

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA LIXIVIACIÓN DE PIRITA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

NONOY TERESITA SOFÍA VELASCO SARAGONI

PROFESOR GUÍA:

TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

BLANCA ESCOBAR MIGUEL

FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO-CHILE

ABRIL 2009

“Estudio electroquímico de la lixiviación de pirita”

En este trabajo se estudió la cinética de disolución de pirita por ion férrico a través de técnicas electroquímicas aplicadas sobre electrodos fabricados a partir de partículas de pirita. Mediante estas técnicas se logró determinar por separado las expresiones para la oxidación de la pirita y la reducción del oxidante, e identificar la dependencia del potencial mixto y la corriente de corrosión respecto del pH y la concentración de hierro en solución.

La metodología consistió en la utilización de una celda electroquímica de tres electrodos para obtener curvas corriente-potencial a través de barridos lineales de potencial, para los casos de pirita en soluciones con y sin presencia de hierro. Además, se determinó los potenciales mixtos medidos en forma estacionaria para soluciones con distinta concentración de hierro total, ion férrico e ion ferroso. Las condiciones de operación que se utilizaron fueron temperatura: entre 10°C y 44°C, pH: 1,32, 1,54 y 1,80, concentración de ion férrico: entre 0,002 y 0,190 M, concentración de ion ferroso: entre 0,001 y 0,169 M. En todos los casos estudiados se utilizó burbujeo de nitrógeno para asegurar la ausencia de oxígeno de modo que el ion férrico fuese el único agente oxidante del sistema.

Se observó que la velocidad disminuye con el aumento del pH y de la concentración de ion ferroso, y aumenta con el incremento de la concentración de ion férrico. De estos factores, aquel que más influye sobre la velocidad de lixiviación es la razón férrico/ferroso, específicamente su aumento o en otras palabras que aumente la concentración de férrico y/o disminuya la concentración de ferroso, dado que afecta el valor del potencial mixto y, a su vez, el valor que alcanza la corriente de corrosión. En base a los resultados obtenidos la velocidad de lixiviación de pirita se pudo expresar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$r_{FeS_2} = \frac{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}}{3 \cdot F} \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)^{0,5} \left[\frac{mol}{cm^2 s} \right]$$

en donde r_{FeS_2} está expresado en ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$), k_{FeS_2} corresponde a la constante de velocidad de disolución anódica de pirita ($10^{-6,37} [A\ (L/mol)^{-0,21}\ cm^{-2}]$), $k_{Fe^{+3}}$ corresponde a la constante de velocidad de la reducción de ion férrico y $k_{Fe^{+2}}$ de la oxidación de ión ferroso sobre pirita ($10^{0,17}$ y $10^{-2,56} [A\ (L/mol)^{1,10}\ cm^{-2}]$ respectivamente), y F es la constante de Faraday.

Índice

1	Introducción	8
2	Antecedentes	10
2.1	Procesos electroquímicos	10
2.2	Pirita y aplicación de la teoría cinética	15
2.3	Descripción del proyecto	19
2.4	Objetivos	20
3	Materiales y métodos	21
3.1	Materiales	21
3.1.1	Mineral	21
3.1.2	Soluciones	22
3.2	Equipos	22
3.2.1	Celda electroquímica	22
3.2.2	Aparatos	23
3.3	Procedimiento	24
3.3.1	Preparación de electrodos de pirita	24
3.3.2	Trabajo experimental	24
4	Resultados	27
4.1	Disolución de pirita	27
4.2	Reducción de férrico	29
4.3	Potenciales mixtos	30
4.4	Cuantificación de la dependencia del pH y la concentración de hierro	33
4.4.1	Dependencia del pH sobre la disolución anódica de pirita	33
4.4.2	Dependencia de la concentración de ion férrico en la reducción de férrico	35
4.5	Determinación del número de electrones	36
5	Determinación de expresiones cinéticas	39
5.1	Corriente de disolución anódica de pirita	39
5.2	Corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso	40
5.3	Potencial mixto	40

5.4	Velocidad de lixiviación de pirita por fierro disuelto	41
6	Discusiones	42
6.1	Oxidación en base a las características de la muestra	42
6.2	Existencia de pares galvánicos.....	42
6.3	Potenciales mixtos	43
6.4	Disolución anódica de pirita.	44
6.5	Reducción de férrico y oxidación de ferroso sobre pirita	45
6.6	Comparación de coeficientes	46
6.7	Número de electrones.....	48
7	Conclusiones	50
8	Bibliografía	52
9	Anexos	55
9.1	Nomenclatura.....	55
9.2	Figuras y tablas	56
9.3	Cálculos.....	62
9.3.1	Determinación de constantes de velocidad	62
9.3.2	Determinación de la expresión de potencial mixto	64
9.3.3	Determinación de la corriente de disolución anódica de pirita y velocidad de lixiviación	65

Índice de tablas

Tabla 1: Leyes de velocidad reportadas para la lixiviación de pirita.....	17
Tabla 2: Variación del potencial mixto en función de la concentración total de fierro. Condiciones: T=30°C, pH=1,54, con burbujeo de N ₂	30
Tabla 3: R ² para los resultados de la Figura 10.....	31
Tabla 4: R ² para los resultados de la Figura 11.....	32
Tabla 5: composición mineralógica de la muestra utilizada.....	57
Tabla 6: resumen de masas de pirita utilizadas en electrodos de trabajo.....	58
Tabla 7: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de fierro total. Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.....	59
Tabla 8: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de Fe ⁺² y variable de Fe ⁺³ . Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.....	60
Tabla 9: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de Fe ⁺³ y variable de Fe ⁺² . Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.....	61
Tabla 10: Determinación de constante de velocidad para la corriente de disolución anódica (Figura 12).....	63
Tabla 11: Determinación de constante de velocidad para la corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso (Figura 9, potenciales sobre los 300mV vs Ag/AgCl).....	63

Índice de figuras

Figura 1: Teoría del potencial mixto para un mineral de sulfuro MS.....	11
Figura 2: Curvas corriente-potencial esquemáticas para el modelo de potencial mixto de la oxidación de un mineral de sulfuro por Fe^{+3} . Variación respecto de la cantidad de oxidante.	13
Figura 3: Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un mineral oxidado por un proceso catódico controlado por difusión.....	13
Figura 4: Diagrama esquemática de la interacción galvánica de pirita-calcopirita.....	14
Figura 5: Montaje celda de tres electrodos para mediciones de curva corriente-potencial.....	23
Figura 6: Montaje celda para monitoreo de potencial mixto.	23
Figura 7: Curvas de disolución de pirita a diferentes temperaturas. Condiciones: burbujeo de N_2 y $\text{pH}=1,54$	27
Figura 8: Curvas anódicas experimentales a diferentes pH. Condiciones: $T=30^\circ\text{C}$, burbujeo de N_2 , velocidad de barrido $100 \mu\text{V/s}$	28
Figura 9: Curvas experimentales corriente-potencial para la reducción de ión férrico sobre pirita para varias concentraciones de ión férrico. Condiciones: $[\text{Fe}^{+2}]=0,001\text{M}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, burbujeo de N_2 , velocidad de barrido $100 \mu\text{V/s}$	29
Figura 10: Variación del potencial mixto en función de $[\text{Fe}^{+3}]$ variable, con $[\text{Fe}^{+2}]$ constante. Condiciones: $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, burbujeo de N_2	31
Figura 11: Variación del potencial mixto en función de $[\text{Fe}^{+2}]$ variable, con $[\text{Fe}^{+3}]$ constante. Condiciones: $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, burbujeo de N_2	32
Figura 12: Acercamiento del rango de potenciales 450 a 800 [mV vs Ag/AgCl] de la Figura 8.	34
Figura 13: Efecto del pH en la disolución anódica de pirita a diferentes potenciales. Condiciones: $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, burbujeo de N_2	35
Figura 14: Dependencia de la corriente con la concentración de Fe^{+3} . Condiciones: $[\text{Fe}^{+2}]=0,001\text{M}$, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, burbujeo de N_2 . Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.	36
Figura 15: Variación de la corriente anódica de disolución de pirita. Condiciones: Potencial constante de 570 mV vs Ag/AgCl anódico, $T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1,54$, con burbujeo de N_2	37
Figura 16: Análisis de difracción.....	56

1 Introducción

La lixiviación consiste en la disolución de metales desde minerales, la que puede ser o no ser asistida por la actividad catalítica de microorganismos. Los metales se encuentran presentes en minerales sulfurados tales como la pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2), covelina (CuS) u otros donde la extracción vía tratamientos pirometalúrgicos resulta económicamente desfavorable.

De los minerales anteriormente mencionados, la pirita es el mineral sulfurado más abundante en la corteza terrestre y se encuentra comúnmente en carbones, venas hidrotermales y en rocas sedimentarias. Cuando esta queda expuesta al ambiente por la actividad minera y metalúrgica, su oxidación es una causa de drenajes ácidos y problemas medio ambientales de considerable preocupación, razón por la cual la disolución oxidativa de pirita ha sido extensamente estudiada. También es importante en el ciclo geoquímico del fierro y el azufre y en la extracción de metales por biolixiviación, dado que es una fuente importante de fierro y de calor, dado que la formación de sulfato genera alrededor de 1500 kJ/mol ayudando a la activación de microorganismos presentes naturalmente.

La disolución de pirita corresponde a una reacción de óxido-reducción, en la cual mientras la pirita se oxidan iones férrico (Fe^{+3}) y/u oxígeno (O_2) son reducidos en la superficie del mineral. La reacción global se puede escribir en términos de las semireacciones de oxidación de pirita y de reducción de Fe^{+3} u O_2 disuelto:



En sistemas acuosos, estas reacciones ocurren en forma simultánea en la superficie de la pirita a velocidades que satisfacen la condición de una producción neta de electrones igual a cero. La contribución relativa de los oxidantes como aceptor de electrones depende de la abundancia de cada uno bajo condiciones particulares del sistema.

La velocidad de disolución de pirita ha sido comúnmente estudiada a partir del monitoreo de las concentraciones en fase acuosa de las especies de hierro y azufre liberadas bajo variadas condiciones ambientales de presión y temperatura. Mediciones electroquímicas, especialmente de potenciometrías cíclicas y potenciometrías de estado estacionario combinadas con técnicas analíticas superficiales, han sido empleadas para estudiar la oxidación de pirita enfocándose en los productos de disolución bajo diferentes condiciones acuosas. SO_4^{2-} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe^{+2} y Fe^{+3} han sido identificados como los productos de reacción en solución acuosa, con azufre elemental y otros polisulfuros como intermediarios en la superficie del electrodo.

Como las reacciones involucradas en el proceso ocurren en forma independiente, estas se pueden estudiar por separado en una celda electroquímica, y expresiones de velocidad para cada semi-reacción individual pueden establecerse de acuerdo a la teoría cinética electroquímica.

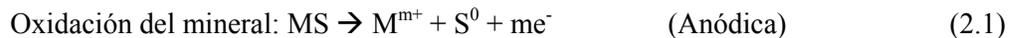
A continuación se presenta una revisión de los aspectos relevantes en los procesos de lixiviación, del punto de vista electroquímico, haciendo énfasis en la descripción del proceso para el mineral pirita, el que será estudiado en este trabajo de memoria. En particular, el mineral será sometido a mediciones experimentales electroquímicas donde se variarán las condiciones de operación de manera de establecer una cinética en función del pH y de la cantidad de hierro en solución, para un sistema en el cual el único oxidante es el ion férrico.

2 Antecedentes

2.1 Procesos electroquímicos

La lixiviación de un mineral de sulfuro, desde el punto de vista electroquímico, involucra dos semi-reacciones cada una de las cuales posee un comportamiento cinético específico.

Para un mineral cualquiera, MS en presencia de un oxidante catiónico N^{n+} , se tiene que las reacciones involucradas son:



La cinética de cada una, como se mencionó anteriormente, puede ser determinada a través de la realización de experimentos electroquímicos en una celda de tres electrodos en la cual el electrodo de trabajo está fabricado ya sea de partículas o de cristal de mineral.

Durante la lixiviación de una partícula de sulfuro con ión férrico, la disolución anódica del sulfuro está localizada en ciertas zonas, las cuales actúan como ánodos, mientras que la reducción de Fe^{+3} está localizada en otras zonas, las cuales actúan como cátodos.

La curva i-E característica para la cinética de disolución del sulfuro puede ser obtenida en una solución ácida libre de fierro, por barrido del potencial del sulfuro hacia potenciales anódicos respecto del potencial de reposo del mismo. La curva i-E característica de la cinética de reducción de ión férrico puede ser obtenida en una solución de ácido conteniendo al ión, por barrido de potencial hacia potenciales catódicos. Lo anterior se esquematiza en la Figura 1.

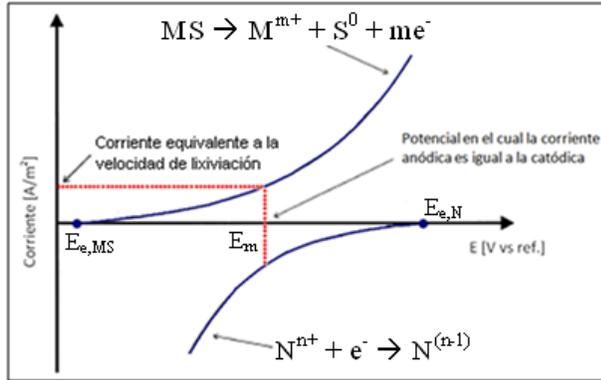


Figura 1: Teoría del potencial mixto para un mineral de sulfuro MS.

Si la partícula de sulfuro está inmersa en una solución libre del ión oxidante, el potencial establecido $E_{e,MS}$ corresponde al potencial de equilibrio del sulfuro y aquí no existe disolución. Cuando hay presencia del oxidante, cuyo potencial de equilibrio corresponde a $E_{e,N}$, el sólido asume un valor de potencial de estado estacionario establecido por los procesos anódicos y catódicos, que recibe el nombre de potencial mixto o de corrosión, E_m en la Figura 1.

Los potenciales de equilibrio $E_{e,MS}$ y $E_{e,N}$, para las reacciones de media celda respectivas son independientes de las propiedades de la superficie del electrodo, sin embargo las propiedades superficiales del electrodo influyen los valores de corriente y por lo tanto en la forma de las curvas parciales Corriente-Potencial y el potencial mixto depende de estas propiedades.

En el potencial E_m , la suma de todas las corrientes anódicas es igual a la suma negativa de todas las corrientes catódicas, tal que:

$$\sum I_a = -\sum I_c \quad (2.3)$$

donde $I_a = i_a A_a$ e $I_c = i_c A_c$. Los términos A_a y A_c corresponden a las respectivas áreas anódicas y catódicas, mientras i_a y i_c a las respectivas densidades de corriente.

La densidad de corriente establecida a ese potencial, i_a , está directamente relacionada con la velocidad de lixiviación del mineral, y se puede calcular a través de la ecuación:

$$v_{MS} = \frac{i_a}{n \cdot F} \quad (2.4)$$

donde v_{MS} corresponde a la velocidad de lixiviación, i_a la densidad de corriente de corrosión, n el número de electrones en juego en la semireacción de disolución anódica y F a la constante de Faraday (96500 C/mol, 23060 cal/volt·mol).

Importante es saber entonces el número de electrones que se liberan en la reacción (2.1) de disolución anódica del mineral. Para ello, se necesita saber en principio la cantidad de carga Q que fluye a esa determinada corriente I_a , lo que puede conocerse por medio de la relación:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2.5)$$

donde I es la corriente que se establece al aplicar el potencial de corrosión E_m de manera constante a lo largo del tiempo t . Conocido lo anterior, se puede establecer el número de electrones en base a la relación:

$$n = \frac{Q}{F \cdot N_{M^{n+}}} \quad (2.6)$$

donde $N_{M^{n+}}$ es la cantidad de moles de ión M^{n+} liberados en la disolución.

La teoría del potencial mixto ha sido útil para el estudio de los procesos de corrosión, como es el caso de la lixiviación de pirita, ya que permite la predicción de comportamientos complejos de corrosión y se puede utilizar como base para nuevas técnicas de medición de la velocidad de corrosión en forma rápida.

La variación de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de corrosión hace variar el potencial mixto y, a su vez, la corriente de corrosión que se establece. Una de las condiciones que se puede variar, por ejemplo, es la concentración de agente oxidante. Aumentar la cantidad de agente oxidante implica aumentar la razón existente entre las especies oxidadas y reducidas, provocando un cambio en el potencial reversible hacia una dirección más positiva de acuerdo con la ecuación de Nerst:

$$E = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{oxid}}{a_{red}} \right) \quad (2.7)$$

De este modo, se puede aumentar la corriente de corrosión, como se observa en la Figura 2.

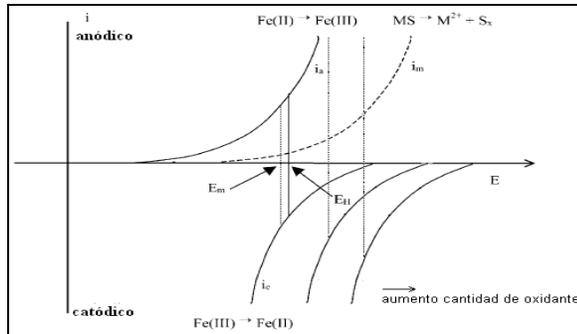


Figura 2: Curvas corriente-potencial esquemáticas para el modelo de potencial mixto de la oxidación de un mineral de sulfuro por Fe^{+3} . Variación respecto de la cantidad de oxidante.

Además de las consideraciones respecto de la cantidad de las especies en solución, existen otras más prácticas que ayudan a mejorar la velocidad de disolución del mineral, como tener en cuenta la agitación de la solución y la existencia de pares galvánicos.

Para disminuir problemas de control difusional al momento de corroer el mineral, la vía más efectiva es proporcionar y aumentar la agitación del sistema acuoso, dado que la densidad de corriente límite aumenta con el aumento de la velocidad del electrolito, como se observa en la Figura 3.

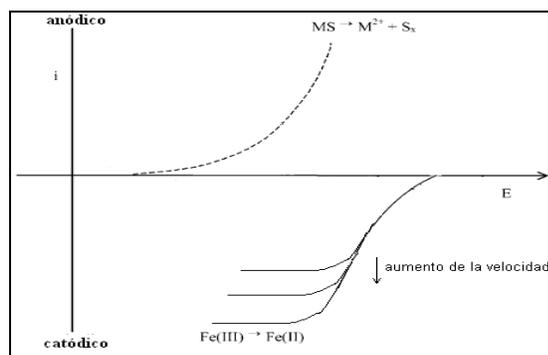


Figura 3: Efecto de la velocidad en el comportamiento electroquímico de un mineral oxidado por un proceso catódico controlado por difusión.

Sin embargo, a partir del tratamiento de datos experimentales de trabajos publicados, es de esperar que el proceso no esté limitado por la transferencia de masa dado que los potenciales mixtos y corrientes alcanzadas en trabajos como Liu & Wolfe (2008) y Holmes & Crundwell (2000) están por debajo del valor de la corriente límite, fuera de la zona de control por transferencia de masa.

Cuando existen pares galvánicos, la combinación de especies minerales puede favorecer o desfavorecer la corrosión del mineral de interés. En el caso particular de la pirita, estar acoplada a un mineral que sea más o menos inerte que ella provocará un aumento o una disminución de la corriente anódica, velocidad con la cual se disuelve.

Específicamente para el caso del par galvánico pirita-calcopirita, la pirita actúa como cátodo y es protegida mientras que la calcopirita actúa como un ánodo y su oxidación se incrementa. Este par es de gran interés dado que usualmente son minerales que se encuentran juntos y en contacto entre sí. Además, cuando se incrementa la concentración de ion férrico en solución y cuando se incrementa la acidez, la densidad de corriente de corrosión se incrementa y el potencial mixto de la celda galvánica se vuelve más positivo, favoreciendo la oxidación de la calcopirita.

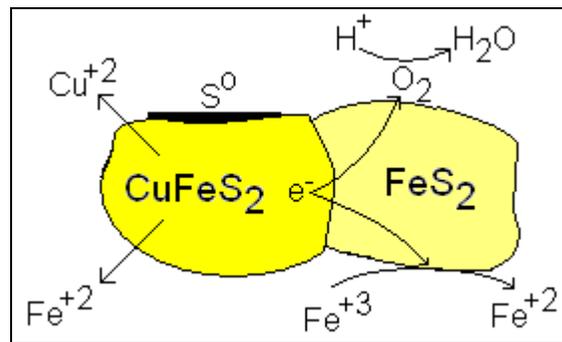


Figura 4: Diagrama esquemática de la interacción galvánica de pirita-calcopirita.

En la Figura 4, se esquematiza la interacción entre pirita y calcopirita. Según los trabajos de Nowak et al. (1984), Holmes & Crundwell (1999) y Liu et al. (2007) se observa como la pirita, protegida galvánicamente, al actuar como cátodo cumple la función de superficie

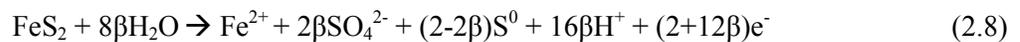
disponible para la reducción del oxidante, ya sea ion férrico u oxígeno disuelto, y sin llevar a cabo la disolución de la pirita.

2.2 Pirita y aplicación de la teoría cinética

Como se mencionó en la sección 1, las reacciones (1.1), (1.2) y (1.3) están involucradas en la disolución de pirita cuando esta está expuesta al ambiente. Para este trabajo de memoria, el único oxidante a considerar es el ion férrico, por lo cual las características de la reacción (1.3) no son de interés en este trabajo y no serán investigadas.

Deteniéndose brevemente en la reacción (1.1), se puede asumir que la reacción ocurre como tal para un sistema que opera bajo las condiciones ambientales. Sin embargo, los productos de la disolución anódica de la pirita pueden variar entre la formación de azufre elemental y la formación de sulfato.

La reacción de disolución anódica en medio acuoso, de acuerdo con Bouffard et al. (2006), se puede escribir como:



donde β corresponde al rendimiento de sulfato. De esta ecuación, se establece que cuando no hay formación de sulfato ($\beta=0$) el número de electrones corresponde a 2, mientras que cuando no existe formación de azufre elemental ($\beta=1$) el número de electrones liberados corresponde a 14 y se obtiene la ecuación (1).

En base a investigaciones previas sobre disolución de pirita, como Fowler et al. (2001), Holmes & Crundwell (2000) y Liu & Wolfe (2008), se establece que la disolución anódica depende de la acidez del medio y acorde a la teoría cinética de Bard & Falkner (2001) la corriente sigue un comportamiento de tipo exponencial dependiente del potencial aplicado:

$$i_{\text{FeS}_2} = -k_{\text{FeS}_2} [\text{H}^+]^\alpha e^{\left(\frac{(2-2\beta)FE}{RT}\right)} \quad (2.9)$$

donde k_{FeS_2} corresponde a la constante de velocidad, α_{FeS_2} al coeficiente de transferencia aparente, que incorpora el número de electrones transferidos en la reacción (2.8), F la constante de Faraday, R la constante de los gases (1,987 cal/mol) y T la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción. El factor a indica la dependencia respecto de la concentración de iones H^+ , y el valor de a puede variar dependiendo de los experimentos realizados y de la procedencia de la muestra de pirita utilizada, según rango experimental de -0,10 a -0,70 observado en el trabajo de Liu & Wolfe (2008).

Por otro lado, para el caso del oxidante, Fe^{+3} , se toman en cuenta tanto las ramas anódicas y catódicas, con un comportamiento exponencial sin consideraciones de transferencia de masa que depende de las concentraciones tanto de Fe^{+3} como de Fe^{+2} en solución:

$$i_{Fe} = k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^b e^{\left(\frac{-\alpha_{Fe} FE}{RT}\right)} - k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^c e^{\left(\frac{(1-\alpha_{Fe}) FE}{RT}\right)} \quad (2.10)$$

donde $k_{Fe^{+2}}$ corresponde a la constante de velocidad de la oxidación de ión ferroso y $k_{Fe^{+3}}$ para la reducción de ion férrico, α_{Fe} al coeficiente de transferencia, que es el mismo para ambas ramas. Los factores b y c indican la dependencia con la concentración de Fe^{+3} y Fe^{+2} respectivamente, y para la mayoría de los casos se ha determinado experimentalmente que los valores de ambos son iguales entre sí y cercano a 1, según se establece en la recopilación de expresiones cinéticas de los trabajos de Holmes & Crundwell (1999) y Liu & Wolfe (2008).

Específicamente en esos mismos trabajos, fue posible observar que si bien al determinar las curvas corriente-potencial para la reducción de férrico y oxidación de ferroso como para la reducción de oxígeno disuelto existe una zona de control por transferencia de masa, los rangos que se establecen de potenciales mixtos y corriente de corrosión para la pirita bajo la acción de algunos de esos agentes oxidantes no alcanza la zona de potenciales y corrientes limitadas por transferencia de masa, razón por la cual para establecer las expresiones cinéticas de la rama catódica sólo se realizan consideraciones de transferencia de carga y es por esto que la ecuación (2.10) presenta esa forma.

El valor de los coeficientes de transferencia α se obtiene a través del cálculo de la pendiente de las curvas como gráficos de Tafel, donde se considera el logaritmo en base 10 del módulo de la corriente:

$$n_{Tafel} = 2,303 \frac{RT}{(1-\alpha_{FeS_2})F} \quad (2.11)$$

$$n_{Tafel} = 2,303 \frac{RT}{-\alpha_{Fe}F} \quad (2.12)$$

Se han realizado variados trabajos respecto de la disolución y lixiviación de piritita, tanto en medios ácidos como básicos, en presencia o ausencia de microorganismos. En la Tabla 1 se resumen algunas leyes de velocidad de lixiviación de piritita determinadas para medio ácido y temperatura cercana a los 30°C, con ion férrico como único agente oxidante.

Tabla 1: Leyes de velocidad reportadas para la lixiviación de piritita.

Estudio	pH	Temperatura [°C]	$r_{FeS_2} = -\frac{d[FeS_2]}{dt}$ Oxidación por ión férrico
Garrels and Thompson (1960)	0 – 2,0	33	$\frac{k[Fe^{3+}]}{\sum[Fe]}$
Mathews and Robins (1972)	0 – 1,5	30 - 70	$\frac{k[Fe^{3+}]}{\sum[Fe][H^+]^{0.44}}$
Williamson and Rimstidt (1994)	0,5 – 3,0	25	$\frac{k[Fe^{3+}]^{0.5}}{[H^+]^{0.32}[Fe^{2+}]^{0.47}}$
Holmes and Crundwell (1999)	1,5 – 3,0	35	$\frac{k_{FeS_2}[H^+]^{-0.5}}{14F} \left(\frac{k_{Fe^{3+}}[Fe^{2+}]}{k_{FeS_2}[H^+]^{-0.5} + k_{Fe^{2+}}[Fe^{2+}]} \right)^{0.5}$

De la Tabla 1 se puede observar que en general, la velocidad de oxidación de piritita aumenta con la concentración de iones férrico, y decrece con la concentración de ion ferroso y H^+ .

En los trabajos expuestos en Tabla 1, se utilizaron diversas técnicas para determinar la velocidad de oxidación de pirita por ion férrico. Garrels & Thompson (1960) estudiaron la oxidación de pirita por la acción de ion férrico en reactores batch, con la utilización de nitrógeno para asegurar que el ion férrico fuese el único oxidante. De sus resultados concluyeron que la velocidad de oxidación de la pirita es principalmente una función del potencial de oxidación de la solución, disminuye con la disminución de la razón férrico/ferroso, y que es independiente del contenido total de hierro.

Williamson & Rimstidt (1994) realizaron una serie de experimentos en reactores batch y de flujo mixto para determinar la velocidad de reacción de pirita con ión férrico, determinando el efecto de SO_4^{2-} , Cl^- , fuerza iónica y oxígeno disuelto, dando como resultados que sólo el oxígeno disuelto tiene un efecto apreciable en la velocidad. Combinando los resultados experimentales con datos cinéticos encontrados en la literatura, los investigadores lograron formular leyes de velocidad aplicables a un rango de concentración de Fe^{+3} y Fe^{+2} variable en seis órdenes de magnitud, para el rango de pH mencionado de 0,5 a 3,0. Con la utilización de nitrógeno para desplazar el oxígeno disuelto encontraron que la ley de velocidad expresada en la Tabla 1, posee una $k=10^{-8,58(\pm 0,15)}$, y una precisión de los coeficiente de $\pm 0,02$ para el caso de $[\text{Fe}^{+3}]$, $\pm 0,03$ para el caso de $[\text{Fe}^{+2}]$ y $\pm 0,04$ para el caso de $[\text{H}^+]$. Los resultados de este estudio indican que la velocidad se relaciona fuertemente con el Eh (razón férrico/ferroso) y es consistente con un mecanismo electroquímico donde las reacciones anódica y catódica ocurren en diferentes zonas de la superficie de la pirita.

Holmes & Crundwell (1999) estudiaron la cinética de las semireacciones de oxidación y reducción en la lixiviación de pirita en forma independiente a través de voltametría de estado estacionario, utilizando cristales cúbicos de pirita para fabricar los electrodos de trabajo y celda de tres electrodos, mientras que la cinética de la reacción global fue estudiada con técnicas de potenciometría en las cuales se midió el potencial mixto de una muestra de mineral corroyéndose en soluciones de diferentes composiciones. De su investigación concluyen las semireacciones están gobernadas por proceso de transferencia de carga en la región de potenciales en la cual se disuelve la pirita, que los productos que se acumulan en la superficie del mineral no tienen influencia sobre la cinética de disolución y que la disolución anódica de la pirita está

influenciada por su estructura electrónica, pero no entregan un rango de valores para la constante de velocidad k .

Liu et al. (2008) realizaron estudios sobre disolución de pirita hidrotermal y sedimentaria por efecto del oxígeno, en base a la utilización de técnicas de voltametría de estado estacionario y voltametría cíclica en celdas de tres electrodos, fabricando electrodos de trabajo con cristales de pirita (electrodo sólido compacto convencional) y partículas finas de pirita en electrodo de pasta conductora de carbono. Los resultados encontrados, principalmente para la disolución intrínseca de pirita, fueron bastante similares a los de Holmes & Crundwell (1999) respecto a la dependencia con respecto de la concentración de H^+ .

2.3 Descripción del proyecto

El proyecto consiste en el estudio de la lixiviación química de pirita por efecto de ion férrico, es decir sin la intervención de acción bacteriana, con el fin de establecer las condiciones óptimas de oxidación del mineral de pirita.

Para esto, se realizarán estudios de la disolución anódica de la pirita realizando barridos lineales de potencial en una celda electroquímica de tres electrodos en rango de pH entre 1,32 y 1,80 a 30°C, así como estudiar la reducción de ion férrico sobre el mineral utilizando la misma técnica electroquímica para pH 1,54 y temperatura 30°C, con la finalidad de determinar parámetros cinéticos y si el tipo de control electroquímico es por transferencia de carga, transferencia de masa o mixto.

En base a la teoría del potencial mixto y al monitoreo de dichos potenciales y potenciales redox en soluciones con contenido de iones férrico y ferroso para obtener una concentración total de fiero hasta 5,0 g/L, se establecerá una expresión para la velocidad de lixiviación de pirita con el fin de entregar una herramienta a partir de la cual poder predecir el comportamiento del proceso.

En todos los estudios se utilizará burbujeo de nitrógeno con el fin de desplazar el oxígeno presente, de manera de asegurar que el ion férrico sea el único agente oxidante del sistema.

Este trabajo se centra en la necesidad de determinar una expresión que prediga la velocidad de lixiviación de pirita que se alcanzará, cuáles serán los potenciales y corrientes de corrosión alcanzables, con el fin de favorecer su disolución en forma industrial.

2.4 Objetivos

El objetivo principal de esta memoria es la obtención de una ley de lixiviación de pirita, a partir de la caracterización electroquímica de una muestra problema en base a condiciones de operación de empresas dedicadas a la lixiviación, cuyas variantes son un rango de pH entre 1,32 y 1,80, y concentración de fierro en solución hasta 5,0 g/L.

Para lograr este objetivo, se deben cumplir lo siguientes objetivos secundarios:

- Determinar una expresión cinética de la corriente de disolución anódica de pirita, en base al estudio de curvas corriente-potencial y la dependencia respecto de la temperatura y el pH.
- Determinar una expresión cinética de la corriente de reducción de ion férrico, en base al estudio de curvas corriente-potencial y la dependencia con la concentración de férrico en solución.
- Determinar la variación del potencial mixto frente a cambios de concentración de fierro total, ion férrico e ion ferroso en solución.
- Determinar el número de electrones involucrados en la semi-reacción de disolución anódica de pirita y la estequiometría de reacción.

3 Materiales y métodos

3.1 Materiales

3.1.1 Mineral

El mineral utilizado corresponde a una muestra de pirita, presente en el Laboratorio de Hidrometalurgia del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología. De antemano se sabe que en su mayoría corresponde a pirita (FeS_2) según fue observado en la amplitud de los pics del análisis de difracción realizado, donde los de mayor amplitud correspondían a FeS_2 como pirita y marcasita. Esta muestra estaba limpia de ganga y tamizada, con un tamaño de partículas de mallas -100+170.

Gracias al análisis microscópico mineralúrgico realizado a la muestra por la empresa GUARACHI, se determinó que la especie de hierro más abundante corresponde a pirita en un 88,88% y que la muestra presenta un 10,65% de ganga no metálica. Además, se determinó que existen trazas de calcopirita (CuFeS_2), covelina (CuS) y galena (PbS), e indicios de blenda (ZnS).

La composición mineralógica de la muestra en base a diferentes especies se puede observar en la sección Anexos, Tabla 5. El cobre sulfurado existente en la muestra está constituido principalmente por calcopirita y sólo trazas de covelina, y en su totalidad se presenta totalmente asociado a la pirita.

La pirita presenta un grado de liberación del 92,86%, y está asociada en un 7,14% a las especies mineralógicas calcopirita (3,90%), rutilo (1,30%) y ganga no metálica (1,95%).

3.1.2 Soluciones

Para los experimentos se utilizaron soluciones con y sin presencia de fierro, fabricadas a partir de agua destilada desionizada y reactivos de grado analítico como:

- Sulfato ferroso (FeSO_4) Merck con grado de pureza 100%, para la presencia de ión ferroso en solución.
- Sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) Aldrich con grado de pureza 97%, para la presencia de ión férrico en solución.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) Merck de pureza 95-97%, para el ajuste de pH de soluciones con presencia de fierro y fabricación de soluciones ácidas sin fierro.

3.2 Equipos

3.2.1 Celda electroquímica

En este trabajo se utilizaron dos montajes diferentes de celda electroquímica.

Una corresponde a una celda de tres electrodos con capacidad de 150 mL (Figura 5) para las mediciones de curva corriente-potencial, cuyos electrodos correspondieron a:

- Un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, contenido en un capilar Luggin
- Un electrodo de trabajo de pirita particulado, preparado en el laboratorio,
- Un contraelectrodo, consistente en un alambre de platino.

Para el monitoreo de potenciales mixtos, se utilizó una celda de dos electrodos de capacidad 100 mL y un voltímetro digital (Figura 6). En este caso los electrodos utilizados fueron:

- Referencia de plata/cloruro de plata y electrodo de pirita, para medir el potencial mixto,
- Referencia de plata/cloruro de plata y electrodo estándar de platino, para medir el potencial redox de la solución. Se decidió utilizar un electrodo estándar en vez del alambre de platino para asegurar una buena medición.

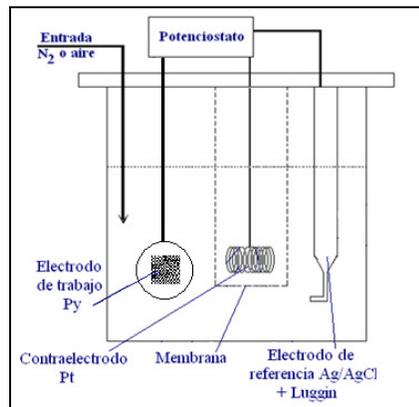


Figura 5: Montaje celda de tres electrodos para mediciones de curva corriente-potencial.

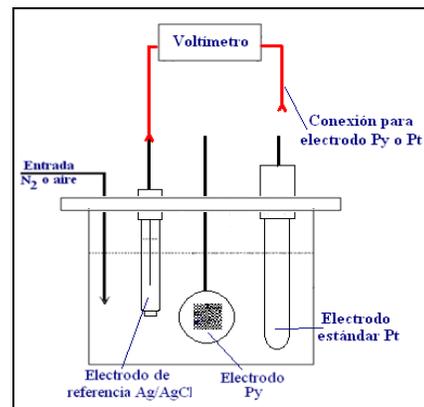


Figura 6: Montaje celda para monitoreo de potencial mixto.

Ambas celdas utilizadas eran enchaquetadas, lo que permitió el ajuste de temperatura a partir de un baño termostático de agua, y estaban habilitadas para el burbujeo de gases, utilizándose en este trabajo nitrógeno para asegurar la ausencia de oxígeno.

3.2.2 Aparatos

El agua destilada utilizada para la preparación de las soluciones se desionizó mediante la utilización de un equipo Millipore Simpax 1. Para los ajustes de pH de las soluciones se utilizó un pH metro digital modelo CORNING pH meter 340.

En este trabajo se realizaron barridos lineales de potencial y cronoamperometrías. Para el primer caso se utilizó un Analizador Electroquímico BAS 100B, el cual está conectado a un computador Gateway 2000 y a una UPS APC Smart-UPS 2200, y para el segundo caso se utilizó una Interface Electroquímica 1286 Solartron Schlemberger, conectada a un computador IBM y a una UPS Sendom 425.

Para la medición de potenciales mixtos y potenciales redox se utilizó un Multímetro Digital 7150 Solartron Schlemberger.

La regulación de temperatura se realizó utilizando un baño termostático HAKKE modelo FE2. El pulido de los electrodos de trabajo se realizó utilizando un equipo Arotec APL4 utilizando lijas 1200 y 1500 y alfa alúmina de 1,0 micron Buehler Micropolish C.

3.3 Procedimiento

3.3.1 Preparación de electrodos de pirita

Para la confección del electrodo de trabajo de pirita, se utilizó un electrodo base de cobre, cinta conductora de carbono y el mineral. El electrodo de cobre consiste en un cubo de cobre unido a un alambre de cobre. El cubo está revestido por una capa de resina epóxica, de manera de dejar al descubierto solo una cara del cubo, de área 1cm^2 . Esta cara era pulida con lija y alúmina, para dejarla completamente lisa, de manera de asegurar la conducción una vez que se le adhirieran el resto de los componentes.

La cinta de carbono, de doble faz adhesiva, se utilizó para unir la pirita particulada al cobre, sin perder conductividad. Se utilizó una capa de cinta de tamaño suficiente para tapar por completo el metal.

En cada caso se pesó el electrodo con cinta sin mineral adherido y con mineral adherido, de manera de obtener la masa de pirita por diferencia de pesos.

3.3.2 Trabajo experimental

3.3.2.1 Potenciometrías de barrido lineal

Con la celda electroquímica montada, según esquema de la Figura 5 y por medio de la utilización de la interface BAS 100 se realizaron potenciometrías de barrido lineal para determinar parámetros de las semi-reacciones anódica y catódica.

Antes de iniciar cada barrido, se midió el potencial de reposo de cada sistema, estando bajo el burbujeo de nitrógeno y bajo condiciones de temperatura y pH determinados, en los rangos de 10°C a 30°C y pH 1,32 a pH 1,80. A partir del potencial observado, se fijó el potencial de inicio de barrido.

Para la disolución intrínseca de la pirita, o semi-reacción anódica, los potenciales de inicio de barrido lineal estuvieron entorno a los 200 mV vs Ag/AgCl, mientras que el potencial de término fue siempre de 1000 mV vs Ag/AgCl. Para la reducción de férrico a ferroso, o semi-reacción catódica, el potencial de inicio fue de 600 mV vs Ag/AgCl y el de término de -100 mV vs Ag/AgCl. En todos los casos se utilizó una velocidad de barrido de 100 $\mu\text{V/s}$ y una sensibilidad de 1 mA/V.

3.3.2.2 Monitoreo de potenciales mixtos

Con la utilización de la celda electroquímica, montada como la Figura 6, se monitorearon los potenciales mixtos y redox en soluciones con distintas concentraciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} . A una temperatura fija de 30°C, pH igual a 1,54 y burbujeo de nitrógeno, se monitorearon los potenciales durante dos minutos utilizando multímetro Solartron y cronómetro digitales, en un volumen total de solución de 100 mL. Los casos estudiados fueron:

- Concentración de fierro total constante: para los casos de concentración de fierro total de 1,6, 2,3 y 3,0 g/L, se varió la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$, con el fin de determinar si la concentración total tiene un efecto significativo en la variación del potencial.
- Concentración de ión ferroso constante: para concentraciones constantes de Fe^{+2} de 0,001 y 0,01 mol/L, se varió la concentración de Fe^{+3} entre 0,002 y 0,190 mol/L para determinar la influencia de este ión en el potencial.
- Concentración de ión férrico constante: para concentraciones constantes de Fe^{+3} de 0,002 y 0,02 mol/L, se varió la concentración de Fe^{+2} entre 0,001 y 0,169 mol/L para determinar la influencia de este ión en el potencial.

3.3.2.3 Cronoamperometría

Con la utilización de la celda electroquímica, montada como la Figura 5, y la interface Solartron se monitoreó la corriente a través del tiempo, para un potencial dado. Este proceso se llevó a cabo en una solución ácida libre de fierro, a pH 1,54, temperatura de 30°C y burbujeo de nitrógeno, durante 8 horas a un potencial constante de 600 mV vs Ag/AgCl anódico.

4 Resultados

4.1 Disolución de pirita

En cada medición realizada en este ítem, se utilizó un electrodo limpio de pirita, por lo que varió la masa del electrodo en cada ocasión. El detalle de las masas utilizadas se puede observar en Tabla 6, de la sección Anexos.

Para el análisis de datos, se decidió normalizar los valores de corriente por la cantidad de gramos de pirita utilizados para fabricar el electrodo de trabajo, dado que como se está trabajando con pirita particulada no es fácil establecer la superficie disponible para la reacción.

Como primer paso, se observó la variación de la corriente de disolución anódica de pirita respecto a la temperatura, correspondiente a la Figura 7.

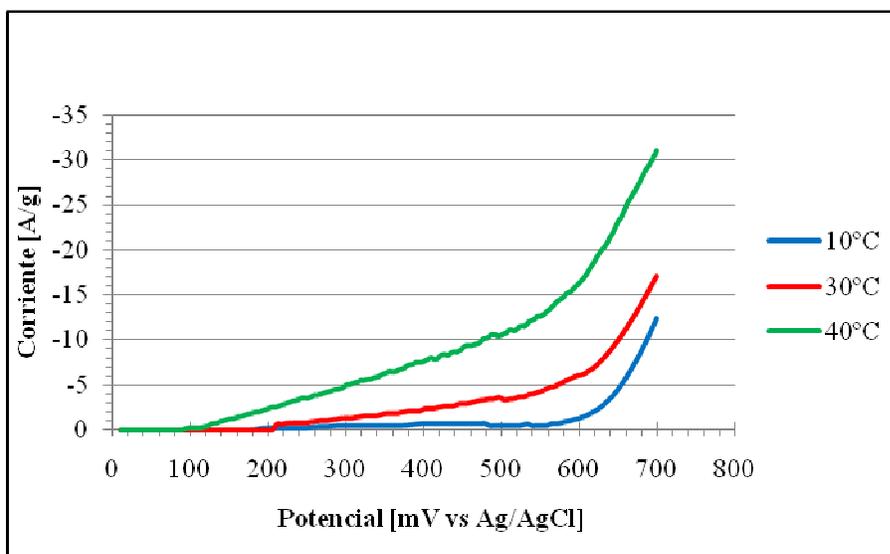


Figura 7: Curvas de disolución de pirita a diferentes temperaturas. Condiciones: burbujeo de N_2 y $pH=1,54$

Se puede observar en la figura anterior que a un mismo potencial aumenta el módulo de la corriente anódica, al aumentar la temperatura de operación.

Como segundo paso, se observó la variación de la corriente respecto al pH. A primera vista se puede ver que la variación no sigue una tendencia determinada, ya que no se puede establecer categóricamente que la corriente aumenta o disminuye al aumentar el pH, según se observa en la Figura 8. La corriente aumenta en forma exponencial con el potencial aplicado, y la forma de las curvas indica que la disolución de pirita está controlada por transferencia de carga, tanto para las variaciones de temperatura como de pH.

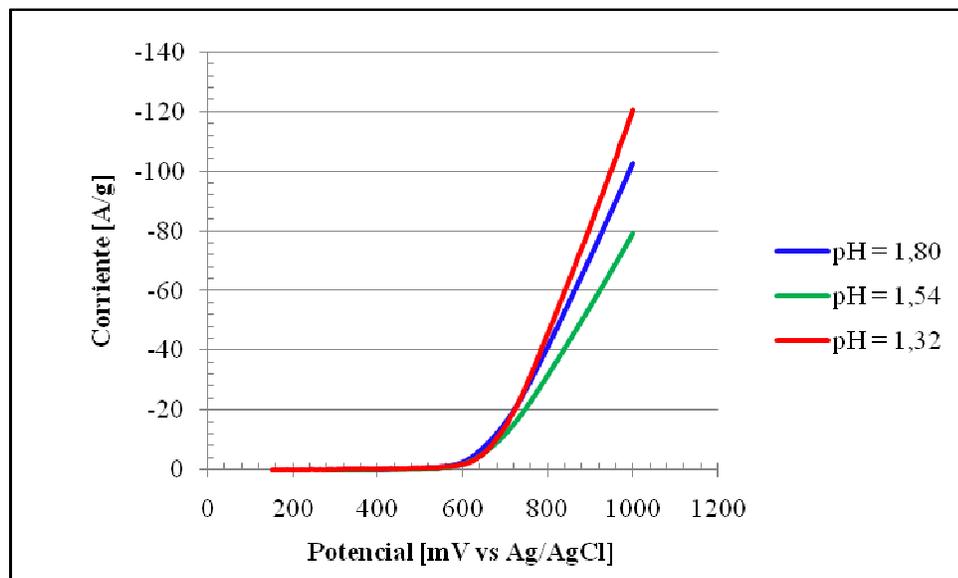


Figura 8: Curvas anódicas experimentales a diferentes pH. Condiciones: T=30°C, burbujeo de N₂, velocidad de barrido 100 μV/s.

Los potenciales de reposo experimentales para cada caso corresponden a 211 mV vs Ag/AgCl para pH 1,32, 311 mV vs Ag/AgCl para pH 1,54 y 369 mV vs Ag/AgCl para pH 1,80.

4.2 Reducción de férrico

En la Figura 9 se muestra la reducción de ión férrico sobre pirita, para tres diferentes concentraciones iniciales de este ion en solución, efectuando barridos lineales de potencial.

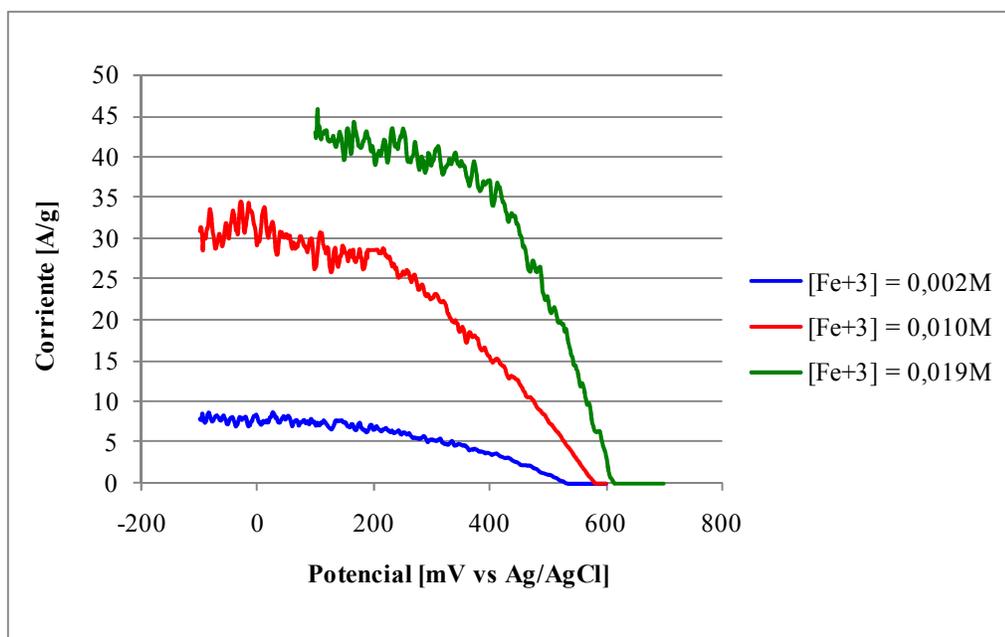


Figura 9: Curvas experimentales corriente-potencial para la reducción de ión férrico sobre pirita para varias concentraciones de ión férrico. Condiciones: $[Fe^{+2}] = 0,001M$, $T=30^{\circ}C$, $pH = 1,54$, burbujeo de N_2 , velocidad de barrido $100 \mu V/s$.

De la figura anterior se desprende que para la reacción (1.2) a bajos valores de corriente, la corriente es exponencialmente dependiente del potencial, pero a medida que aumenta está controlada por transferencia de masa, dado que a medida que la corriente aumenta, esta se vuelve cada vez más independiente del potencial aplicado.

4.3 Potenciales mixtos

Como la teoría electroquímica indica que la velocidad de corrosión se puede predecir en base a la teoría del potencial mixto, se realizó una serie de pruebas para determinar cómo varían dichos potenciales en base a la concentración de hierro disuelto en solución, de manera de definir si el rango de potenciales mixto está acotado por valores específicos.

Los resultados de la Tabla 2 muestran los valores del potencial redox de la solución y de los potenciales mixtos en presencia de pirita al finalizar 2 minutos de monitoreo, con la celda estando siempre bajo el burbujeo de nitrógeno, a una temperatura de 30°C y un pH 1,54.

Tabla 2: Variación del potencial mixto en función de la concentración total de hierro. Condiciones: T=30°C, pH=1,54, con burbujeo de N₂.

		Variación del Potencial Redox [mV vs Ag/AgCl]			Variación del Potencial Mixto [mV vs Ag/AgCl]		
Fracción molar		Concentración Fe total [g/L]			Concentración Fe total [g/L]		
Fe ³⁺	Fe ²⁺	1.6	2.3	3.0	1.6	2.3	3.0
0	1,0	328,36	309,79	344,07	329,24	314,19	342,54
0,3	0,7	410,18	405,73	403,03	409,68	371,78	399,26
0,5	0,5	431,34	429,80	424,31	430,60	426,35	420,16
0,7	0,3	454,61	452,32	447,11	453,70	451,23	441,98
1,0	0	636,61	631,42	639,10	569,89	565,67	562,70

A partir de estos resultados se observa que la concentración total de hierro no posee gran influencia sobre las medidas de potencial para una misma razón de $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$. Se observa que los valores, tanto para el potencial redox de la solución como para el potencial mixto establecido, son casi constantes.

En cambio, cuando se observa la variación de la razón $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$, donde para una misma concentración de hierro total el aumento de esta razón provoca el aumento de los potenciales, siendo este aumento mucho más significativo cuando en la solución solo existe férrico inicialmente.

Si bien se observa que los potenciales aumentan al aumentar la razón entre iones, es decir cuando aumenta la concentración de férrico y disminuye la de ferroso, no se puede inferir con seguridad cómo es la variación de los potenciales respecto de cada ion a partir de los resultados de la Tabla 2, razón por la cual se realizaron monitoreos adicionales en los cuales se estudió el efecto de cada ion por separado.

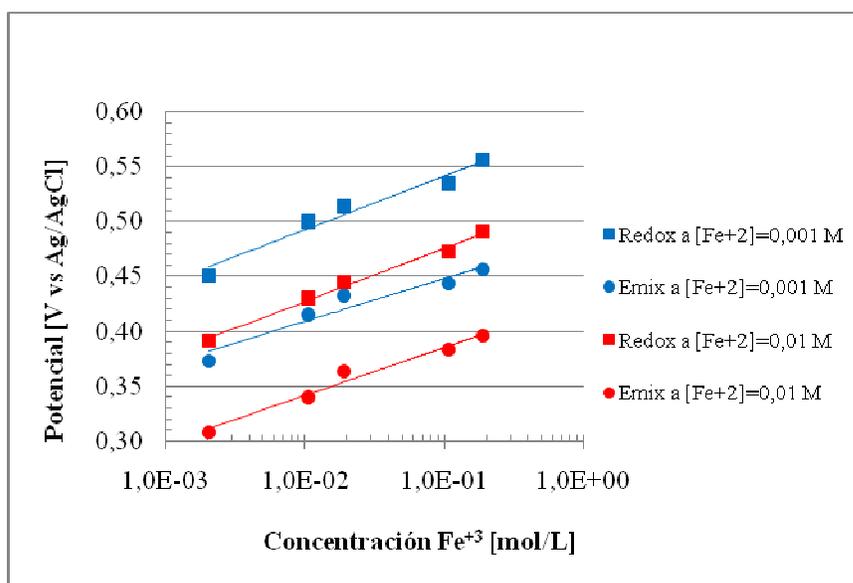


Figura 10: Variación del potencial mixto en función de $[Fe^{+3}]$ variable, con $[Fe^{+2}]$ constante. Condiciones: T= 30°C, pH=1,54, burbujeo de N₂.

Tabla 3: R² para los resultados de la Figura 10.

Caso	R ²
Redox $[Fe^{+2}]=0,001M$	0,9634
Redox $[Fe^{+2}]=0,01M$	0,9917
Emixto $[Fe^{+2}]=0,001M$	0,9264
Emixto $[Fe^{+2}]=0,01M$	0,9752

Para el caso en que se varió sólo la concentración de férrico, correspondiente a la Figura 10, los resultados expuestos corresponden a los potenciales al finalizar 2 minutos de monitoreo. Se observa que tanto la variación del potencial redox como la del potencial mixto tiene un comportamiento logarítmico respecto de la concentración de Fe⁺³, y que la pendiente es similar al comparar entre potencial redox y mixto. También es posible notar que la tendencia

prácticamente no varía al cambiar el orden de magnitud de la concentración de ferroso, siempre considerando concentraciones bajas de este ion.

Bajo escala logarítmica, de la Figura 10 se desprende que la pendiente para el caso en que $[Fe^{+2}]=0,01M$ es de 0,050 V/decade, mientras que para el caso en que $[Fe^{+2}]=0,001M$ es de 0,052 V/decade.

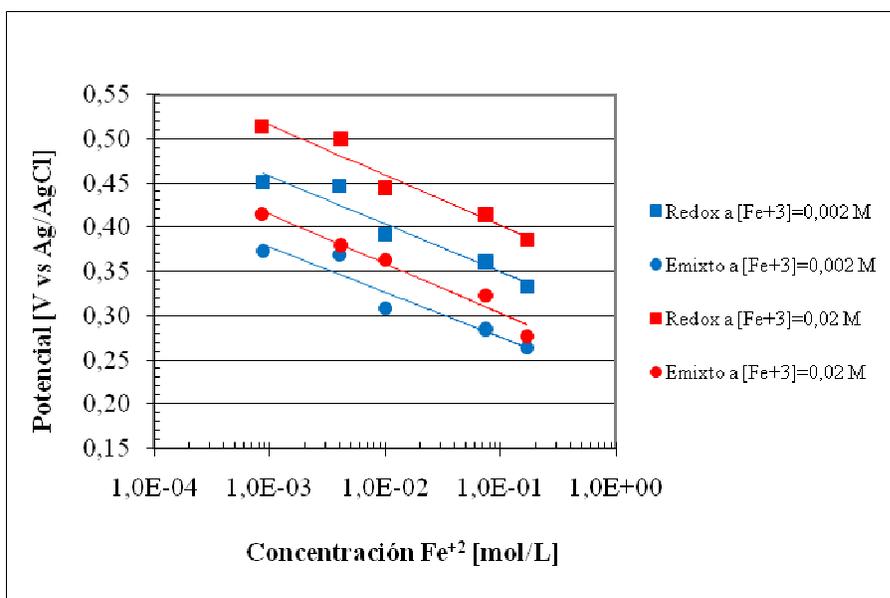


Figura 11: Variación del potencial mixto en función de $[Fe^{+2}]$ variable, con $[Fe^{+3}]$ constante. Condiciones: T= 30°C, pH=1,54, burbujeo de N₂.

Tabla 4: R² para los resultados de la Figura 11.

Caso	R ²
Redox $[Fe^{+3}]=0,002M$	0,9286
Redox $[Fe^{+3}]=0,02M$	0,9477
Emixto $[Fe^{+3}]=0,002M$	0,9108
Emixto $[Fe^{+3}]=0,02M$	0,9662

Para el caso en que se varió sólo la concentración de ferroso, correspondiente a la Figura 11, los resultados expuestos corresponden a los potenciales al finalizar 2 minutos de monitoreo.

Al igual como sucede con la concentración de Fe^{+3} , para el caso de Fe^{+2} también se observa que tanto la variación del potencial redox como la del potencial mixto tiene un comportamiento logarítmico respecto de la concentración, y que la pendiente es similar al comparar entre potencial redox y mixto.

Como en el caso anterior, también es posible notar que la tendencia prácticamente no varía al cambiar el orden de magnitud de la concentración de férrico, siempre considerando concentraciones bajas de este ion.

Bajo escala logarítmica, de la Figura 11 se desprende que la pendiente para el caso en que $[\text{Fe}^{+3}]=0,02\text{M}$ es de $-0,055 \text{ V/decade}$, mientras que para el caso en que $[\text{Fe}^{+3}]=0,002\text{M}$ se encuentra que la pendiente también es de $-0,050 \text{ V/decade}$.

Se observa entonces que la pendiente tanto para la Figura 10 como para la Figura 11 es prácticamente la misma, pero con signo contrario, es decir que el efecto que produce el ion ferroso es el inverso al que produce el ion férrico en igual proporción. En base a los resultados de esta sección, se puede deducir que el rango de potenciales mixtos que se establecen para la oxidación del mineral de pirita utilizado por efecto del ión férrico corresponde al rango 300 a 570 mV vs Ag/AgCl.

4.4 Cuantificación de la dependencia del pH y la concentración de fierro

En esta sección se realizan las consideraciones necesarias sobre el comportamiento de cada semireacción por separado, de manera de establecer cuantitativamente el efecto que tendrá el pH y la concentración de fierro en la velocidad de lixiviación de pirita.

4.4.1 Dependencia del pH sobre la disolución anódica de pirita

A partir de la Figura 8 (sección 4.1) se analiza más detalladamente la zona de potenciales menores a 700 mV vs Ag/AgCl, en base al rango encontrado para los potenciales

mixtos, establecido en la sección 4.3. En este intervalo más pequeño de las curvas corriente-potencial, se puede observar que existen diferentes tendencias con respecto a la variación del pH.

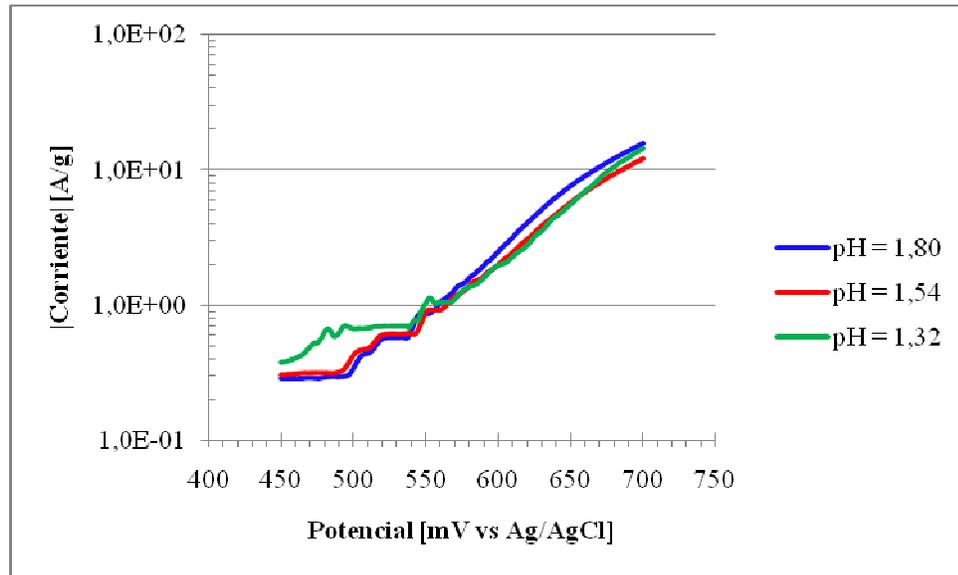


Figura 12: Acercamiento del rango de potenciales 450 a 700 [mV vs Ag/AgCl] de la Figura 8.

En la Figura 12, la región de análisis corresponde a potenciales entre 450 y 700 mV vs Ag/AgCl, la zona más lineal de las curvas en escala logarítmica. Además, este rango de potenciales encierra con bastante holgura los máximos valores alcanzables de potencial redox y potencial mixto encontrados en la Tabla 2, con un promedio de 635,71 y 566,09 mV vs Ag/AgCl respectivamente.

En esta misma figura se observa que entre los 450 y 550 mV vs Ag/AgCl la tendencia corresponde al aumento de la corriente con la disminución del pH, mientras que por sobre los 550 mV esta tendencia se invierte e incluso la diferencia entre las curvas para pH 1,32 y 1,54 es casi nula. Las pendientes de Tafel para el caso de pH 1,32 corresponde a 0,125 V/decade, para pH 1,54 es 0,120 V/decade y para pH 1,80 es 0,126 V/decade.

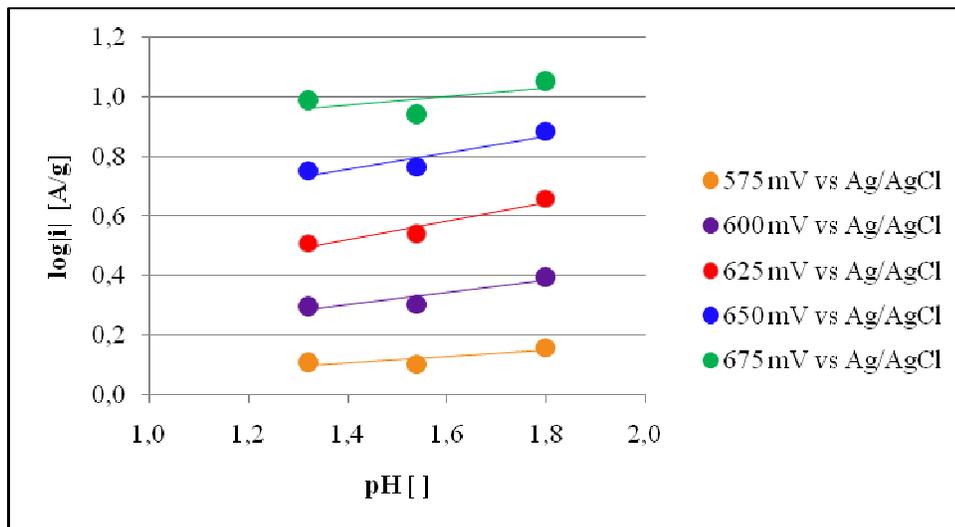


Figura 13: Efecto del pH en la disolución anódica de pirita a diferentes potenciales. Condiciones: T=30°C, pH=1,54, burbujeo de N₂.

El efecto del pH sobre la disolución anódica de pirita se puede observar en la Figura 13. Las pendientes de las curvas varían entre 0,106 y 0,315, dando como promedio un valor de 0,210. Como los valores están en términos de logaritmo en base 10 de la corriente (A/g) y de la concentración de H⁺ (mol/L), se tiene la dependencia: i_{FeS_2} proporcional a $[H^+]^{-0,21}$.

4.4.2 Dependencia de la concentración de ion férrico en la reducción de férrico.

Si bien en la Figura 9, de la sección 4.2, se estableció la variación de la curva corriente-potencial de la reducción de ion férrico, en función de la concentración de este mismo ion, y se observó que existe control por transferencia de masa a media que aumenta la corriente, en la sección 4.3 se determinó que los potenciales mixtos se encuentran entre los 300 y 570 mV vs Ag/AgCl.

Entonces, la zona de interés de la reducción de ion férrico es aquella por sobre los 300 mV vs Ag/AgCl (hacia la derecha de la Figura 9), zona donde no existe control por transferencia

de masa. De ella se desprende que las pendientes de Tafel varían entre 0,108 y 0,145[V/decade], determinado a partir del tratamiento de las corrientes en base logarítmica.

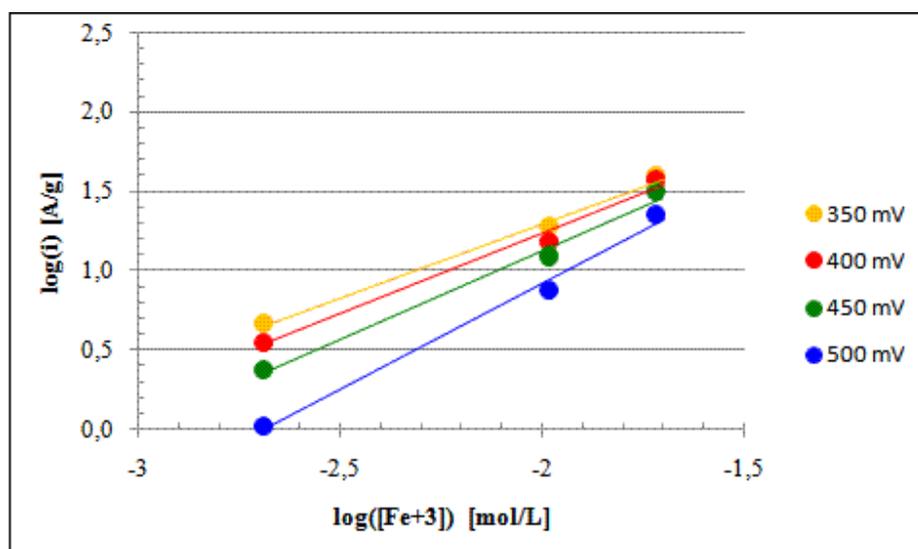


Figura 14: Dependencia de la corriente con la concentración de Fe⁺³. Condiciones: [Fe⁺²]= 0,001M, T=30°C, pH = 1,54, burbujeo de N₂. Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.

A partir de datos de las curvas de la Figura 9, se puede establecer la variación de la corriente respecto de la concentración de Fe⁺³. De la Figura 14 se obtiene que las pendientes varían entre 0,94 y 1,33, dando como promedio un valor de 1,10. Como el gráfico representa la variación tanto de la corriente como de la concentración de férrico en logaritmo base 10, se tiene la relación: i_{Fe} proporcional a $[Fe^{+3}]^{1,10}$.

4.5 Determinación del número de electrones

Para determinar el número de electrones involucrados en la semireacción de oxidación de la pirita, se realizó una cronoamperometría durante 8 horas continuadas. La variación de corriente experimentada durante este proceso se puede observar en la Figura 15.

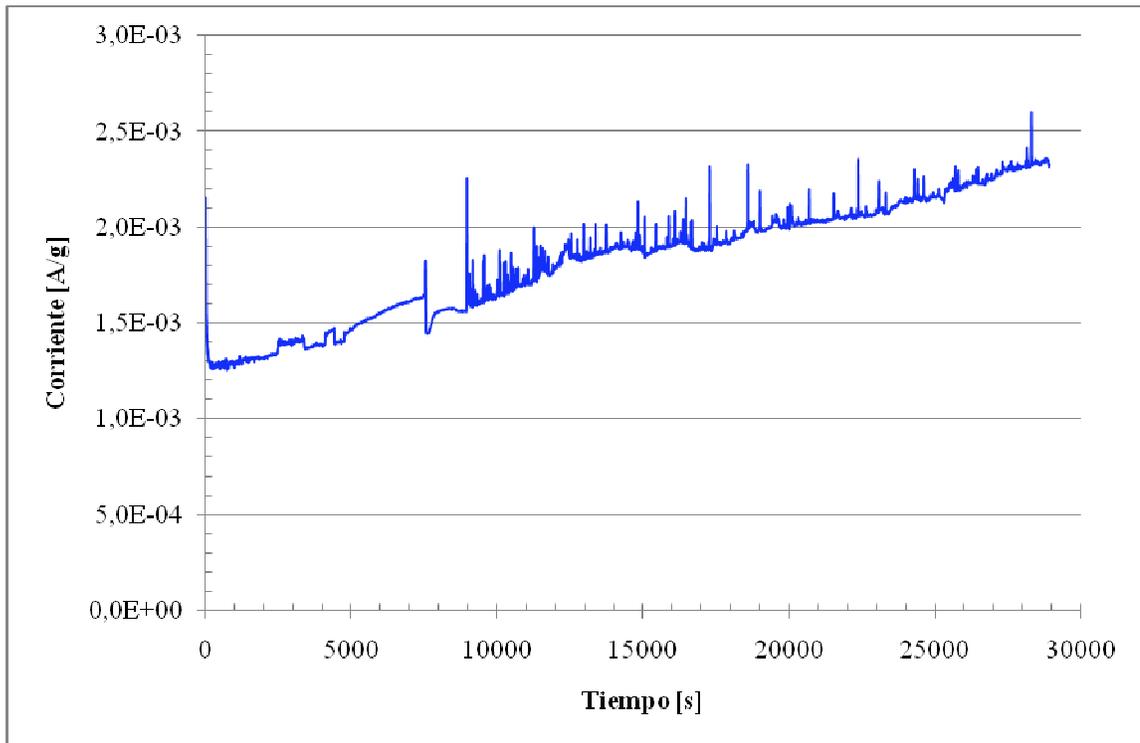


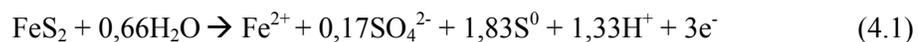
Figura 15: Variación de la corriente anódica de disolución de pirita. Condiciones: Potencial constante de 570 mV vs Ag/AgCl anódico, T=30°C, pH=1,54, con burbujeo de N₂.

El valor del potencial aplicado se escogió en base a los resultados obtenidos para la variación de potenciales mixtos de la sección 4.3, donde es posible observar que incluso cuando se trabaja únicamente con ión férrico el máximo potencial mixto que se establece no supera los 570 mV vs Ag/AgCl. Con los datos obtenidos, se puede calcular la carga total a través de la integración numérica de los datos según la ecuación (2.5), lo que da como resultado un $Q=1,37C$.

Posterior a la medición, se determinó la cantidad de hierro total en solución, encontrándose un valor de 1,9259 mg/L. Como se utilizó solución ácida libre de hierro, esta concentración corresponde a la de iones ferroso, y para un volumen total de 150 mL la cantidad de moles de Fe^{+2} en el sistema es $N_{Fe^{+2}}=5,17 \cdot 10^{-6}$.

A partir de los valores de carga y moles de Fe^{+2} , se puede establecer el número de electrones de la semireacción, según la ecuación (2.6), dando como resultado una cantidad de electrones de $n=2,74 \sim 3$.

De esto, se puede decir que la semireacción tiene como productos tanto azufre elemental como sulfato, y la estequiometría tomando en cuenta la reacción (2.8) es:



5 Determinación de expresiones cinéticas

En base a los resultados obtenidos en las secciones anteriores, se puede establecer la cinética de cada semi-reacción por separado, para posteriormente encontrar una expresión que de cuenta de la velocidad de lixiviación de pirita.

5.1 Corriente de disolución anódica de pirita

Para el caso de la disolución de pirita en la sección 4.4.1 se obtuvo el orden de reacción respecto de la concentración de H^+ , que resultó ser -0,21. A partir de las pendientes de Tafel obtenidas en la misma sección, se puede establecer el valor de los coeficientes de transferencias α con la ecuación (2.11). Los valores corresponden a $\alpha_{FeS_2}=0,52$ para pH 1,32, $\alpha_{FeS_2}=0,50$ para pH 1,54 y $\alpha_{FeS_2}=0,52$ para pH 1,80. Con esto, el coeficiente promedio de transferencia es $\alpha_{FeS_2}=0,51$.

De esta forma, el comportamiento de la corriente en función del potencial es exponencial del tipo:

$$i_{FeS_2} = k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} e^{\frac{0,49FE}{RT}} \quad (5.1)$$

con $k_{FeS_2} = 10^{-6,37}$ en unidades de $A \cdot cm^{-2} \cdot (L/mol)^{-0,21}$, la concentración de protones $[H^+]$ en unidades de mol/L, el potencial E en unidades de V y la densidad de corriente i_{FeS_2} en unidades de A/cm^2 , cuyos cálculos están disponibles en la sección Anexos 9.3.

5.2 Corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso

Para la reducción y oxidación de hierro disuelto, se puede establecer una cinética en base a los resultados de las secciones 4.2, 4.3 y 4.4.2. A partir de las pendientes de Tafel encontradas para la reducción de ion férrico, se puede establecer el valor del coeficiente de transferencia, esta vez tomando la ecuación (2.12). Para los casos expuestos en la Figura 9 se obtienen los valores de 0,43 para $[Fe^{+3}]=0,002M$, 0,56 para $[Fe^{+3}]=0,010M$ y 0,41 para $[Fe^{+3}]=0,019M$, con un valor promedio del coeficiente de transferencia $\alpha_{Fe}=0,47$.

Además, se determinó que el orden respecto de la concentración de ion férrico corresponde a 1,10, y cómo se vio en la sección 4.3 los iones férrico y ferroso tienen efectos inversos pero de igual magnitud sobre el potencial y por ende sobre la corriente, con lo cual se puede decir que el comportamiento de la corriente en función del potencial para el caso del hierro es:

$$i_{Fe} = k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10} e^{\frac{0,53FE}{RT}} - k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10} e^{\frac{-0,47FE}{RT}} \quad (5.2)$$

con $k_{Fe^{+3}}=10^{-0,17}$ y $k_{Fe^{+2}}=10^{-2,56}$ ambos en unidades de $A \cdot cm^{-2} \cdot (L/mol)^{1,10}$, las concentraciones de iones férrico $[Fe^{+3}]$ y ferroso $[Fe^{+2}]$ en unidades de mol/L, el potencial E en unidades de V y la densidad de corriente i_{Fe} en unidades de A/cm^2 , cuyos cálculos están disponibles en la sección Anexos 9.3.

5.3 Potencial mixto

Bajo la condición de corriente neta igual a cero, al combinar las ecuaciones (5.1) y (5.2), se obtiene el potencial de corrosión. Para esto, es conveniente aproximar ambos coeficientes de transferencia a $\alpha_{FeS_2} = \alpha_{Fe} = 0,5$.

En base a los cálculos expuestos en la sección Anexos 0, al igualar las ecuaciones (5.1) y (5.2) se obtiene:

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right) \text{ [V]} \quad (5.3)$$

5.4 Velocidad de lixiviación de pirita por hierro disuelto

Insertando la expresión para el potencial mixto en la expresión de la corriente de disolución anódica de pirita (5.1), se obtiene la corriente de corrosión como función de las concentraciones de protones (Anexos 9.3.3), ion férrico e ion ferroso:

$$i_{FeS_2} = k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)^{0,5} \left[\frac{A}{cm^2} \right] \quad (5.4)$$

Y a partir de la ecuación (2.4) y el número de electrones establecidos en la sección 4.5, se obtiene la velocidad de lixiviación de pirita:

$$r_{FeS_2} = \frac{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}}{3 \cdot F} \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)^{0,5} \left[\frac{mol}{cm^2 s} \right] \quad (5.5)$$

6 Discusiones

6.1 Oxidación en base a las características de la muestra

Los resultados obtenidos son en base a una muestra de mineral totalmente liberada de la roca, a diferencia de cómo se encuentra en estado natural, de modo de obtener una muestra que se trate únicamente de pirita. Luego del análisis mineralógico se logró determinar que el porcentaje de pureza corresponde a un 88,88% y que presenta un 10,65% de ganga no metálica, porcentaje que se puede considerar bajo.

Al ser el porcentaje de ganga bastante bajo y en base a los resultados obtenidos para potenciales mixtos en la sección 4.3, se puede deducir que la presencia de ésta y de las trazas de otros minerales no tiene gran influencia sobre el proceso en el sentido de ser elementos consumidores del efecto del agente oxidante. Además, como la pirita está poco rodeada de otros compuestos y presenta un grado de liberación satisfactorio del 92,86%, no deberían existir problemas respecto del acceso que tiene el ion férrico hacia la pirita, es decir que no deberían existir problemas de transferencia de masa a través de capas sólidas que pudieran rodear el mineral.

Entonces, según las características de la muestra utilizada, el proceso no está limitado por la cantidad de oxidante que se utilice, como podría ser el caso del mineral altamente rodeado por ganga y otras especies que impidan el acceso del oxidante hacia las zonas donde se encuentre la pirita y pueda ocurrir la reacción.

6.2 Existencia de pares galvánicos

Se puede decir que el proceso no está afectado por la formación de pares galvánicos entre minerales, dado que la presencia de otros minerales sulfurados es muy pequeña, el grado de

asociación con la pirita es muy bajo (~ 4%) y la presencia de cobre no supera el 0,02% frente al porcentaje de pirita. A partir de lo anterior, se establece que no deberían existir pares galvánicos en la muestra utilizada, especialmente el par pirita-calcopirita en el cual no se llevaría a cabo la oxidación de la pirita, como se mencionó en la sección 2.1. En base a esto, se puede decir que el potencial suministrado en los barridos lineales de potencial anódicos fue completamente utilizado para la oxidación de pirita, y que los valores de corriente experimentales corresponden sólo a la disolución de esta. Lo mismo debería ocurrir cuando se tiene presencia de férrico en solución, donde el potencial mixto establecido debería dar como resultado una corriente de corrosión sólo de la pirita.

6.3 Potenciales mixtos

De los resultados, se logra visualizar que el rango de potenciales mixtos que puede alcanzar el sistema debería estar desde 300 mV vs Ag/AgCl, para casos en los que se tenga muy poca cantidad de Fe^{+3} como oxidante o nula en presencia de Fe^{+2} , hasta 570 mV vs Ag/AgCl, para casos en los que se tenga muy poca cantidad de Fe^{+2} o nula.

Al comparar los valores de potencial redox medidos con platino con los de potencial mixto de las tablas y figuras de la sección 4.3, se observa que ambos valores son bastante parecidos pero nunca iguales, lo que concuerda con los resultados encontrados por de Holmes y Crundwell (2000) y Nicol y Lázaro (2002). Además, el valor del potencial redox es más positivo que el valor del potencial mixto, indicando que la reacción se mueve hacia potenciales más catódicos respecto del inicial para la reducción de Fe^{+3} y hacia potenciales más anódicos respecto del inicial de la disolución anódica de pirita.

Para los casos en que sólo existe presencia de Fe^{+2} , se observa una leve tendencia a invertir esta relación, es decir que el potencial mixto es mayor que el potencial redox, indicando que el potencial que se establece está hacia la dirección catódica. Si bien la relación entre el potencial mixto observado para estos casos frente al potencial de reposo de la pirita por sí sola a pH 1,54 indica que el primero es mayor que el segundo y debería haber reacción, el hecho de que no exista en principio oxidante predice que no se debería tener reacción y que la relación

entre potenciales mixto y de reposo debería ser contraria. Esta discrepancia se puede deber a que para hacer ambas mediciones se utilizaron equipos diferentes, cuyas mediciones no tienen porqué coincidir, además de que las soluciones con contenido de fierro cambian en todo momento y si no se tiene precaución con las soluciones, estas se pueden oxidar con el paso de los días.

Se concluye también que lo que más afecta al potencial mixto es la variación de la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ en solución, en comparación con la concentración total de fierro. En la Tabla 2 es posible observar como varía la diferencia entre potenciales y su significancia al comprar entre concentraciones totales y razón férrico/ferroso.

Se tiene que al comparar entre concentraciones totales, en promedio la variación máxima de potenciales (para una misma razón de iones) es de 19 mV, mientras que al comparar para una misma concentración total de fierro y considerando la variación entre 30% y 70% de la proporción de los iones respecto del total en solución, la variación del potencial mixto es bastante más significativa dado que entre los extremos se observa un cambio entre 40 y 80 mV, lo que se corrobora en la Figura 10 y la Figura 11. Diferente es el caso cuando se produce el paso de 70% de férrico-30% de ferroso a 100% de ion férrico, donde el cambio de potencial mixto sufre un salto de más de 100 mV. De lo anterior se puede concluir que, si no se puede mantener la única presencia de ión férrico en solución, se debe asegurar que la razón $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$ sea lo más alta posible de manera de alcanzar un máximo potencial mixto y, por lo tanto, la mayor corriente de corrosión posible para obtener una lixiviación del mineral más rápida.

6.4 Disolución anódica de pirita.

Para la disolución anódica de pirita fue posible observar en la sección 4.1 que a medida que aumentaba el potencial aplicado variaba el comportamiento respecto del pH, sin tener una única tendencia global o mayoritaria. En la primera etapa del barrido, la diferencia que existe en las corrientes respecto del pH de operación es poco perceptible, sin embargo a medida que avanza va cambiando de ser un aumento directamente proporcional al valor del pH a un aumento inversamente proporcional del pH, hasta llegar a un rango donde no es posible decir con

seguridad una tendencia fija debido a que al variar de pH 1,32 a 1,54 disminuye la corriente para luego aumentar cuando pasa de pH 1,54 a 1,80 (Figura 8 y Figura 12).

A pesar de los diferentes comportamientos que se observan en las corrientes anódicas respecto del pH, esto no vuelve imposible determinar el orden respecto de la concentración de H^+ , al realizar un tratamiento de los datos en la zona de potenciales de mayor interés y que es la que se debería tratar de alcanzar, dando como resultado un orden de -0,21 respecto de la concentración de H^+ .

Por otro lado, se logró observar que para un gran intervalo de potenciales, la corriente de disolución anódica está limitada por transferencia de carga, según la forma de las curvas de la Figura 7 y la Figura 8, y para la zona de interés de potenciales mixtos, que cae dentro del rango de potenciales de dichas figuras, con seguridad se puede decir que el control es entonces por transferencia de carga.

Como se mencionó anteriormente, se tiene un rango de potenciales mixtos aproximado entre 300 y 570 mV al variar las cantidades de férrico y ferroso, bajo las condiciones de operación de temperatura 30°C, pH 1,54 y ausencia de oxígeno. Al ingresar a la curva intrínseca de disolución anódica de pirita que se estableció bajo las mismas condiciones de operación (Figura 8), se puede determinar que la corriente de corrosión varía entre $6,08 \cdot 10^{-4}$ y 1,18 A/g.

6.5 Reducción de férrico y oxidación de ferroso sobre pirita

Para la reducción de ion férrico, si bien se logró determinar que es una reacción que del punto de vista electroquímico está controlada por transferencia de masa a medida que el potencial aplicado es más catódico, para la zona de interés de potenciales mixtos por sobre los 300 mV vs Ag/AgCl se tiene control por transferencia de carga, como se observó en la Figura 9, hecho que es concordante con los resultados obtenidos por Holmes y Crundwell (1999 y 2000).

Por lo tanto, tener la información del control por transferencia de masa o corriente límite para este caso es poco relevante, ya que cuando se combinan las semi-reacciones anódica y catódica no alcanzan un potencial tan bajo ni una corriente de corrosión que se vea limitada por

este fenómeno, de modo tal que no se necesita tomar consideraciones para disminuir el efecto de la transferencia de masa para mejorar la lixiviación, como sería proporcionarle agitación al sistema.

Al tomar en cuenta las curvas experimentales de la reducción de ion férrico (Figura 9), se observa en ellas que presentan mucho más ruido que aquellas de la disolución anódica de pirita, sobre todo hacia los potenciales más catódicos, donde la corriente se puede ver más afectada por la agitación que proporciona el burbujeo de nitrógeno, poco constante y desordenado.

6.6 Comparación de coeficientes

En cuanto a los valores encontrados de coeficientes de transferencia α para ambas semi-reacciones y los órdenes respecto de la concentración de H^+ , Fe^{+3} y Fe^{+2} , se puede decir que estos están acordes a los antecedentes bibliográficos utilizados en este trabajo, al igual que la forma de la expresión de la velocidad de corrosión.

En forma específica, los coeficientes de transferencia encontrados son $\alpha_{FeS_2} = 0,51$ y $\alpha_{Fe} = 0,47$, ambos valores cercanos a 0,5 y acordes a aquellos citados en los trabajos de Holmes & Crundwell (1999), Bouffard et al. (2006) y Liu et al. (2008), por ejemplo.

El valor del orden respecto a la concentración de H^+ encontrado corresponde a -0,21, valor que se encuentra dentro de los rangos establecidos en los mismos trabajos antes mencionados. El orden respecto de las concentraciones de Fe^{+3} y Fe^{+2} encontrado en ambos casos resultó ser 1,10, que se diferencia escasamente del valor 1,0 establecido en trabajos previos. Para todos los órdenes anteriormente mencionados, las discrepancias respecto de los valores encontrados en este trabajo y aquéllos publicados se debe principalmente a algunas fallas experimentales y a las aproximaciones utilizadas en los cálculos, donde solo se consideraron tres casos a partir de los cuales establecer coeficientes.

Respecto de las constantes de velocidad encontradas, no es posible comparar los resultados de este trabajo con valores de trabajos previamente publicados, dado que aquellos tomados como referencias solo dejan las constantes expresadas como “k” y no presentan ningún

valor numérico específico. A pesar de esto, se pueden comparar las magnitudes de $k_{FeS_2} = 10^{-6,37}$ y $k_{Fe} = 10^{-0,17}$ entre sí, donde es posible observar que la constante para la semireacción de férrico y ferroso es mucho mayor que la constante para la semireacción de la pirita, siendo esta última reacción bastante más lenta. Se puede decir entonces que la pirita, intrínsecamente, es poco reactiva y que el efecto que juega el hierro en solución es mucho más relevante que el efecto que ejerce el pH. Al ser $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \ll k_{Fe} [Fe^{+2}]^{1,10}$, el término $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}$ dentro del paréntesis de la expresión (5.5) puede considerarse despreciable y se puede establecer entonces que la velocidad de corrosión podría expresarse de la forma

$$r_{FeS_2} = k [H^+]^{-0,21} \left(\frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \right)^{0,55} \left[\frac{mol}{cm^2 s} \right]$$

Similar a la forma de la expresión establecida por Williamson & Rimstidt (1994).

Por el contrario, si se hubiese encontrado que $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \gg k_{Fe} [Fe^{+2}]^{1,10}$, el término $k_{Fe} [Fe^{+2}]^{1,10}$ se puede considerar despreciable en la expresión (5.5) y la velocidad solo dependería de la concentración de Fe^{+3} y H^+ , pero como se pudo establecer globalmente de los resultados y expresiones de las secciones 4 y 5, la corrosión de la pirita estudiada si es influenciada por la presencia de Fe^{+2} y no corresponde al caso estudiado.

La oxidación de la pirita estudiada está afectada por el pH y las concentraciones de los iones férrico y ferroso. En base a lo anterior, en la expresión (5.5) de velocidad de lixiviación de la pirita, el término $k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}$ no puede ser despreciable, a partir de lo cual debería ser mayor que el término $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}$. Por otro lado, el efecto del oxidante no se puede despreciar, dado que de lo contrario no debería ocurrir reacción, y como se observó en los resultados es conveniente disminuir la presencia de Fe^{+2} , con lo cual el término $k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}$ debería ser menor que el término $k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}$.

Entonces, $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} < k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10} < k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}$ para que la expresión tenga sentido con los resultados prácticos.

Además, el pH no debería ser menor que 1 ya que se está considerando el rango de 1,3 a 1,8 y el exponente que indica la dependencia respecto de la concentración de H^+ , que corresponde a -0,21, se puede aproximar a 0, con lo cual el término $[H^+]^{-0,21} \approx [H^+]^0 \approx 1$, y a su vez $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \approx k_{FeS_2}$, donde no existiría efecto del pH. Al observar la Figura 12 es posible notar que las curvas corriente-potencial anódicas a distintos pH caen muy cerca unas de otras dentro del rango de potenciales mixtos encontrado, con lo que se puede ver a priori que el efecto que tiene el pH es muy leve, casi despreciable para el rango establecido de pH.

El valor de la constante de velocidad para la oxidación de ion ferroso, $k_{Fe^{+2}}$, no fue posible obtenerlo a partir de curvas, dado que medir la curva corriente-potencial de dicha semireacción sobre pirita resulta difícil porque se acopla con la curva de oxidación propia de la pirita. Si bien se podrían haber restado al hacer un manejo matemático de los datos de las curvas, no fue posible realizar mediciones para la oxidación de Fe^{+2} por contar con una cantidad limitada de muestra y que el equipo BAS presentó algunas complicaciones al efectuar los barridos de potencial para la reducción de Fe^{+3} , a partir de lo cual se decidió no correr el riesgo de obtener datos pocos fidedignos para la oxidación de Fe^{+2} y perder muestra de mineral innecesariamente. Sin embargo, se decidió realizar reemplazos de valores de potencial mixto encontrados en la curva de disolución anódica de pirita, que vendría siendo la corriente de corrosión a final de cuentas, para obtener un valor tentativo de la constante $k_{Fe^{+2}}$ en base a los valores obtenidos de k_{FeS_2} y $k_{Fe^{+3}}$, dando una magnitud del valor de la constante $k_{Fe^{+2}}$ de $10^{-2,56}$ que se encuentra en el rango establecido por los valores de k_{FeS_2} y $k_{Fe^{+3}}$.

6.7 Número de electrones

Al determinar el número de electrones involucrados en la disolución anódica de pirita, se observa del Figura 15 que la tendencia de la corriente en función del tiempo es al crecimiento. Es probable que si se hubiese aplicado el potencial por más tiempo se habría obtenido un número de electrones mayor, dado que el área bajo la curva habría sido mayor. En este caso, se obtuvo

un número igual a 3, lo que indica que la semireacción es un punto intermedio entre la formación de solamente azufre (S^0 , con número de electrones igual a 2) y la formación de sólo sulfato (SO_4^{2-} , con número de electrones igual a 14).

El rendimiento de sulfato que se obtiene en la disolución tiene directa relación con el potencial aplicado, aumentando el rendimiento al aplicar un mayor potencial, y siendo mayor el número de electrones liberados. Bajo las condiciones de operación de pH 1,54, temperatura 30°C y burbujeo de nitrógeno se encontró por cronoamperometría que el número de electrones liberados es 3, con un rendimiento de sulfato de 8,33% según la expresión (2.8) tomada del trabajo de Bouffard et al.(2006), bastante bajo en comparación con los rendimientos establecidos en dicho trabajo y en el de Holmes & Crundwell (1999) para los cuales se observa que para un potencial aplicado equivalente al utilizado en este trabajo da como resultados un rendimiento de sulfato por sobre el 60%.

A pesar de que se estableció la cantidad de electrones sólo para un potencial aplicado, este corresponde al límite del rango observado de potenciales mixtos, por lo que el resultado de la cronoamperometría realizada debe corresponder al máximo número de electrones que se pueden liberar, esto debido a que los 570 mV vs Ag/AgCl es la condición que suministra la máxima energía posible a los electrones para vencer la barrera de potencial y ser liberados.

Se concluye finalmente que se logró determinar satisfactoriamente la variación de la cinética respecto de la concentración de H^+ y fierro en solución, llegando a expresiones bastante acordes con la teoría. Además, el método utilizado fue de fácil y rápida ejecución.

7 Conclusiones

Como conclusión principal se tiene la velocidad de lixiviación de pirita, que en este trabajo resultó ser:

$$r_{FeS_2} = \frac{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}}{3 \cdot F} \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)^{0,5} \left[\frac{mol}{cm^2 s} \right]$$

En donde r_{FeS_2} está expresado en ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$), k_{FeS_2} corresponde a la constante de velocidad de disolución anódica de pirita ($10^{-6,37}\ [A\ (mol/L)^{0,21}\ cm^{-2}]$), $k_{Fe^{+3}}$ corresponde a la constante de velocidad de la reducción de ion férrico y $k_{Fe^{+2}}$ la de oxidación de ión ferroso sobre pirita ($10^{-0,17}$ y $10^{-2,56}\ [A\ (L/mol)^{1,10}\ cm^{-2}]$ respectivamente), F es la constante de Faraday y 3 el número de electrones liberados en la disolución anódica de pirita, para las condiciones de operación de temperatura 30°C, rango de pH entre 1,32 y 1,80, en ausencia de oxígeno.

La velocidad resulta ser consistente con la teoría para la oxidación por ión férrico, dado que disminuye al aumentar las concentraciones de H^+ e ion ferroso, y aumenta al aumentar la concentración de ion férrico.

A partir de los resultados obtenidos para potenciales mixtos, se concluye que para una pirita con las características de la muestra utilizada y bajo las condiciones de operación de pH 1,54, temperatura de 30°C y con burbujeo de nitrógeno, el potencial mixto es capaz de sufrir un cambio de máximo 270 mV al variar la cantidad de iones férrico y ferroso desde sólo presencia de Fe^{+2} a sólo presencia de Fe^{+3} inicialmente en la solución. De este mismo punto, se concluye que la corriente de disolución anódica puede sufrir una variación máxima de 2,015 A/g, en un rango que va desde los $6,08 \cdot 10^{-4}$ A/g a 1,18 A/g.

En base a los cambios de concentración de hierro total, ion ferroso e ion férrico, se concluye que el factor que más influye sobre el valor del potencial mixto, y por ende sobre el valor de la corriente, es la razón férrico/ferroso, donde su aumento provoca un incremento del potencial redox y del potencial mixto. Un aumento de la razón férrico/ferroso se traduce en un

aumento de la concentración de Fe^{+3} o una disminución en la concentración de Fe^{+2} como se observa en la expresión encontrada para la velocidad.

Se pudo corroborar también que los valores de potencial redox y potencial mixto son bastante cercanos pero diferentes, aunque es posible aproximar el valor del potencial mixto al valor del potencial redox en algunos casos, sobre todo en aquellos donde originalmente en la solución existe presencia tanto de férrico como de ferroso

La estequiometria de la reacción logra indicar que la disolución forma tanto azufre como sulfato, con una cantidad de electrones liberados igual a 3 siendo este valor la máxima cantidad de electrones liberados por la pirita bajo las condiciones de operación utilizadas.

Se logró corroborar que el proceso, bajo el punto de vista electroquímico, está controlado solo por transferencia de carga, dado que el rango de potenciales y corrientes no alcanza la zona de transferencia de masa de la reducción de férrico. Además el proceso se determinó poco afectado por factores externos como la presencia de impurezas, ya que estas presentaban un bajo porcentaje, o la presencia de pares galvánicos, dado la baja presencia de otros minerales sulfurados en la muestra.

8 Bibliografía

ALMEIDA, C.M., GIANETTI, B.F. A new and practical carbon paste electrode for insoluble and ground samples. *Electrochemistry Communications*, 4: 985-988, 2002.

BARD, A.J, FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. Capítulo 3, segunda edición, John Wiley & Sons. 2001

BOUFFARD, S.C., RIVERA-VÁSQUEZ, B.F., DIXON, D.G. Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media. *Hydrometallurgy*, 84(3-4): 225-238, 2006.

EKMEKCI, Z., DEMIREL, H. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behavior of chalcopyrite and pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 52(19): 31-48, 1997.

FONTANA, M. *Corrosion engineering*. Capítulos 9 y 10, tercera edición, editorial McGraw-Hill. 1987.

FOWLER, T.A., HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 59(2-3): 257-270, 2001.

GARRELS, R.M., THOMPSON, M.E. Oxidation of pyrite by iron sulphate solutions. *American Journal of Science*, 258-A:57-67, 1960.

GIANETTI, B. F., BONILLA, S.H., ZINOLA, C.F., RABÓCZKAY, T. A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses. *Hydrometallurgy*, 60: 41-53, 2001.

HANSFORD, G.S., VARGAS, T. Chemical and electrochemical basis of bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 59(2-3): 135-145, 2001.

HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution. *Hydrometallurgy*, 39(1-3): 353-375, 1999.

HOLMES, P.R., CRUNDWELL, F.K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 263-274, 2000.

LIU Q. Y., LI H., ZHOU L. Study of galvanic interactions between pyrite and chalcopyrite in a flowing system: implications for the environment. *Environmental Geology*, 52: 11-18, 2007.

LIU, R., WOLFE, A.L. Electrochemical study of hydrothermal and sedimentary pyrite dissolution. *Applied Geochemistry*, 23: 2724-2734, 2008.

MUSTIN, C., BERTHELIN, J., MARION, P., DONATO, P. Corrosion and Electrochemical Oxidation of a Pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied and Environmental Microbiology*, 58(4): 1175-1182, 1992.

NICOL, M.J., LÁZARO, I. The role of E_H measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 63: 15-22, 2002.

NOWAK, P., KRAUSS, E., POMIANOWSKI, A. The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulphide minerals in short-circuited model galvanic cells. *Hydrometallurgy*, 12(1): 95-110, 1984.

RIMSTIDT, J.D., VAUGHAN, D.J. Pyrite oxidation: a state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 873-880, 2003.

SANHUEZA, A. Estudio electroquímico de la acción de *Thiobacillus ferrooxidans* en la disolución bacteriana de pirita. Memoria para optar al título de Químico. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Departamento de Ciencia de los Alimentos y Tecnología Química. Santiago, 1992.

TONIAZZO, V., LÁZARO, I., HUMBERT, B., MUSTIN, C. Bioleaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*: fixed grains electrode to study superficial oxidized compounds. *Surface Geosciences*, 328: 535-540, 1999.

WILLIAMSON, M.A., RIMSTIDT, J.D. The kinetic and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(24): 5443-5453, 1994.

9 Anexos

9.1 Nomenclatura

$[\text{Fe}^{+3}]$: Concentración de ion férrico [mol/L]

$[\text{Fe}^{+2}]$: Concentración de ion ferroso [mol/L]

$[\text{H}^+]$: Concentración de protones [mol/L]

F: Constante de Faraday, [C/mol]

R: Constante de los gases ideales [cal mol⁻¹ K⁻¹]

i_{FeS_2} : Densidad de corriente de disolución anódica [A/cm²]

i_{Fe} : Densidad de corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso [A/cm²]

k_{FeS_2} : Constante de velocidad para la disolución anódica de pirita [A/cm²/(mol/L)^{-0,21}]

$k_{\text{Fe}^{+3}}$: Constante de velocidad para la reducción de férrico [A/cm²/(mol/L)^{1,10}]

$k_{\text{Fe}^{+2}}$: Constante de velocidad para la oxidación de ferroso [A/cm²/(mol/L)^{1,10}]

E_m : Potencial mixto [V]

α_{FeS_2} : Coeficiente de transferencia aparente para la semireacción de la pirita [sin unidades]

α_{Fe} : Coeficiente de transferencia aparente para la semireacción del fierro [sin unidades]

r_{FeS_2} : Velocidad de lixiviación de pirita [mol cm⁻² s⁻¹]

9.2 Figuras y tablas

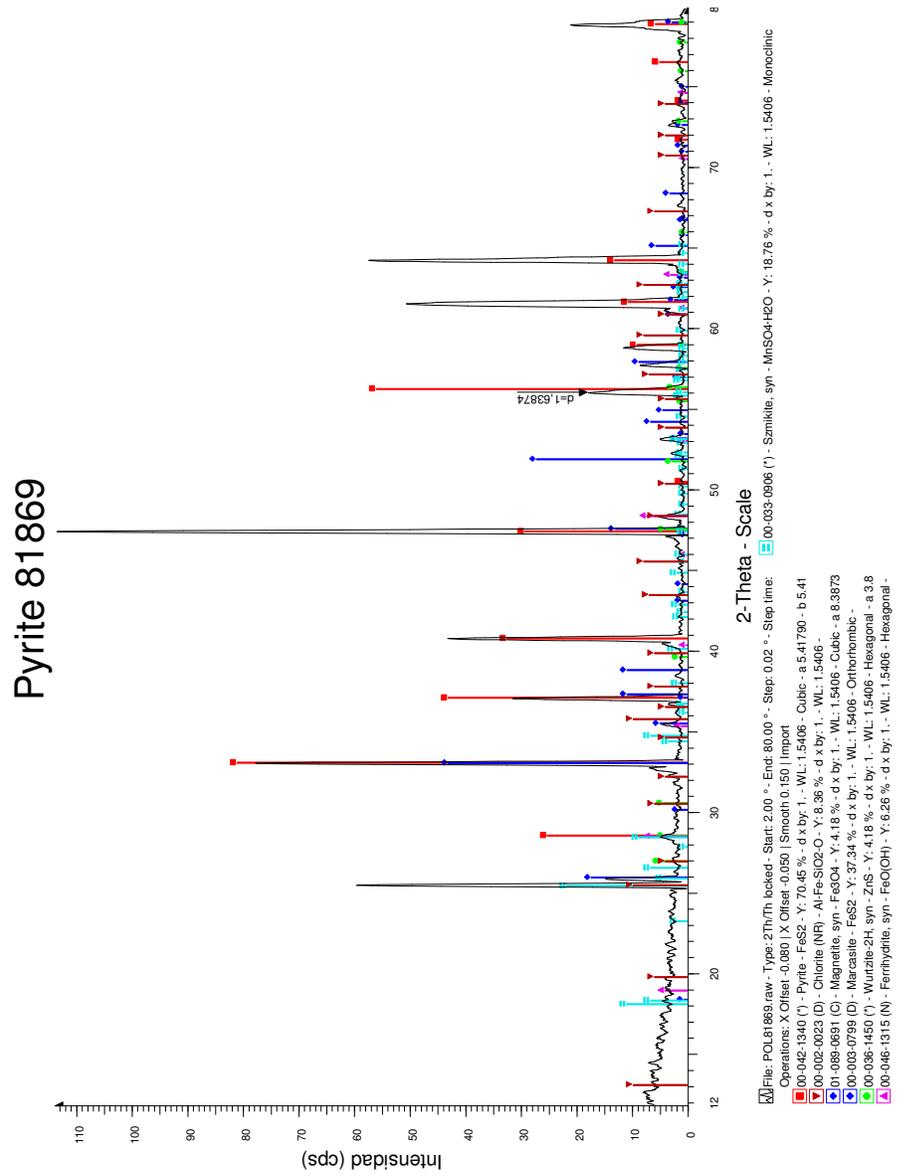


Figura 16: Análisis de difracción.

Tabla 5: composición mineralógica de la muestra utilizada.

COMPOSICION MINERALOGICA 100% BASE MINERAL					
Especies	% EN PESO	Cu	Fe	S	Zn
Calcopirita	0,02	0,01	0,01	0,01	
Covelina	0,02	0,01		0,01	
Blenda	0,25			0,08	0,169
Galena	tz				
Rutilo	0,17				
Pirita	88,88		41,42	47,46	
Ganga	10,65				
TOTAL	100,00	0,02	41,43	47,56	0,169
COMPOSICION MINERALOGICA 100% BASE ESPECIES DE CU y FE					
Especies	% EN PESO	Cu	Fe	S	
Calcopirita	0,02	0,01	0,01	0,01	
Covelina	0,02	0,01		0,01	
Pirita	99,96		46,58	53,38	
TOTAL	100,00	0,02	46,59	53,39	
COMPOSICION MINERALOGICA 100% BASE ESPECIES DE CU					
Especies	% EN PESO	Cu	Fe	S	
Calcopirita	47,35	16,38	14,39	16,57	
Covelina	52,65	30,80		17,64	
TOTAL	100,00	47,18	14,39	34,21	

Tabla 6: resumen de masas de pirita utilizadas en electrodos de trabajo.

Descripción		Masa Electrodo s/ Py [g]	Masa electrodo c/ Py [g]	Masa Py [g]
Barridos anódicos de potencial (pirita)	T=10°C, pH=1,54	16,8782	16,9165	0,0383
	T=30°C, pH=1,54	16,8771	16,9138	0,0367
	T=44°C, pH=1,54	16,8745	16,9127	0,0382
	T=30°C, pH=1,80	17,7468	17,7809	0,0341
	T=30°C, pH=1,54	17,7492	17,7808	0,0316
	T=30°C, pH=1,32	17,7468	17,7748	0,0280
Barridos catódicos de potencial (Fe ⁺³)	T=30°C, pH=1,54, [Fe+2]=0,001, [Fe+3]=0,002	17,8013	17,8283	0,0270
	T=30°C, pH=1,54, [Fe+2]=0,001, [Fe+3]=0,010	16,9025	16,9319	0,0294
	T=30°C, pH=1,54, [Fe+2]=0,001, [Fe+3]=0,019	16,9000	16,9288	0,0288
Cronoamperometía	T=30°C, pH=1,54, 600 mV vs Ag/AgCl	17,0184	17,0443	0,0259

Tabla 7: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de hierro total. Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.

Fracción molar		Fe total = 1,6 [g/L]		Fe total = 2,3 [g/L]		Fe total = 3,0 [g/L]		Tiempo [s]
Fe ⁺³	Fe ⁺²	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	
0	1	0,32905	0,33174	0,3094	0,32549	0,34431	0,34212	0
		0,32853	0,33049	0,31005	0,31863	0,34412	0,34250	30
		0,32836	0,33017	0,309	0,31758	0,34410	0,34244	60
		0,32832	0,32959	0,30985	0,31569	0,34401	0,34258	90
		0,32836	0,32924	0,30979	0,31419	0,34407	0,34254	120
0,3	0,7	0,40949	0,40781	0,40531	0,38598	0,40321	0,39895	0
		0,41014	0,40897	0,40586	0,38468	0,40325	0,39922	30
		0,41013	0,40948	0,40595	0,38137	0,40314	0,39935	60
		0,41015	0,40963	0,40586	0,37704	0,40299	0,39934	90
		0,41018	0,40968	0,40573	0,37178	0,40303	0,39926	120
0,5	0,5	0,43069	0,42958	0,42951	0,42326	0,42362	0,42000	0
		0,43119	0,43021	0,42993	0,42466	0,42450	0,41989	30
		0,43136	0,4304	0,42993	0,4252	0,42442	0,41997	60
		0,4313	0,43057	0,42987	0,42582	0,42438	0,42005	90
		0,43134	0,4306	0,4298	0,42635	0,42431	0,42016	120
0,7	0,3	0,45342	0,45233	0,45219	0,44784	0,44669	0,44177	0
		0,45395	0,45331	0,45233	0,44888	0,44694	0,44243	30
		0,45429	0,45361	0,45231	0,45801	0,44701	0,44227	60
		0,45427	0,45367	0,45233	0,45063	0,44711	0,44212	90
		0,45461	0,4537	0,45232	0,45123	0,44711	0,44198	120
1	0	0,62597	0,54961	0,62556	0,55234	0,62875	0,56579	0
		0,63503	0,56077	0,63059	0,55812	0,63685	0,56267	30
		0,63615	0,56939	0,63105	0,55976	0,63807	0,56325	60
		0,63628	0,56956	0,63116	0,56378	0,63852	0,56232	90
		0,63661	0,56989	0,63142	0,56567	0,63910	0,5627	120

Tabla 8: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de Fe^{+2} y variable de Fe^{+3} . Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.

Fe^{+3} [mol/L]	$\text{Fe}^{+2} = 0,001\text{M}$		$\text{Fe}^{+2} = 0,010\text{M}$		Tiempo [s]
	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	
0,002	0,45031	0,37432	0,39154	0,30200	0
	0,45055	0,37647	0,39163	0,30190	30
	0,45091	0,37351	0,39170	0,30237	60
	0,45092	0,37209	0,39177	0,30253	90
	0,45103	0,37307	0,39174	0,30855	120
0,011	0,49934	0,41436	0,43024	0,43024	0
	0,4999	0,41844	0,43009	0,43009	30
	0,49987	0,41671	0,43006	0,43006	60
	0,49991	0,41501	0,43009	0,43009	90
	0,49994	0,41517	0,43014	0,34029	120
0,019	0,51369	0,43290	0,44358	0,35696	0
	0,51344	0,43330	0,44469	0,36804	30
	0,51344	0,43299	0,44451	0,36530	60
	0,51343	0,43273	0,44432	0,36562	90
	0,51345	0,43253	0,44435	0,36361	120
0,108	0,53421	0,44669	0,47180	0,36933	0
	0,53409	0,44526	0,47187	0,38216	30
	0,53412	0,44179	0,47189	0,37764	60
	0,53455	0,44208	0,47195	0,38591	90
	0,53413	0,44340	0,47194	0,38330	120
0,190	0,55544	0,45742	0,49083	0,34447	0
	0,55531	0,46192	0,49043	0,34086	30
	0,55533	0,45669	0,49046	0,34563	60
	0,55533	0,45811	0,49039	0,34362	90
	0,55532	0,45631	0,49039	0,34593	120

Tabla 9: variación de los potenciales redox y mixto en función del tiempo, para concentración constante de Fe^{+3} y variable de Fe^{+2} . Potenciales referidos a electrodo de Ag/AgCl.

Fe^{+2} [mol/L]	$\text{Fe}^{+3} = 0,002\text{M}$		$\text{Fe}^{+3} = 0,020\text{M}$		Tiempo [s]
	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	Potencial redox [V]	Potencial mixto [V]	
0,001	0,45031	0,37432	0,51369	0,41436	0
	0,45055	0,37647	0,51344	0,41844	30
	0,45091	0,37351	0,51344	0,41671	60
	0,45092	0,37209	0,51343	0,41501	90
	0,45103	0,37307	0,51345	0,41517	120
0,004	0,44779	0,36210	0,49981	0,38358	0
	0,44743	0,35752	0,49951	0,38164	30
	0,44746	0,36295	0,49953	0,38262	60
	0,44737	0,36927	0,49950	0,38112	90
	0,44737	0,36870	0,49951	0,38007	120
0,010	0,39154	0,30200	0,44358	0,35696	0
	0,39163	0,30190	0,44469	0,36804	30
	0,39170	0,30237	0,44451	0,36530	60
	0,39177	0,30253	0,44432	0,36562	90
	0,39174	0,30855	0,44435	0,36361	120
0,074	0,36136	0,28470	0,41375	0,25784	0
	0,36103	0,28487	0,41398	0,26458	30
	0,36102	0,28835	0,41385	0,27115	60
	0,36099	0,28616	0,41378	0,28822	90
	0,36097	0,28450	0,41378	0,32299	120
0,169	0,33270	0,26448	0,38612	0,27603	0
	0,33272	0,26389	0,38627	0,27035	30
	0,33278	0,26541	0,38627	0,27504	60
	0,33283	0,26409	0,38627	0,27527	90
	0,33287	0,26386	0,38631	0,27654	120

9.3 Cálculos

9.3.1 Determinación de constantes de velocidad

Las constantes de velocidad pueden determinarse a partir de los datos de las curvas de las figuras 9 y 12. El tratamiento de los datos de corriente en dichas figuras están en unidades de A/g, siendo necesario convertirlos a unidades de A/cm². Para eso se toma en cuenta la cantidad de masa de pirita utilizada en cada medición y en base al tamaño de las partículas se puede determinar el la superficie disponible.

Entonces, el tamaño promedio de las partículas entre mallas 100 y 170 es:

$$d = \sqrt{0,147mm \cdot 0,088mm} = 0,011cm$$

Tomando como partículas esféricas a las partículas de pirita, y sabiendo que la superficie de cobre donde se posicionó el mineral para fabricar el electrodo es de 1 cm², se puede determinar la cantidad de partículas que están adheridas:

$$n = \frac{1cm^2}{\pi \cdot \left(\frac{0,011}{2}\right)^2 cm^2} = 9843$$

Conociendo este valor, se puede determinar el área superficial de la partícula:

$$s = 9843 \cdot 4\pi \left(\frac{0,011}{2}\right)^2 cm^2 = 4cm^2$$

Con lo cual se puede determinar la relación entre masa y superficie para cada una de las curvas. Por ejemplo, para la curva de pH 1,80:

$$\frac{0,0341g}{4cm^2} = 8,53 \cdot 10^{-3} \frac{g}{cm^2}$$

La constante de velocidad se puede obtener a partir del tratamiento de los datos de corriente-potencial en logaritmo en base 10 para los valores de corriente, encontrando el punto de

intersección de la parte lineal de la curva con el eje y (de A/g). Este punto de intersección corresponde a $k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21}$ o $k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}$ según corresponda.

La constante k de cada caso es el término que encierra las unidades de A/g, y se puede convertir por A/cm^2 al multiplicar por la razón masa/superficie de cada curva. Los resultados de los procedimientos anteriores se resumen en la Tabla 10 para las curvas anódicas y la Tabla 11 para las curvas catódicas.

Tabla 10: Determinación de constante de velocidad para la corriente de disolución anódica (Figura 12).

Masa [g]	Relación masa/superficie [g/cm ²]	k_{FeS_2} para gráficos de corriente en A/g	k_{FeS_2} para corriente en A/cm ²	Log(k_{FeS_2})	k_{FeS_2} promedio
0,0341	0,008525	1,57E-05	1,34E-07	-6,87	10 ^{-6,37}
0,0316	0,0079	5,27E-05	4,16E-07	-6,38	
0,0280	0,007	2,05E-04	1,44E-06	-5,84	

Tabla 11: Determinación de constante de velocidad para la corriente de reducción de férrico y oxidación de ferroso (Figura 9, potenciales sobre los 300mV vs Ag/AgCl).

Masa [g]	Relación masa/superficie [g/cm ²]	$k_{Fe^{+3}}$ para gráficos de corriente en A/g	$k_{Fe^{+3}}$ para corriente en A/cm ²	Log($k_{Fe^{+3}}$)	$k_{Fe^{+3}}$ promedio
0,0270	0,00675	93,08	0,628	-0,20	10 ^{-0,17}
0,0294	0,00735	100,00	0,735	-0,13	
0,0288	0,00720	196,50	1,415	0,15	

Para enunciar el valor de las constantes de mejor manera, se les calcula su logaritmo en base 10, de manera de encontrar una expresión del tipo $k = 10^\beta$. Calculando el promedio de los exponentes, se puede establecer el valor de la constante de cada caso, evidenciado en la última columna de las tablas anteriores.

Para el caso de la Tabla 10, se puede observar que la diferencia entre los dos primeros exponentes es de 0,49 mientras que entre el segundo y el tercer exponente es de 0,54, bastante cercanos por lo que se puede determinar su promedio. Sin embargo, al comparar los valores de la

Tabla 11 se puede observar que la diferencia entre los dos primeros es de 0,07 mientras que para el segundo y el tercer exponente es de 0,28, por lo cual el salto hacia la tercera curva es muy alto y se considera solo el promedio entre los exponentes del primer y segundo caso.

Para el caso de la constante $k_{Fe^{+2}}$ se utilizaron los valores de las curvas de la Figura 12 para reemplazar en la expresión (5.4) los valores correspondientes para despejar $k_{Fe^{+2}}$, teniendo en cuenta los valores de concentración de Fe^{+3} utilizados para obtener la Figura 9. De este modo, se calculó el promedio de las constantes de cada caso, resultando $10^{-2,56}$ para $[Fe^{+3}]=0,002M$, $10^{-2,56}$ para $[Fe^{+3}]=0,010M$, $10^{-2,55}$ para $[Fe^{+3}]=0,019M$. De este modo, la constante promedio tiene el valor de $10^{-2,56} [A L^{1,10} mol^{-1,10} cm^{-2}]$.

9.3.2 Determinación de la expresión de potencial mixto

Aplicar la condición de corriente neta igual cero, significa igualar las ecuaciones (5.1) y (5.2), con lo que se obtiene:

$$k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} e^{\frac{(1-0,5)FE_m}{RT}} = -k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10} e^{\frac{(1-0,5)FE_m}{RT}} + k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10} e^{\frac{(-0,5)FE_m}{RT}}$$

$$(k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}) e^{\frac{(1-0,5)FE_m}{RT}} = k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10} e^{\frac{(-0,5)FE_m}{RT}}$$

Aplicando logaritmo natural a la ecuación anterior, se obtiene

$$\frac{0,5FE_m}{RT} + \ln(k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}) = -\frac{0,5FE_m}{RT} + \ln(k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10})$$

$$\frac{2 \cdot 0,5FE_m}{RT} = \ln(k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}) - \ln(k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10})$$

$$\frac{FE_m}{RT} = \ln\left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}}\right)$$

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right) [V]$$

9.3.3 Determinación de la corriente de disolución anódica de pirita y velocidad de lixiviación

Insertando la expresión para el potencial mixto en la expresión de la corriente de disolución anódica de pirita (5.1), se obtiene la corriente de corrosión como función de las concentraciones de protones, ion férrico e ion ferroso:

$$i_{FeS_2} = k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \cdot e^{0,5 \ln \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)}$$

Y se puede obtener la corriente en unidades de A/cm²

$$i_{FeS_2} = k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} \cdot \left(\frac{k_{Fe^{+3}} [Fe^{+3}]^{1,10}}{k_{FeS_2} [H^+]^{-0,21} + k_{Fe^{+2}} [Fe^{+2}]^{1,10}} \right)^{0,5}$$