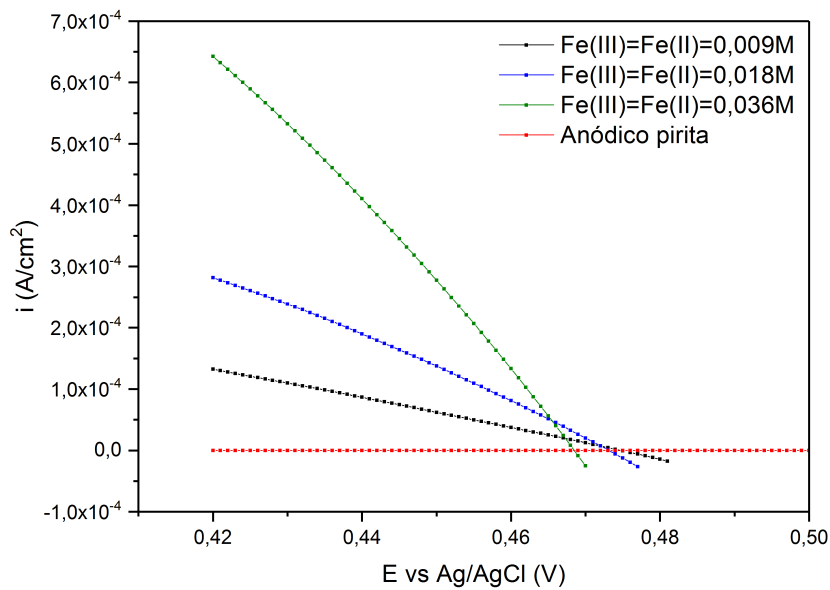


Figura 4.23: Curvas catódicas experimentales de reducción del ion  $Fe(III)$  sobre pirita para diferentes concentraciones de  $Fe(III)=Fe(II)$ .

En la Figura 4.24 se muestra el diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.22 y 4.23. Las curvas catódicas mostradas allí para cada sulfuro corresponden a la corriente catódica neta obtenida al substrair a las curvas experimentales mostradas en las Figuras 4.22 y 4.23 la corriente de disolución anódica del respectivo sulfuro.

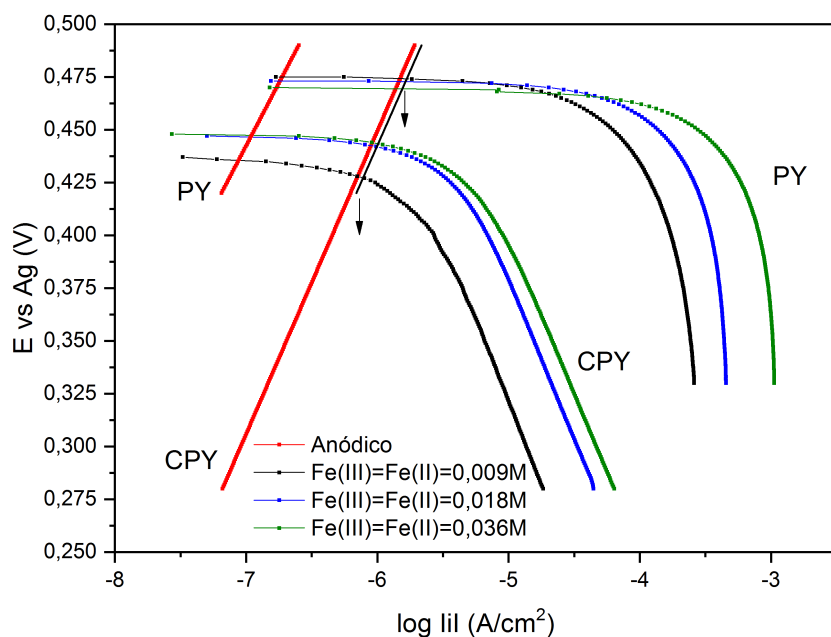


Figura 4.24: Diagrama de Evans basado en los datos mostrados en las Figuras 4.22 y 4.23

Las curvas de la corriente de reducción de ion férrico sobre la calcopirita en la Figura 4.24 presentan un comportamiento lineal en el rango 0,38 a 0,28 V vs Ag/AgCl, zona a partir de la cual se pudo determinar los parámetros cinéticos respectivos mediante la ecuación de Tafel (ver Tabla 4.6). Se observa un significativo aumento en el valor de la corriente de intercambio con el aumento de la concentración de Fe(III) y Fe(II) en solución, consistente con la influencia de estas concentraciones sobre la constante cinética de la semireacción  $k^0$  (Bard and Faulkner, 1980).

En la misma tabla se muestran además para el caso de la calcopirita los valores del potencial redox de la solución y del potencial mixto obtenidos para cada una de las concentraciones de Fe(III) y Fe(II) usadas. Se observa que, a pesar de un aumento de 4 veces en la concentración de Fe(III) y Fe(II), el valor del Eh de la solución solo varía en 12 mV. Esto es consistente con la ecuación de Nernst para esta semireacción, cuyo término logarítmico es prácticamente independiente de la concentración total de hierro en solución. Por otra parte, nuevamente se observa una significativa diferencia entre los valores del Eh y el potencial mixto lo que está asociado a la poca reversibilidad de la reducción de ion férrico sobre calcopirita, reflejada en

los bajos valores de la corriente de intercambio, esta vez en el rango  $1,04 \times 10^{-6}$  -  $3,30 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.

Tabla 4.6: Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre calcopirita a diferentes concentraciones de férrico y ferroso, manteniendo una razón de Fe(III)/Fe(II)=1.

Fe(III)=Fe(II)	Pendiente Tafel transferencia	Coefficiente de (V/década)	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	E Mixto vs Ag/AgCl (V)	Eh
0,009 M	-0,1564	0,378	$1,04 \times 10^{-6}$	0,436	0,475
0,018 M	-0,1501	0,39	$2,83 \times 10^{-6}$	0,447	0,471
0,036 M	-0,146	0,405	$3,30 \times 10^{-6}$	0,448	0,465

Las curvas de la corriente de reducción de ion férrico sobre la pirita en la Figura 4.24 están también parcialmente controlada por transferencia de masa asociada a la difusión del ion férrico hacia la superficie de la pirita. En este caso se puede ver que a altos potenciales catódicos la corriente en los tres casos alcanza una corriente límite, pero su valor aumenta con el valor de la concentración de Fe(III) en solución.

En este caso, nuevamente la cinética de reducción de ion férrico sobre pirita se representó mediante la Ecuación 4.11 que incluye control de transferencia de carga y masa. Los parámetros determinados como producto del ajuste de esta ecuación se muestran en la Tabla 4.7. En la misma tabla se incluyen los valores del potencial redox de la solución (Eh) y el valor del potencial mixto. Se puede ver que en este caso estos dos valores son iguales para cada una de las concentraciones usadas, lo que es coherente con la alta reversibilidad de la reducción del ion férrico sobre pirita, lo que se evidencia en los valores de la corriente de intercambio, en el rango  $0,41 \times 10^{-4}$  -  $3,963 \times 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>, un orden de magnitud más alto que los de la reducción de férrico sobre calcopirita.

Tabla 4.7: Parámetros cinéticos de la reducción del ion férrico sobre pirita a diferentes concentraciones de ion férrico y ferroso, manteniendo una razón de Fe(III)/Fe(II)=1.

Fe(III)=Fe(II)	Coefficiente de transferencia, $\alpha$	$i_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	E Mixto vs Ag/AgCl (V)	Eh
0,009 M	0,9	$0,41 \times 10^{-4}$	$2,588 \times 10^{-4}$	0,475	0,475
0,018 M	0,85	$1,2 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	0,471	0,471
0,036 M	0,8	$3,963 \times 10^{-4}$	$10,635 \times 10^{-4}$	0,465	0,465

## 4.11. Efecto de la variación de la concentración de Fe(III) y Fe(II) sobre el efecto galvánico de la pirita en la disolución de la calcopirita

A partir de la intersección de las curvas anódicas y catódicas para la calcopirita en las Figuras 4.24 y 4.21 es posible determinar la influencia de la razón Fe(III)/Fe(II) y de la concentración de Fe(III) y Fe(II), respectivamente, sobre la corriente de corrosión de la calcopirita. Además se examina la intersección de la sumatoria de las curvas anódicas y catódicas de ambos sulfuros en esas figuras, es posible evaluar además la influencia de la razón Fe(III)/Fe(II) y de la concentración de Fe(III) y Fe(II) sobre el efecto galvánico que ejerce la pirita.

En la Tabla 4.8 y Figura 4.25 se muestra la densidad corriente de corrosión de la calcopirita en función de la razón Fe(III)/Fe(II) para los casos de calcopirita sola y calcopirita bajo el efecto galvánico de pirita (razón de áreas 1:1), determinada en base a datos en la Figura 4.21. El primer punto, para una concentración de Fe(II)=0, corresponde al experimento reportado en la sección 4.8, o sea 0,018 M de Fe(III), sin agregar Fe(II). Se puede observar que cuando en la solución hay solo férrico el efecto galvánico de la pirita contribuye a aumentar la velocidad de disolución de calcopirita 5,92 veces. La mínima concentración de Fe(II) agregada a la solución en estos experimentos, 0,09 M (razón Fe(III)/Fe(II) = 2), contribuye a que el efecto galvánico de la pirita aumente solo 1,6 veces la velocidad de disolución de la calcopirita. O sea el efecto galvánico se reduce 3,71 veces con respecto al caso de Fe(III) solo. Sucesivos aumentos de la concentración de Fe(II) sobre este valor, conllevan solo disminuciones adicionales marginales del efecto galvánico de la pirita (Tabla 4.8).

Tabla 4.8: Densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y calcopirita en función de la concentración de Fe(II), manteniendo constante Fe(III) en 0,018 M.

Concentración Fe(II)	Calcopirita i (A/cm <sup>2</sup> )	Calcopirita-pirita i (A/cm <sup>2</sup> )
0	1,22x10 <sup>-6</sup>	7,20x10 <sup>-6</sup>
0,009 M	9,34x10 <sup>-7</sup>	2,14x10 <sup>-6</sup>
0,018 M	8,94x10 <sup>-7</sup>	1,64x10 <sup>-6</sup>
0,036 M	7,39x10 <sup>-7</sup>	1,14x10 <sup>-6</sup>
0,054 M	6,38x10 <sup>-7</sup>	1,02x10 <sup>-6</sup>

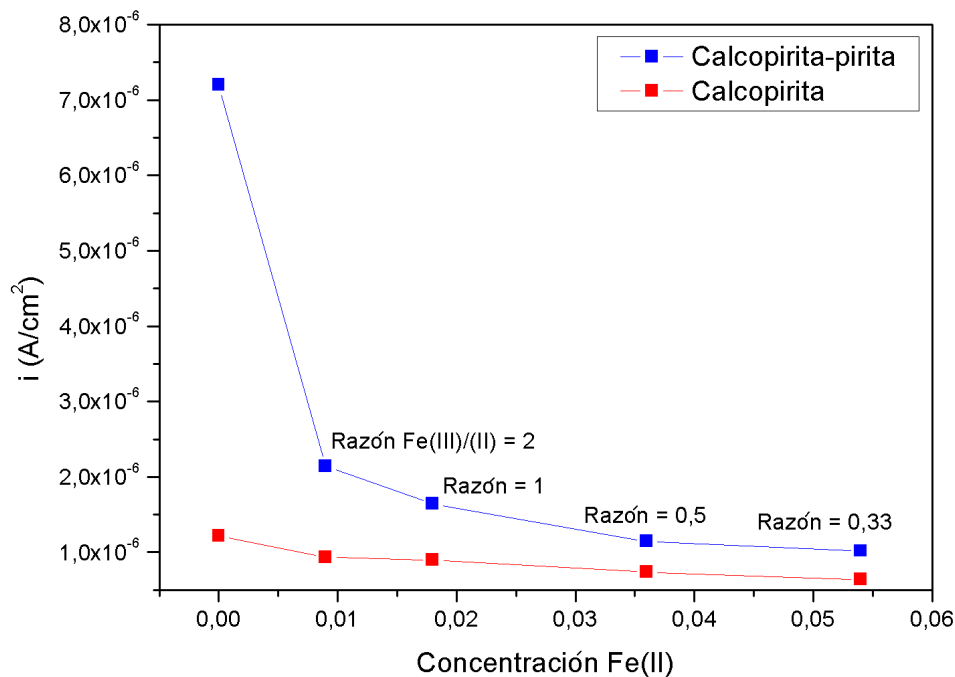


Figura 4.25: Efecto de la concentración del ion Fe(II) sobre la densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y la calcopirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2) y manteniendo una concentración constante de ion Fe(III) en 0,018 M.

En la Tabla 4.9 y Figura 4.26 se muestra la corriente de corrosión de la calcopirita en función de la concentración de Fe(III) y Fe(II) (con razón Fe(III)/Fe(II) = 1) para los casos de calcopirita sola y calcopirita bajo el efecto galvánico de pirita (razón de áreas 1:1), determinada en base a datos en la Figura 4.24. Los resultados en este caso indican que la variación de la concentración de hierro total en solución tiene solo un efecto marginal sobre el efecto galvánico de la pirita. Un aumento de 4 veces de la concentración de Fe(III) y Fe(II) disminuye solamente 1,43 veces el aumento de la corriente de disolución de la calcopirita.

Tabla 4.9: Densidad de corriente de corrosión de la calcopirita y calcopirita-pirita en función de la concentración de Fe(III)-Fe(II) manteniendo una razón de 1.

Concentración Fe(III)=Fe(II)	calcopirita $i$ ( $A/cm^2$ )	calcopirita-pirita $i$ ( $A/cm^2$ )
0,009 M	$7,07 \times 10^{-7}$	$1,70 \times 10^{-6}$
0,018 M	$8,94 \times 10^{-7}$	$1,64 \times 10^{-6}$
0,036 M	$9,23 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-6}$

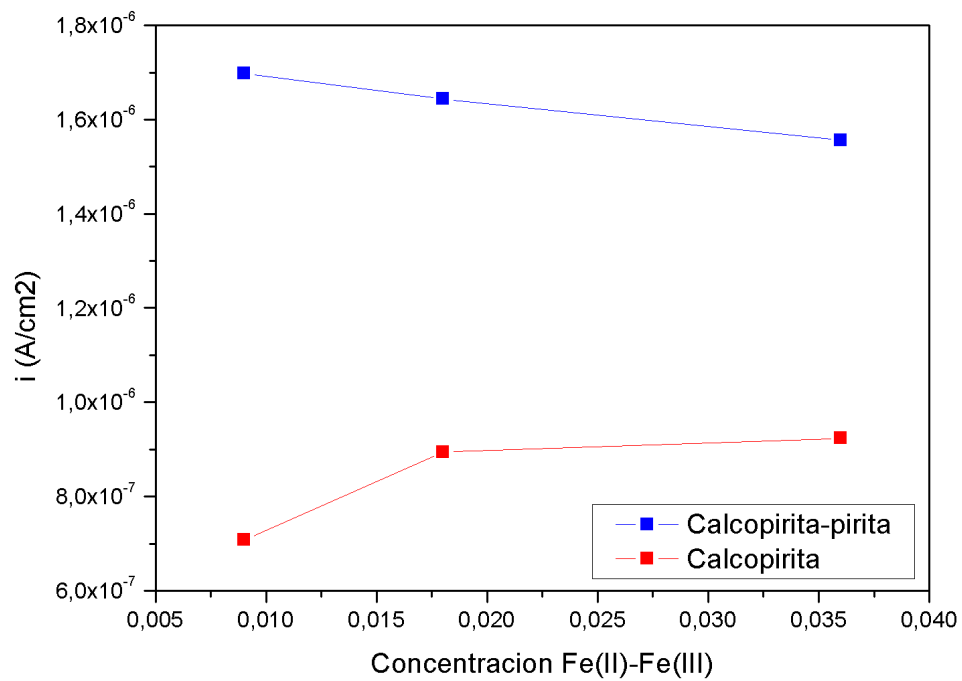


Figura 4.26: Efecto de la concentración Fe(III)-Fe(II) sobre la densidad de corriente de corrosión de la calcopirita-pirita y calcopirita, en una solución de ácido sulfúrico (pH 1,2), variando la concentración de ion Fe(III)=Fe(II) en 0,09; 0,018 y 0,036 M.

# Capítulo 5

## Discusión

### **Factores cinéticos determinantes del efecto galvánico de la pirita sobre calcopirita.**

Los resultados de este estudio permitieron determinar los parámetros cinéticos de la disolución anódica de la calcopirita y pirita, sub-procesos anódicos, y de la reducción del ion férrico sobre calcopirita y pirita, sub-procesos catódicos. Estas detalladas mediciones, por primera vez efectuadas en este trabajo, permiten entender el mecanismo general que determina la acción galvánica de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita. El efecto galvánico de la pirita está fundamentalmente determinado por las características cinéticas de la reducción del ion férrico sobre la pirita. Esta es una reacción con un muy alto valor de corriente de intercambio, casi 100 veces mayor que el valor de la reducción del ion férrico sobre calcopirita (ver tablas 4.4 y 4.5). Por esta razón el potencial mixto de la pirita en una solución férrica es prácticamente igual a al Eh de la solución. Por la misma razón, cuando la calcopirita se acopla a la pirita, el potencial de la calcopirita sube hasta el potencial mixto del par galvánico que, nuevamente, es muy cercano al Eh de la solución, ya que está determinado por el potencial mixto de la pirita sola.

De acuerdo a lo anterior, cuando aumenta la razón férrico/ferroso en solución, el Eh sube fuertemente y esto hace que la velocidad de disolución de la calcopirita asociada a pirita aumente fuertemente. Luego, el mayor efecto galvánico se logra cuando hay solo ion férrico en solución. Esta es la tendencia reportada en la Figura 4.25.



Cuando, por otra parte, se mantiene la razón férrico/ferroso en la unidad, y se aumenta la concentración de hierro total, no hay mayor aumento en el Eh de la solución, ya que este depende fundamentalmente de la razón férrico/ferroso. En este caso el efecto galvánico de la pirita solo aumenta debido al aumento de la corriente de intercambio de la reducción del férrico sobre pirita (Tabla 4.7). Sin embargo, como ya el valor del potencial mixto es muy cercano al Eh de la solución, este aumento de la corriente de intercambio no tiene un efecto muy claro sobre la velocidad de disolución de la calcopirita acoplada a pirita (Figura 4.26)

## Comparación con otros estudios

El presente estudio se ha centrado en caracterizar la cinética de los sub-procesos anódicos y catódicos involucrados en la lixiviación férrica de la calcopirita y la pirita. En base a la modelación de estos procesos ha sido posible estimar el efecto galvánico de la pirita sobre la lixivabilidad de la calcopirita, bajo diferentes circunstancias.

Es interesante comparar algunos valores reportados en la literatura sobre efecto galvánico de la pirita sobre calcopirita, con los resultados de este estudio. Majuste et al., 2012, efectuaron mediciones en este sistema a 25°C en soluciones ácidas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 1, con una concentración 0,01M de ion férrico. El efecto galvánico se midió determinando la corriente de corrosión en electrodos de calcopirita natural conteniendo inclusiones de pirita en diferente porcentaje. Para electrodos con valores de la razón de área superficial pirita/calcopirita igual a 0,1627, 0,4497 y 0,724, se determinó valores de potencial mixto de 0,49; 0,50 y 0,52 V vs Ag/AgCl y corrientes de corrosión de 0,01129; 0,01274 y 0,01673 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Los valores previos se presentan ahora en Figura 5.1 superpuestos a los resultados de este estudio sobre la dependencia del efecto galvánico de la pirita con la razón Py/Cpy. Se puede observar que la variación en los valores de la densidad de corriente y potencial de corrosión con la razón área Py/área Cpy en los datos de Majuste et al., sigue una tendencia similar a los predichos por este estudio.

Los valores absolutos de las corrientes y potenciales de corrosión en ambos estudios están algo desplazados entre sí, lo cual es esperable dado que corresponden a diferentes muestras de calcopirita y pirita. El desplazamiento observado indica que los minerales usados por Majuste et al. Eran más reactivos que los usados en el presente estudio.

Un aspecto adicional es que en el trabajo de Majuste et al., la concentración de de ion férrico fue mucho menor que la usada en este estudio, 0,01M versus 0,018M. Por esta razón los datos de Majuste para una cierta razón Py/Cpy están por debajo de la correspondiente curva catódica obtenida para la misma razón en este estudio.

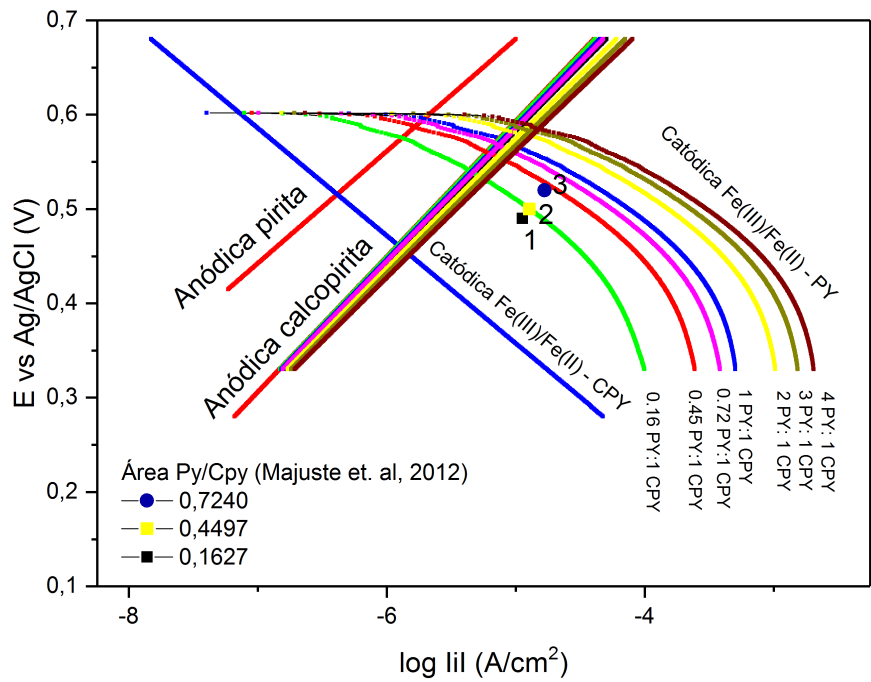


Figura 5.1: Densidad de corriente y potencial mixto para la razón de área Py/Cpy citados en Majuste et al. (2012) frente a los obtenidos en la Figura 4.16

# Capítulo 6

## Conclusiones

Se estudió la cinética del proceso de lixiviación de calcopirita y pirita en medio ácido conteniendo ión férrico. Para tal efecto se consideró este sistema como una cople galvánica pirita-calcopirita que se ajusta a la teoría de potencial mixto; esto permite efectuar análisis predictivo a partir de curvas de polarización individuales para pirita y calcopirita para condiciones de variadas razón de áreas pirita:calcopirita y diversas concentraciones de ion ferroso manteniendo constante la concentración del ion férrico. De los resultados se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La cinética de la disolución anódica de calcopirita y pirita está controlada por transferencia de carga y se puede describir por la ecuación de Tafel. La corrientes de intercambio de esta reacción es del mismo orden de magnitud en ambos sulfuros,  $5,08 \times 10^{-8}$  y  $1,38 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> para calcopirita y pirita, respectivamente.
2. La cinética de la reducción de ion férrico sobre calcopirita está controlada por transferencia de carga y sobre pirita por transferencia de carga y masa, este último fenómeno estando asociado a la difusión de ion férrico. Sin embargo, en la corriente de intercambio de la reducción de férrico sobre pirita es dos órdenes de magnitud mayor que para el caso sobre calcopirita,  $10^{-4}$  vs  $10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>.
3. La velocidad de lixiviación férrica de la calcopirita está controlada por transferencia de carga, ya que ambos subprocesos también lo están. En el caso de la pirita, a pesar que en

la reducción de ion férrico interviene la transferencia de masa, su velocidad de lixiviación férrica está controlada por transferencia de carga. Esto es porque el cruce de las curvas cinéticas de los procesos anódicos y catódicos subyacentes, que determinan la corriente de corrosión del sistema, ocurre en la zona de transferencia de carga de ambas curvas.

4. La caracterización electroquímica detallada de los subprocesos anódicos y catódicos involucrados en el sistema, indica que el efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de calcopirita se sustenta principalmente en el alto valor de la corriente de intercambio de la reducción del ion férrico sobre pirita, del orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. De este modo, cuando la calcopirita está asociada a pirita, se elimina la etapa limitante de su disolución asociada a la reducción de ion férrico sobre calcopirita, cuyos valores de corriente de intercambio dos órdenes de magnitud menor que sobre pirita. Consistente con este hecho, se observa que el efecto galvánico de la pirita aumenta notoriamente con el aumento de la razón Fe(III)/Fe(II) en solución y el aumento de la razón de área pirita/calcopirita. Sin embargo, para una razón Fe(III)/Fe(II) dada el efecto galvánico no es fuertemente afectado por el aumento de la concentración de hierro total en solución.

# Bibliografía

- Abraitis, P., Pattrick, R., and Vaughan, D. (2004). Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 74(1):41–59.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, volume 2. Wiley New York.
- Biegler, T. (1976). Oxygen reduction on sulphide minerals: Part ii. relation between activity and semiconducting properties of pyrite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 70(3):265–275.
- Blight, K., Ralph, D., and Thurgate, S. (2000). Pyrite surfaces after bio-leaching: a mechanism for bio-oxidation. *Hydrometallurgy*, 58(3):227–237.
- Burdick, C. L. and Ellis, J. H. (1917). The crystal structure of chalcopyrite determined by x-rays. *Journal of the American Chemical Society*, 39(12):2518–2525.
- Córdoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., and Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. part i: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3):81–87.
- Dana, J. D. and Hurlbut, C. (1987). *Manual de mineralogía*. Reverté.
- Dixon, D., Mayne, D., and Baxter, K. (2008). Galvanox a novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates. *Canadian Metallurgical Quarterly*.
- Donnay, G., Corliss, L., Donnay, J., Elliott, N., and Hastings, J. (1958). Symmetry of magnetic structures: magnetic structure of chalcopyrite. *Physical Review*, 112(6):1917.
- Dutrizac, J. (1989). Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*.
- Dutrizac, J. and MacDonald, R. (1973). The effect of some impurities on the rate of chal-

- copyrite dissolution. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 12(4):409–420.
- Fontana, M. G. (1987). *Corrosion engineering*. Mc Graw-Hill Book Company, America.
- Hackl, R., Dreisinger, D., Peters, E., and King, J. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, 39(1):25–48.
- Hiroiyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., and Tsunekawa, M. (1997). A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, 47(1):37–45.
- Hiroiyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., and Tsunekawa, M. (2000). A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, 57(1):31–38.
- Holmes, P. and Crundwell, F. (2013). Polysulfides do not cause passivation: results from the dissolution of pyrite and implications for other sulfide minerals. *Hydrometallurgy*, 139:101–110.
- Holmes, P. R. and Crundwell, F. K. (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.
- Jordan, H., Sanhueza, A., Gautier, V., Escobar, B., and Vargas, T. (2006). Electrochemical study of the catalytic influence of *Sulfolobus metallicus* in the bioleaching of chalcopyrite at 70 c. *Hydrometallurgy*, 83(1):55–62.
- Kametani, Hiroshi y Aoki, A. (1985). Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulfuric acid solution. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 16(4):695–705.
- Liang, C.-L., Xia, J.-L., Zhao, X.-J., Yang, Y., Gong, S.-Q., Nie, Z.-Y., Ma, C.-Y., Zheng, L., Zhao, Y.-D., and Qiu, G.-z. (2010). Effect of activated carbon on chalcopyrite bioleaching with extreme thermophile *acidianus manzaensis*. *Hydrometallurgy*, 105(1):179–185.
- Linge, H. (1977). Reactivity comparison of australian chalcopyrite concentrates in acidified ferric solution. *Hydrometallurgy*, 2(3):219–233.
- Majima, H. (1969). How oxidation affects selective flotation of complex sulphide ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 8(3):269–273.
- Majuste, D., Ciminelli, V., Osseo-Asare, K., and Dantas, M. (2012). Quantitative assessment of the effect of pyrite inclusions on chalcopyrite electrochemistry under oxidizing conditions. *Hydrometallurgy*, 113:167–176.

- Mehta, A. and Murr, L. (1983). Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides. *Hydrometallurgy*, 9(3):235–256.
- Miller, J., McDonough, P., and Portillo, H. (1981). Electrochemistry in silver catalyzed ferric sulfate leaching of chalcopyrite. In *Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Systems*, volume 27, page 327. AIME New York.
- Munoz, P., Miller, J. D., and Wadsworth, M. E. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 10(2):149–158.
- Nazari, G., Dixon, D., and Dreisinger, D. (2011). Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the galvanox? process. *Hydrometallurgy*, 105(3):251–258.
- Nicol, M., Miki, H., and Basson, P. (2013). The effects of sulphate ions and temperature on the leaching of pyrite. 2. dissolution rates. *Hydrometallurgy*, 133:182–187.
- Parker, A., Paul, R., and Power, G. (1981). Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 118:305–316.
- Pauling, L. and Brockway, L. (1932). The crystal structure of chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 82(1-6):188–194.
- Sun, H., Chen, M., Zou, L., Shu, R., and Ruan, R. (2015). Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy*, 155:13–19.
- Tshilombo, A. (2004). *Mechanism and kinetics of chalcopyrite passivation and depassivation during ferric and microbial leaching solutions*. PhD thesis, PhD Thesis, University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada.
- Tshilombo, A., Petersen, J., and Dixon, D. (2002). The influence of applied potentials and temperature on the electrochemical response of chalcopyrite during bacterial leaching. *Minerals Engineering*, 15(11):809–813.
- Warren, G., Wadsworth, M., and El-Raghy, S. (1982). Passive and transpassive anodic behavior of chalcopyrite in acid solutions. *Metallurgical Transactions B*, 13(4):571–579.
- Wu, R., Zheng, Y., Zhang, X., Sun, Y., Xu, J., and Jian, J. (2004). Hydrothermal synthesis and crystal structure of pyrite. *Journal of Crystal Growth*, 266(4):523–527.
- You, L. Q., Heping, L., and Li, Z. (2007). Study of galvanic interactions between pyrite and chalcopyrite in a flowing system : implications for the environment. *Environmental geology*, 52(1):11–18.