



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA.

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA

**“LIXIVIACIÓN REDUCTIVA ELECTRO-ASISTIDA
DE CALCOPIRITA”**

TESIS

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.**

POR: JUAN CARLOS FUENTES ACEITUNO.

ASESORA: DRA. GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Mayo 2007

AGRADECIMIENTOS

Con Todo mi respeto y gratitud, a la casa de estudios que tanto me ha dado, La Universidad Autónoma Metropolitana. También quiero agradecer muy profundamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el financiamiento otorgado para realizar mis estudios de posgrado en esta Universidad, les estaré eternamente agradecido porque sin ello no hubiera sido posible cumplir con uno de mis objetivos académicos.

Un agradecimiento muy sincero y especial, a mi asesora la Dra. Gretchen Lapidus, por su apoyo incondicional, consejos, motivación y guía en este camino maravilloso y emocionante de la ciencia, específicamente en la ingeniería química. Gracias por permitirme trabajar contigo y aprender un sin fin de cosas.

Muy sinceramente al jurado revisor:

- Dr. Ignacio González.
- Dra. Isabel Lázaro.
- Dr. Ricardo Lobo.

Les agradezco sus valiosas aportaciones que ayudaron a enriquecer mi trabajo de investigación, además del crecimiento profesional y personal que me dejaron.

Quiero agradecer de todo corazón a todas las personas, es decir amigos, que brindaron toda su ayuda incondicional en el presente trabajo de investigación:

- Rosa María Luna.
- Alejandro Alonso (El buen Alex).
- A todos los integrantes del grupo de investigación en Ingeniería Electroquímica del edificio R y W.

DEDICATORIA

A mi madre y padre (mamá Viole la mejor mamita del mundo y papá Orlando el mejor Inge de todos): por todos los valores morales que me han enseñado y por inculcarme a desempeñar mi trabajo de manera disciplinada, respetuosa y honesta, los amo.

A mi niña hermosa Rosy: por estar siempre conmigo ante cualquier adversidad, por todos tus consejos y por permitirme amarte, te amo.

A mi hermano Orlando Jr.: por dejarme convivir y aprender contigo todos los aspectos de la vida desde nuestra infancia, te quiero mucho hermano.

A mi maestra querida (mamá Gre): por dejarme estar aprendiendo mucho de ti y hacerme sentir como un hijo más, te quiero mucho Gre.

ÍNDICE

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	2
2.1. Procesos oxidativos.	3
2.2. Procesos reductivos.	3
3. Propuesta del sistema de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita.	8
4. Hipótesis.	10
5. Objetivo.	10
5.1. Objetivos particulares.	11
6. Experimental.	11
6.1. Materiales.	11
6.2. Metodología para los experimentos de macroelectrólisis..	13
6.3. Metodología para la caracterización del concentrado y los productos de la reacción.	14
6.4. Metodología para estudiar cualitativamente (microelectrólisis) la reacción de oxidación del ión Fe^{2+} en diferentes materiales anódicos.	16
6.5. Metodología para estudiar cualitativamente (microelectrólisis) la formación del hidrógeno naciente sobre el cátodo de aluminio.	18
7. Resultados y Discusión.	20
7.1. Caracterización de los productos de reacción en el mineral.	20
7.2. Electrolixiviaciones empleando como material anódico titanio recubierto de óxido de rutenio (DSA).	30
7.2.1. Efecto del tamaño de partícula.	31
7.2.2. Efecto del porcentaje de sólidos.	32
7.2.3. Efecto del ión ferroso.	34

7.2.3.1. Efecto del ión ferroso, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno	35
7.2.4. Efecto de la intensidad de corriente.	38
7.2.5. Efecto del área del ánodo.	39
7.2.6. Efecto de la concentración de H₂SO₄	40
7.2.6.1. Efecto de la concentración de H₂SO₄, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno.	41
7.2.7. Efecto de la temperatura.	44
7.2.7.1. Efecto de la temperatura, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno.	45
7.2.8 Modelo de núcleo decreciente.	47
8. Conclusiones.	52
9. Bibliografía.	54
ANEXO I. Generalidades.	56
AI.1. El cobre y sus aplicaciones.	56
AI.2. Mineralogía del cobre.	57
ANEXO II. Electrolixiviaciones empleando diversos materiales anódicos.	58
ANEXO III. Cálculo de la energía de activación aparente.	69

1. INTRODUCCIÓN.

El cobre, que es uno de los metales más utilizados por el hombre desde hace muchos años; ha tenido aplicaciones comunes en la construcción de herramientas, utensilios, tuberías, cables y monedas. Recientemente su aplicación más importante se encuentra en la industria de la electrónica, en la fabricación de circuitos integrados, donde se está reemplazando el uso de la plata y el aluminio por el cobre.

El cobre se extrae de varios minerales. La calcopirita (CuFeS_2), junto con la bornita (Cu_5FeS_4), covelita (CuS) y calcocita (Cu_2S) pertenecen a las fases minerales de sulfuro de cobre más importantes económicamente. Sin embargo, aproximadamente el 70% de la reserva mundial de cobre se encuentra presente como calcopirita (CuFeS_2), un mineral que actualmente se procesa mediante la fundición en altos hornos (pirometalurgia). Debido a que los procesos a elevadas temperatura son intensivos en energía e infraestructura, desde hace muchos años se investigan formas de extraer el cobre empleando medios hidrometalúrgicos (disolución en medios acuosos), utilizando ácidos. En la actualidad, del 15 al 20% de la producción mundial de cobre se lleva a cabo por tratamientos hidrometalúrgicos que comprenden etapas de lixiviación, reconcentración y electrodeposición. Básicamente existen dos tipos de procesos: los oxidativos y los reductivos. Los procesos oxidativos han sido empleados para extraer el cobre de los concentrados de calcopirita. Sin embargo, la calcopirita solamente se disuelve a condiciones extremas^[1], en medios muy oxidantes a temperaturas altas, con la consecuente elevación de los costos de operación y producción de desechos tóxicos. Adicionalmente, se presenta el problema de la pasivación, debido a los sulfuros intermedios producidos por la oxidación de calcopirita, provocando que la reacción se detenga^[2].

Debido a que los sulfuros de cobre poseen propiedades semiconductoras, la conversión de calcopirita a otras fases puede llevarse a cabo por varios medios tales como la lixiviación reductiva (empleando agentes reductores) o por la reducción electrolítica directa^[3]. Los procesos reductivos transforman la calcopirita, a un sulfuro de cobre de fácil extracción como la calcocita, sin necesidad de emplear grandes cantidades de energía. Además, en estos procesos no se presenta la pasivación. Normalmente se emplean como agentes reductores a los metales, como hierro, plomo o zinc en medios ácidos. Sin embargo, no se han podido resolver los problemas del alto consumo de reactivos y la producción del gas tóxico, ácido sulfhídrico. Si se abatieran estas desventajas los procesos reductivos pudieran ser

una alternativa a los procesos oxidativos.

Recientemente se ha encontrado, que el hidrógeno monatómico ó naciente, producido en la superficie de algunos metales como el hierro y el aluminio cuando se oxidan, tiene la habilidad de reducir la calcopirita a calcocita^[4]. Al respecto, se ha visto la posibilidad de producir este hidrógeno naciente electrolíticamente (electrolixiviación), para evitar tanto el consumo excesivo de metales u otros agentes reductores como la producción de desechos tóxicos. Por eso, es posible que este método pudiera resultar una excelente alternativa para la industria del cobre. No obstante lo anterior, el proceso de electrolixiviación reductiva de calcopirita ha sido escasamente investigado y no se conocen las condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de reducción de la calcopirita, así como la cinética de las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo de la celda electrolítica

En el presente trabajo, se estudia la cinética de reducción de calcopirita mediante la reducción electrolítica directa, en soluciones de ácido sulfúrico empleando aluminio como cátodo y distintos materiales anódicos. Para lo anterior se emplearon varias técnicas electroquímicas con la finalidad de determinar las características de las reacciones involucradas.

2. ANTECEDENTES.

Métodos hidrometalúrgicos de extracción de cobre a partir de calcopirita.

Existen dos tipos de procesos hidrometalúrgicos para extraer el cobre de la calcopirita, los procesos oxidativos y los reductivos. En los primeros, se oxida la calcopirita (CuFeS_2) a cobre y hierro iónicos (Cu^+ ó Cu^{2+} y Fe^{2+} ó Fe^{3+}) y el sulfuro a uno de sus formas oxidadas (S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , etc.), mediante un agente oxidante, mientras en los segundos la calcopirita es reducida a alguna especie de cobre como la calcocita (Cu_2S). Esta última fase puede ser tratada fácilmente por algún método convencional de extracción de cobre como la cianuración ó medios ácidos. De esta manera se logra evitar la pasivación, que es un fenómeno común en los procesos oxidativos.

A continuación se muestran algunas características de los procesos oxidativos y reductivos para la extracción de cobre a partir de calcopirita que han sido investigados hasta el momento.

2.1. Procesos oxidativos.

Los procesos oxidativos consisten en emplear un agente para oxidar la calcopirita hasta cobre en forma iónica^[1], como se muestra en la siguiente reacción:



Para llevar a cabo la disolución de la calcopirita a Cu^{2+} , es necesario emplear un agente oxidante para oxidar los iones sulfuro hasta sulfato, normalmente en condiciones extremas de elevadas presión y temperatura, para que la reacción ocurra.

En condiciones más moderadas de temperatura y presión, el azufre y los sulfuros metálicos producidos por la calcopirita vuelven inactiva su superficie, al sellar los poros del mineral. Por lo tanto se detiene la reacción de oxidación^[5], lo cual constituye una de las principales limitaciones de los procesos oxidativos (pasivación). Para eliminar esta desventaja se ha probado sin éxito diferentes agentes oxidantes como ion férrico, peróxido de hidrogeno y oxígeno a elevada presión^[1, 6, 7, 8, 9]. Como alternativa se ha empleado microorganismos, como *Acidithiobacillus ferroxidans*, para disminuir la pasivación superficial, sin embargo, hasta el momento los procesos biológicos por su lentitud sólo resultan exitosos para minerales de baja ley de calcopirita, para su implementación en pila^[5].

2.2. Procesos reductivos.

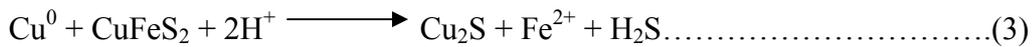
Una manera alternativa de recuperar el cobre es mediante la reducción de la calcopirita. Al emplear un agente reductor, se reduce el Fe(III) a Fe(II) que se disuelve, dejando un sulfuro de cobre de fácil extracción, como la calcocita^[2]. Después, los iones sulfuro y cuproso puede ser oxidados con mayor facilidad y el cobre es liberado como ion cúprico en solución, sin necesidad de emplear elevadas cantidades de energía.

La reacción típica que ocurre en los procesos reductivos de calcopirita es la siguiente:



Como se puede apreciar, para llevar a cabo la reacción, es necesario utilizar un agente reductor en medio ácido. Se ha reportado la utilización de los siguientes reductores^[2,4,10,11,12,13]: H₂, SO₂, Cu, Fe, Pb y Al metálicos. Es importante notar también, que en estos procesos a diferencia de los oxidativos, se pasiva menos la superficie del mineral, debido a la ausencia de iones sulfuro libres en la solución.

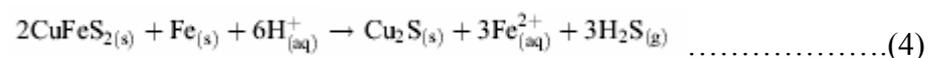
El cobre metálico es uno de los agentes reductores que han sido empleados para reducir la calcopirita, en soluciones de ácido sulfúrico o clorhídrico^[10,12,14]. Según Shirts et al.^[3], la reacción global que ocurre es la siguiente:



Shirts et al. encontraron que la concentración óptima de ácido fue 3.2N empleando ácido sulfúrico o clorhídrico, y los porcentajes de extracción de Fe²⁺ fue similar en cada uno de los sistemas^[14]. A pesar de la estequiometría, la relación molar óptima de Cu⁰:CuFeS₂ fue de 1.5:1 hasta 2:1. Las mejores extracciones de Fe²⁺ se obtuvieron en los sistemas sin agitación. De acuerdo con los autores, lo anterior se debe a que sin agitación se incrementa el contacto entre las especies Cu⁰-CuFeS₂; esto se puede atribuir a que el mecanismo de la reacción se lleva a cabo por medio del contacto galvánico. El intervalo de temperatura óptima fue desde 65° hasta 90°C. Otros autores encontraron mayores conversiones a más altas temperaturas^[10,12].

Con base en el análisis anterior se aprecian algunas de las ventajas y desventajas al emplear este método de reducción. La principal ventaja es que la reacción no genera hidrógeno como en el caso de otros agentes reductores^[14]. Sin embargo, para obtener una conversión considerable de calcopirita, se necesita al menos el doble de cobre en exceso en relación con la estequiometría de la reacción. Además, la temperatura representa un consumo energético elevado y se generan desechos tóxicos como el ácido sulfhídrico.

Se ha estudiado más recientemente la lixiviación reductiva de calcopirita empleando hierro metálico, en soluciones ácidas de ácido sulfúrico o clorhídrico. De acuerdo con los estudios de Dreisinger y Abed las reacciones que ocurren son las siguientes^[2]:

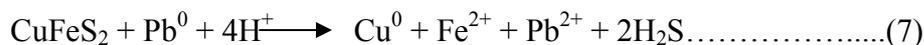
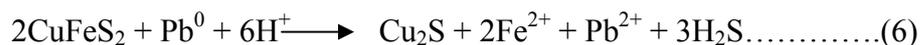


Como se puede apreciar, cuando se emplea como agente reductor al hierro, se tiene como reacción competitiva, la generación de hidrógeno.

Shirts et al. reportaron que las extracciones de hierro a partir de la calcopirita fueron mayores en el sistema con ácido clorhídrico que en el de ácido sulfúrico. La condición óptima para extraer el 92% del hierro de la calcopirita, fue empleando soluciones 3.2N de HCl por una hora. La relación molar óptima de Fe⁰: CuFeS₂ fue de 2:1 a 95°C y de 4:1 a 65°C. Es interesante notar que el producto formado a condiciones de relación molar de Fe⁰: CuFeS₂ menores a 2:1 es el sulfuro de cobre, pero si se emplean las relaciones molares mayores, el producto formado es cobre. El consumo de hierro metálico por la reacción de producción de hidrógeno, es aproximadamente la mitad del hierro suministrado a la reacción, por lo que para obtener conversiones del 92% se necesita introducir el doble de hierro de la cantidad teórica.

Este método tiene varias ventajas, entre las cuales se encuentran el bajo costo del hierro y la gran disponibilidad de éste^[2] y que no se presenta pasivación. Sin embargo, las desventajas son varias. Debido a las altas cantidades de hierro y ácido que se requieren, este proceso es muy costoso. Además, la elevada temperatura y la generación de desechos tóxicos como el ácido sulfhídrico resultan problemáticos.

Otro metal empleado para reducir la calcopirita es el plomo, cuyas reacciones son^[14]:



Shirts estudió cómo afectaban a la reducción de la calcopirita las siguientes variables: la cantidad de plomo metálico, concentración de ácido, el tiempo de reacción y la temperatura.

Las extracciones de hierro calcopirítico fueron mayores en el sistema de ácido clorhídrico que en el de ácido sulfúrico, debido a que el sulfato de plomo cubre la superficie del mineral e inhibe la reacción de reducción^[14]. La condición óptima para obtener el 97% de extracción de hierro, fue empleando una solución 3.2N de HCl a 95°C durante 6 horas. La relación molar óptima de Pb⁰: CuFeS₂ fue de 1:1 a 95°C durante 6 horas, y de 1.4:1 a 95°C en 3 horas.

Este método de reducción tiene varias ventajas, entre las que destacan dos, que no se genera hidrógeno y no se pasiva el mineral cuando se emplea como medio electrolítico al ácido clorhídrico. También se observa que la relación molar de Pb^0 : $CuFeS_2$ es equimolar, lo que representa una disminución considerable en masa del agente reductor, a diferencia de los otros metales discutidos.^[14] Sin embargo este método presenta algunas desventajas, como la toxicidad del plomo para el ser humano y el medio ambiente. Las altas temperaturas que se emplean representan un incremento al costo energético.

En todos los métodos anteriores se produce el gas tóxico H_2S ; además, no se han podido resolver los problemas del alto consumo de reactivos y las bajas conversiones de calcopirita a calcocita a temperaturas moderadas^[2]. Un método alternativo para transformar la calcopirita, es la electrolixiviación, que consiste en reducir la calcopirita a calcocita u otro sulfuro de cobre de fácil extracción, aplicando una corriente eléctrica a la solución ácida. Sin embargo, se conoce poco sobre los mecanismos de reacción, lo que impide una mejor comprensión de los fenómenos involucrados.

La lixiviación reductiva de calcopirita es por medio de un mecanismo electroquímico. Uno de los trabajos más destacados es el de Biegler^[15], quienes propusieron reducir electrolíticamente electrodos de calcopirita en medio ácido como se muestra en la Figura 1.

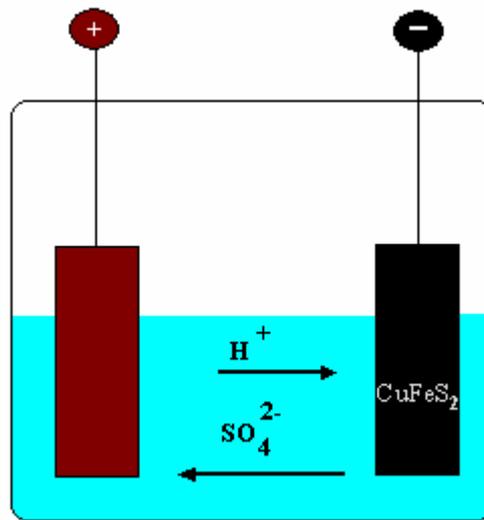
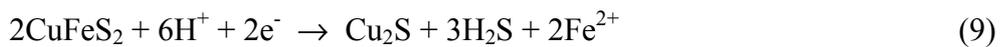
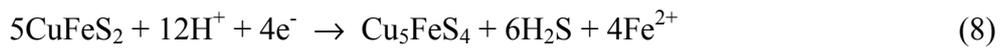


Figura 1. Reducción catódica de la calcopirita.

Biegler propuso reducir el electrodo de calcopirita en una solución de H_2SO_4 2M a 25°C . Estos autores propusieron que a estas corrientes también se reduce el medio ácido a hidrógeno gas, lo cual constituye una reacción parásita. Los autores mencionan que se obtienen diferentes especies de cobre con distintas intensidades de corriente.^[15]

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



Cada una de las reacciones se lleva a cabo a distintos potenciales; a potenciales menos negativos, las reacciones cuantitativas son la (8) y (9), la calcopirita se reduce a bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S), pero a potenciales más negativos el producto mayoritario es cobre (Cu^0)^[15].

Este método muestra varias ventajas comparado con los agentes reductores mencionados anteriormente: la facilidad de controlar los productos de la reacción de reducción, el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y no se necesitan más reactivos que el ácido. Sin embargo, las desventajas limitan la

aplicabilidad del método: la generación del gas tóxico H_2S , y sobretodo, el uso de electrodos de calcopirita resultaría más complejo al tener que construirlos a partir del mineral.

3. PROPUESTA DEL SISTEMA DE LIXIVIACIÓN REDUCTIVA ELECTRO-ASISTIDA DE CALCOPIRITA.

Después de haber analizado los sistemas reductivos de la sección anterior, se puede concluir que el método electroquímico ofrece varias ventajas con respecto al uso eficiente de los reactivos. Sin embargo, en los trabajos de Biegler et al^[15, 16], no se ha resuelto el problema de la producción de H_2S .

En la presente investigación se propone emplear una celda electrolítica, pero a diferencia de Biegler, se emplea un cátodo de aluminio, que genera, como un reactivo transitorio, al hidrógeno monoatómico ó naciente^[17]. El hidrógeno naciente, $H\bullet$, es un poderoso reductor que se genera cuando un metal se oxida por la acción de un ácido ó cuando se lleva a cabo una electrólisis de soluciones ácidas sobre electrodos de ciertos metales. Inclusive, existe evidencia que el hidrógeno naciente, formado sobre la superficie del aluminio, actúa como el reductor efectivo de la calcopirita^[4]. Con respecto a los gases tóxicos, se trabaja en una celda electrolítica sin separación de los compartimientos catódico y anódico, lo cual permite que el H_2S se oxide a azufre en el ánodo.

La electroreducción se lleva a cabo en medio ácido de 1 M H_2SO_4 a temperatura ambiente. Se pasa corriente al sistema para llevar a cabo la reducción, tal y como se muestra en el esquema experimental (Figura 2). Se añade el mineral a la solución y se agita vigorosamente para maximizar el contacto mineral-electrodo.

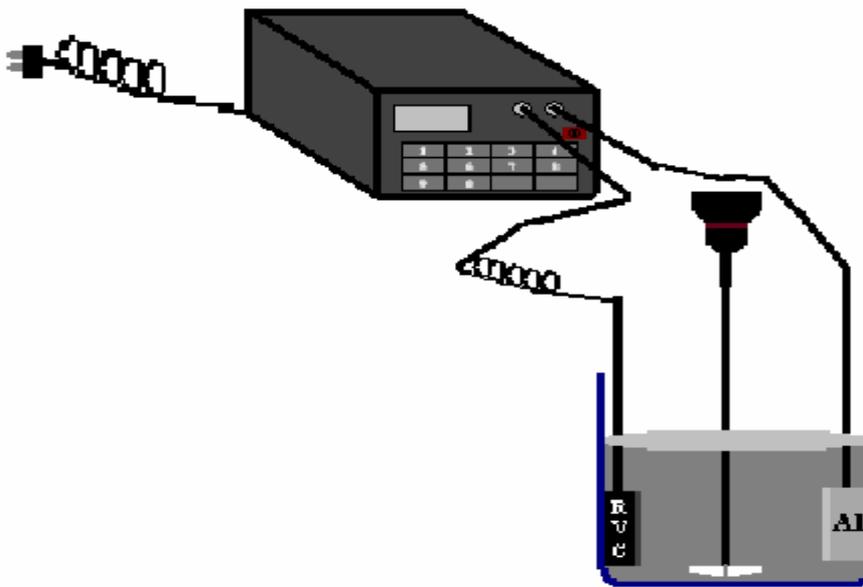


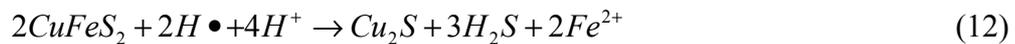
Figura 2. Esquema de electroreducción de calcopirita.

Las reacciones principales que ocurren en el sistema son las siguientes:

Reacción catódica – formación de hidrógeno monoatómico ó naciente como agente reductor principal para la calcopirita. La reacción es reversible y puede representarse como una adsorción del hidrógeno monoatómico sobre la superficie del metal ($M-H_{ads}$)



Reacción en solución ó sobre la superficie del electrodo.



Reacciones anódicas – la oxidación del ión sulfuro, liberando de nuevo al ácido, y la oxidación del ión ferroso.



Sin embargo, una de las reacciones parásitas que disminuye la eficiencia del proceso es la reacción de recombinación del hidrógeno monoatómico vía química (ecuación 15) ó electroquímica (ecuación 16).



La reacción (14) puede también considerarse indeseada porque incrementa las cantidades de ion férrico en solución; elevadas concentraciones de férrico puede consumir el hidrógeno naciente para la reacción inversa.

Para maximizar la conversión de calcopirita a calcocita ó cobre es necesario encontrar condiciones de solución que disminuyan las velocidades relativas de las reacciones secundarias (14), (15) y (16).

4. HIPÓTESIS.

Al llevar a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita ($CuFeS_2$) con aluminio como cátodo, ésta se reducirá hasta la fase de calcocita (Cu_2S), por la acción del hidrógeno naciente que se forma en la superficie del aluminio. Lo anterior facilita la disolución del hierro contenido en la calcopirita y una parte del ion sulfuro, para dar paso a la reacción de oxidación de éste último en el lado anódico. Existen condiciones de la solución (temperatura, potencial y pH) que favorecen las reacciones de reducción en el cátodo y de la calcopirita y materiales del ánodo que minimizarán la cinética de la reacción parásita de la oxidación de ión ferroso a férrico.

5. OBJETIVO.

El propósito del presente proyecto es determinar los parámetros de solución que afectan a la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, con la finalidad de entender la cinética de su transformación a calcocita.

5.1. OBJETIVOS PARTICULARES.

Para cumplir con el objetivo general, se han identificado los siguientes objetivos particulares:

1. Caracterizar la transformación de calcopirita y la evolución de los principales productos sólidos de la reducción, utilizando electrodos de pasta de carbón.
2. Evaluar el efecto sobre la cinética de reducción de la calcopirita de las siguientes variables del sistema: el tamaño de partícula del mineral, la acidez, la temperatura, el porcentaje de sólidos y la intensidad de corriente.
3. Determinar, mediante microelectrólisis, los rangos de potencial en que ocurre la reacción de oxidación del ión ferroso a férrico sobre diferentes materiales y seleccionar el que promueve en menor grado dicha reacción.
4. Explorar el intervalo de potencial en el que se forma el hidrógeno nascente sobre el aluminio, mediante microelectrólisis, a diferentes condiciones de temperatura y acidez de la solución.

6. EXPERIMENTAL

6.1. Materiales.

El mineral empleado para realizar todos los experimentos del estudio cinético, fue un concentrado de sulfuro de cobre de la mina Sabinas en Zacatecas, México, propiedad del Grupo Servicios Industriales Peñoles, S.A. de C.V., con la siguiente composición mineralógica: 60-62% calcopirita, 12-14% pirita, 10% esfalerita y 6% galena. La ley de cobre y hierro del mineral se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1. Ley de cobre y hierro del concentrado de calcopirita.

Elemento	%
Cobre	20.7
Hierro	18.6

El mineral fue tamizado en húmedo empleando agua desionizada a temperatura ambiente, para obtener el tamaño de fracción deseado de (-100+150 malla), (-150+300 malla) y (-300+400 malla). Posteriormente se dejaron secar al aire y se almacenaron.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) empleado en todos los experimentos fue grado reactivo marca J.T. Baker (99.2% pureza). El $FeSO_4$ utilizado fue grado analítico. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

Se emplearon los siguientes electrodos:

Macroelectrólisis. Una placa de aluminio reticulado de alta pureza (Energy Research and Generation, Inc., 10ppi) como cátodo y como ánodos carbón vitreo reticulado (RVC, proporcionado por Energy Research and Generation, Inc), una barra de grafito (Alfa Aesar, 99.995%) y una placa de titanio recubierto de óxido de rutenio (DSA®), éste último con área geométrica de 8 cm^2 proporcionado por ElTech.

Microelectrólisis. Como electrodos de trabajo se emplearon: un disco de aluminio (0.196cm^2), un disco de carbón vitreo (0.196cm^2), un electrodo de grafito (Alfa Aesar 99.99%, 0.196cm^2) y un electrodo de óxido de rutenio (0.196cm^2). Una barra de grafito (Alfa Aesar 99.999%) como contraelectrodo y un electrodo de referencia de sulfatos $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ (saturado) o por sus siglas en inglés SSE.

Para la preparación de la pasta de carbón se empleó polvo de grafito (Alfa Aesar 99.99%, $2-15\mu$), así como aceite de silicón (Sigma, $\rho = 0.96\text{g/ml}$) como aglomerante. Adicionalmente se utilizó como contenedor de la pasta de carbón una jeringa de polietileno (0.7cm de largo y 0.2cm de diámetro interno), así como un alambre de platino unido a uno de cobre con soldadura de plata como contacto eléctrico.

6.2. Metodología para los experimentos de macroelectrólisis.

Como una primera etapa para obtener el mecanismo de electroreducción de calcopirita, se llevó a cabo un estudio de las variables que afectan directamente a la cinética de reducción. Se decidió emplear además del ánodo de RVC, grafito por la semejanza en la estructura química con el RVC, y un DSA® de titanio recubierto de óxido de rutenio porque se ha visto en la industria, específicamente en la del cloro, que este material es un excelente electrocatalizador para llevar a cabo solamente la reacción de oxidación del agua.

En esta sección se describe a detalle la metodología empleada para llevar a cabo los experimentos cinéticos de electroreducción de calcopirita en medio ácido a nivel macroelectrólisis. Cabe señalar que todos los experimentos fueron realizados en una celda electrolítica tipo batch. Esta celda electrolítica comprende los siguientes accesorios: un vaso de precipitados de 1 litro, un agitador mecánico marca Caframo con flecha de teflón, una fuente de poder marca BK Precision. Se emplearon una placa de aluminio reticulado como cátodo y una placa de RVC, una barra de grafito ó una placa de DSA® como ánodo.

Con la finalidad de determinar la cinética de reducción de la calcopirita, se realizaron electrolixiviaciones variando los siguientes parámetros: el material anódico, tamaño de partícula, porcentaje de sólidos, área de ánodo, la intensidad de corriente, adición de sulfato ferroso, concentración de ácido sulfúrico y temperatura de la solución.

De manera general el procedimiento consistió en seleccionar un tamaño de partícula del concentrado de calcopirita entre mallas (-100+150, -150+300 y -300+400) para después cargar distintas cantidades de masa (2.5 g, 12.5 g ó 25 g) en la celda electrolítica. Se adicionaron 250 ml de una solución de ácido sulfúrico (0.5M, 1M ó 2M). Se suspendió el concentrado de calcopirita por medio de agitación mecánica a una velocidad de 400rpm para formar una pulpa (lodo) homogénea, a una temperatura de (5°C, 25°C ó 40°C). Después se aplicó, por medio de la fuente de poder, una intensidad de corriente (0.4A, 0.7A ó 1A), para dar inicio a la reacción de reducción de la calcopirita. Durante el período de experimentación se retiraron varias muestras de la solución y se analizó la cantidad de hierro (ecuación 12) en un espectrofotómetro de absorción atómica (Varian, modelo SpectraAA220fs).

Una vez concluida la reacción, se filtró y lavó con agua desionizada el residuo del mineral y se dejó secar. Posteriormente, se le hizo una digestión en agua regia y se analizó el hierro y el cobre para realizar los balances metalúrgicos.

6.3. Metodología para la caracterización del concentrado y los productos de la reacción.

Para caracterizar las fases de cobre en el sólido durante el proceso de electrolixiviación, se elaboraron electrodos de pasta de carbón con muestras del concentrado seco a tiempos pre-establecidos de electrolixiviación.

La preparación del electrodo de trabajo de pasta de carbón consistió en mezclar en un mortero de ágata, 0.4 g de polvo de grafito con 0.1 g del mineral de la electrolixiviación, incorporando gotas de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea.^[18] Una vez lista la pasta, se introdujo ésta en una jeringa de polietileno (1 ml) y se compactó haciendo presión con el émbolo de la jeringa. Para lograr contacto eléctrico con el potenciostato, se sumergió un alambre de platino en la pasta; este alambre se unió con uno de cobre, utilizando soldadura de plata.

A continuación se detalla la metodología empleada para llevar a cabo la caracterización de los electrodos de pasta de carbón con la especie electroactiva (CPE-M). Para ello se empleó una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 3) que consta de: un electrodo de referencia de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado), un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo (CPE-M).

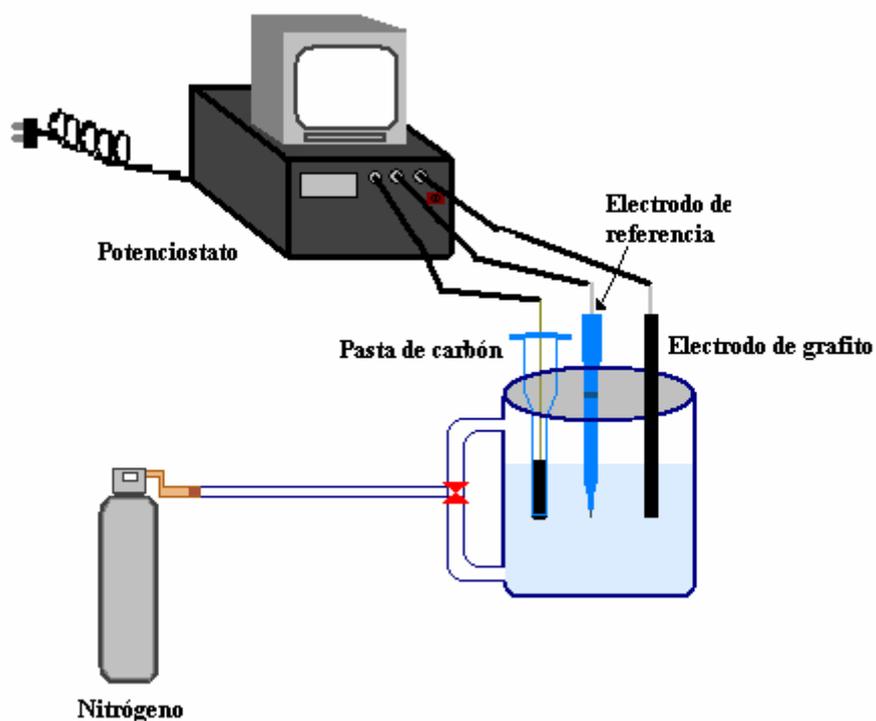


Figura 3. Esquema de la celda de tres electrodos para caracterizar las fases electroactivas en los electrodos de pasta de carbón (CPE-M).

En esta celda se vertieron 50 ml de una solución 1.7 M H_2SO_4 (electrolito) a temperatura ambiente; enseguida se colocaron el electrodo de referencia así como el contraelectrodo de grafito, y se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos para desplazar todo el O_2 y CO_2 disueltos en la solución. Después de este tiempo se rotó la válvula de suministro de nitrógeno hacia la parte superior de la solución para lograr una atmósfera inerte. Una vez purgado el sistema, se introdujo la jeringa que contenía el CPE-M. Finalmente se conectó la celda a un potencióstato/galvanostato modelo PAR 263A, y se realizaron voltamogramas, iniciando en el potencial de circuito abierto (OCP) en sentido catódico, en un intervalo de potencial de -1.2 a 0.9V vs SSE a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Cabe destacar que después de cada prueba, se renovó la superficie del CPE-M con la finalidad de remover los productos formados.

6.4. Metodología para estudiar cualitativamente (microelectrólisis) la reacción de oxidación del ión Fe^{2+} en diferentes materiales anódicos.

Es necesario comprender el efecto de las variables sobre las reacciones que se llevan a cabo tanto en la parte anódica como en la catódica; de esta manera se podrá establecer la importancia de cada reacción del proceso en la electrolixiviación reductiva de calcopirita. Para ello se estudiarán por separado los materiales anódicos así como el catódico usados en la macroelectrólisis.

En esta sección se detalla la metodología empleada para la microelectrólisis anódica, donde ocurre la reacción de oxidación del ión ferroso a férrico (ecuación 17). La celda de microelectrólisis consta de tres electrodos ver Figura 4: un electrodo de referencia de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado) ó por sus siglas en inglés SSE, un contraelectrodo de grafito y como electrodos de trabajo carbón vítreo, grafito ó DSA®. La preparación de la superficie de los electrodos de trabajo se hizo de la siguiente manera: para el caso del electrodo tipo disco de carbón vítreo con superficie activa de 0.196 cm^2 ; en una primera instancia, se lijó la superficie del electrodo en húmedo con una lija de 400 y después con una de 600; posteriormente se pulió la misma superficie con alúmina de $1 \mu\text{m}$ y después con $0.5 \mu\text{m}$. Finalmente se colocó el electrodo en un baño ultrasónico, empleando como solvente acetona para eliminar los residuos de alúmina en la superficie del material.

Para el grafito se empleó una barra aislada de los costados con papel Parafilm®, para tener únicamente la cara inferior de la barra como superficie activa con un área geométrica de 0.196 cm^2 . De esta manera solamente se lijó la superficie del electrodo primeramente con una lija de 400 y después con una de 600. Es importante notar que la preparación de estas superficies de carbón vítreo y grafito se llevó a cabo después de cada experimento de las voltamperometrías realizadas, para asegurarse de remover cualquier especie que se pudiera adsorber en la superficie del material, y de esta manera tener siempre la misma superficie en todas las pruebas voltamperométricas.

Finalmente para el caso del material de DSA, dado a que era una placa de titanio recubierta del material activo, en este caso óxido de rutenio, se decidió solamente limpiar la superficie con agua desionizada entre experimentos, para no remover la capa de óxido de rutenio del electrodo.

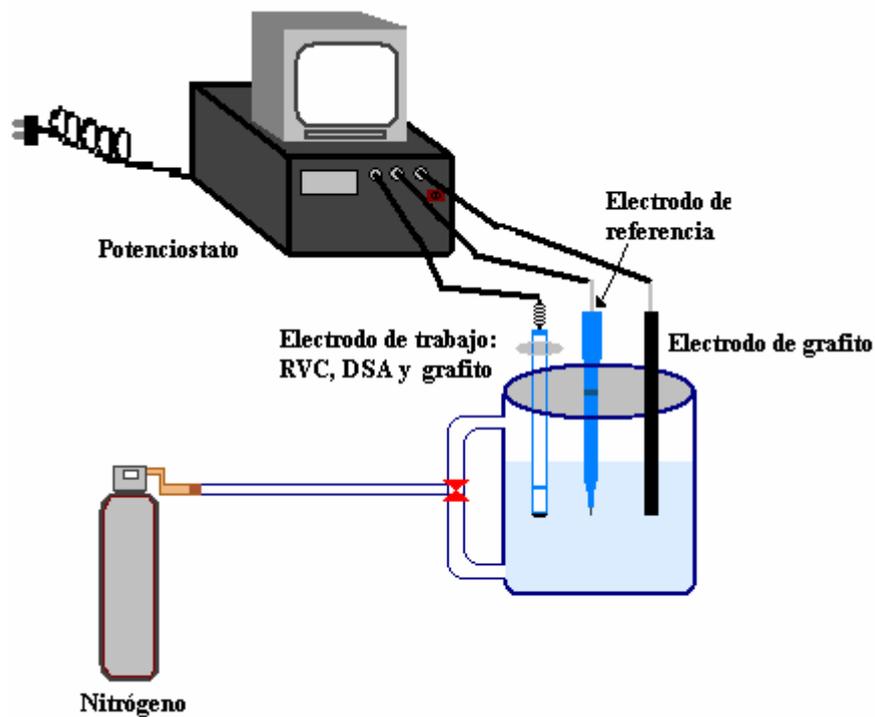


Figura 4. Esquema de la celda de tres electrodos para estudiar los procesos de oxidación en RVC, grafito y óxido de rutenio.



Esta celda se conectó al potencióstato para elaborar voltametrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mV/s, a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (0.5M, 1M y 2M) así como diferentes concentraciones del ión ferroso agregado (0.1M, 0.2M y 0.38M) a distintas temperaturas (5°C, 25°C y 40°C). Con la finalidad de encontrar el pico de oxidación del ión ferroso sometido a distintas condiciones de solución, se partió del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección anódica hasta un potencial de 0.4V vs SSE posteriormente se invirtió el potencial en dirección catódica hasta -0.4V vs SSE y finalmente se invirtió el potencial nuevamente en dirección anódica hasta el OCP.

6.5 Metodología para estudiar cualitativamente (microelectrólisis) la formación del hidrógeno naciente sobre el cátodo de aluminio

Una de las reacciones más importantes en el proceso de electrolixiviación reductiva de calcopirita, es la formación del agente reductor (hidrógeno naciente) en la superficie del cátodo de aluminio. Es necesario determinar los mecanismos de formación del hidrógeno naciente (ecuación 11), así como de recombinación de dicho hidrógeno (ecuaciones 15 ó 16), a nivel microelectrólisis, empleando diferentes condiciones del medio electrolítico como la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la presencia de los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} y S^{2-} ; con la finalidad de encontrar de manera cualitativa cómo afectan dichos parámetros de solución a la formación del hidrógeno naciente. Esto es relevante porque el hidrógeno naciente en el sistema de electrolixiviación representa el reactivo más importante, debido a que es el responsable de la reducción de la calcopirita.

La metodología empleada para los estudios de microelectrólisis catódica se describe a continuación. La celda de microelectrólisis consta de tres electrodos (ver Figura 5): un electrodo de referencia de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado), un contraelectrodo de grafito y como electrodo de trabajo, aluminio soportado en un motor de disco rotario marca Radiometer analytical. Es necesario mencionar la manera que se preparó la superficie del electrodo de trabajo, un disco de aluminio. Primero, se lijó la superficie del electrodo en húmedo con una lija de 400 y después con una de 600; posteriormente se pulió la misma superficie con alúmina de $1\ \mu\text{m}$ y después con $0.5\ \mu\text{m}$. Finalmente se colocó el electrodo en un baño ultrasónico, empleando como solvente acetona, para eliminar los residuos de alúmina en la superficie del material.

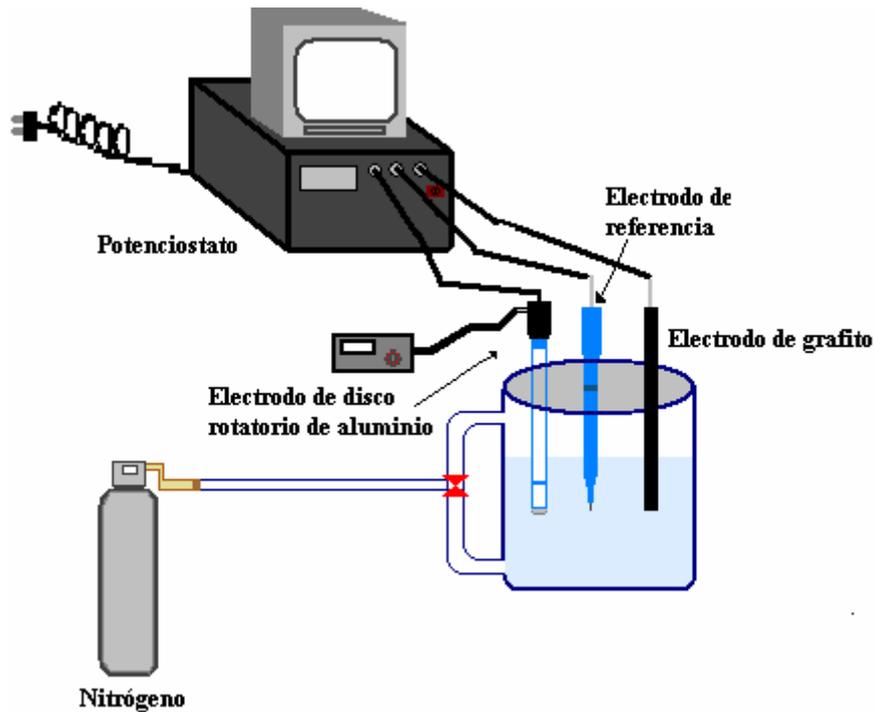


Figura 5. Esquema de la celda de tres electrodos para estudiar la formación de hidrógeno naciente en aluminio.

Una vez preparada la superficie de aluminio, la celda se conectó al potencióstato para realizar experimentos de corriente muestreada, cronoamperometrías, a una velocidad de rotación de 1200 rpm, para eliminar efectos de la transferencia de masa y así asegurarse que la corriente muestreada corresponde a la reacción que esté ocurriendo; una vez mencionado lo anterior se impusieron pulsos de potencial de 5 segundos en dirección negativa, en intervalos de 10 mV, a partir del OCP hasta la aparición del gas hidrógeno. Para ello se emplearon diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (0.5M, 1M y 2M) a distintas temperaturas (5°C, 25°C y 40°C), así como la adición de una concentración 0.1M FeSO_4 . Todo ello con la finalidad de construir las curvas de polarización catódica para diferentes condiciones de la solución electrolítica, y consecuentemente encontrar las regiones de potencial en donde se forma el hidrógeno naciente y se recombina a hidrógeno gas.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se discuten los resultados de la presente investigación, primero se muestran las caracterizaciones realizadas mediante la técnica de pastas de carbón, con la finalidad de conocer cuál es el producto principal sólido de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, cuando se emplea en la celda electrolítica aluminio reticulado como cátodo y DSA como ánodo. Posteriormente se discuten los resultados asociados con las variables del sistema que afectan a la cinética de la lixiviación reductiva de calcopirita, teniendo en cuenta que en todos los experimentos de lixiviación se emplea aluminio reticulado como cátodo y DSA como ánodo. La razón por la que se emplea DSA como ánodo; se debe a que este electrocatalizador no es un buen promotor de la reacción de oxidación del ión ferroso a férrico, el cual perjudica a la lixiviación reductiva (ver anexo II). Es importante resaltar que en todos los experimentos de lixiviación se fue muestreando y midiendo la cantidad de hierro en solución; este hierro corresponde solamente a la calcopirita^[4], (ver anexo II). Finalmente se discute acerca del ajuste de los datos experimentales al modelo del núcleo decreciente.

7.1. Caracterización de los productos de reacción en el mineral.

Como se mencionó, antes de comenzar a estudiar las variables que afectan a la cinética de la lixiviación reductiva de calcopirita, es importante conocer al menos de manera cualitativa cuál es el producto principal en la fase mineral y cómo se va formando en este proceso de lixiviación. Para ello, se realizó una electrolixiviación a una temperatura de 40°C y una intensidad de corriente de 1A; muestreando a tiempos pre-establecidos tanto solución como sólido. La conversión de la calcopirita, con base en la extracción de hierro, se muestra en la Figura 6.

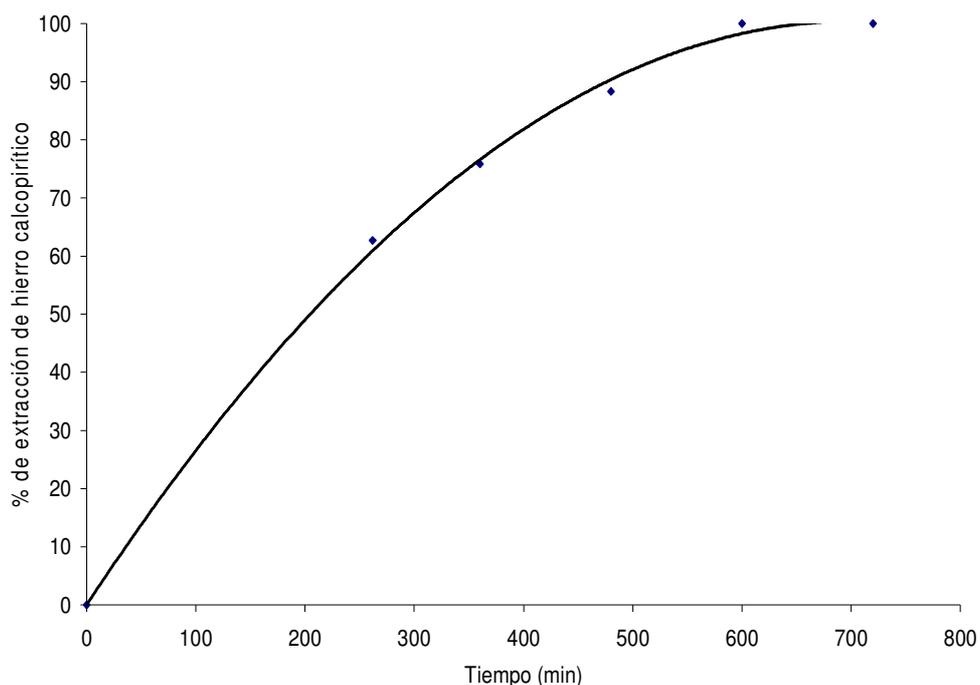


Figura 6. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para 12.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm a una corriente constante de 1A y temperatura de 40°C.

En este sistema se alcanza el 100% de extracción de hierro calcopirítico en un tiempo aproximado de 600 minutos. Durante todo el tiempo de reacción se muestreó periódicamente mineral del sistema de electrolixiviación; con la finalidad de poder caracterizar los productos de reacción en diferentes tiempos del proceso, incorporando las muestras en electrodos de pasta de carbón.

En la Figura 7, se puede observar las voltamperometrías cíclicas para los electrodos de pastas de carbón con especie electroactiva (muestra sólida) para cuatro tiempos de reacción (0, 262, 480 y 720 minutos); a dichos tiempos, las conversiones de la calcopirita corresponden a 0, 62, 89 y 100%, respectivamente. Todos los voltamperogramas se realizaron a una velocidad de barrido de 20 mV/s, a partir del OCP (-220mV), en dirección negativa hasta alcanzar un potencial de -1200mV, donde se invirtió el potencial en dirección positiva hasta 900mV; alcanzando dicho valor, se invirtió nuevamente el potencial en dirección negativa hasta -480mV. En dicho ciclo se pueden observar varios procesos (ver Figura 8): yendo en dirección negativa a partir del OCP, se puede observar, en primera instancia, un pico C1 en -766mV que corresponde a la reducción de djurleita (Cu_{1.92}S). De acuerdo con (Brage, 1979)^[19], la djurleita es formada por la oxidación de la calcocita (Cu₂S) debido a la presencia de oxígeno durante la preparación del electrodo de la pasta de carbón y está representada por la siguiente

reacción:



Es interesante notar que este pico no aparece para la calcopirita sin tratar (fresco), donde no existe todavía calcocita.

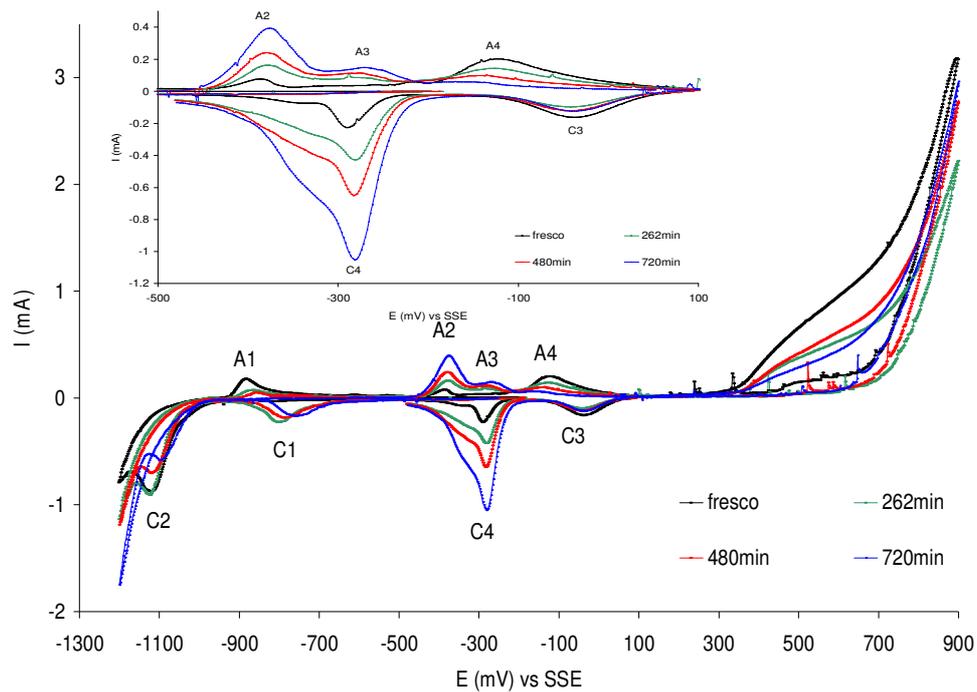


Figura 7. Voltamperometrías cíclicas para electrodos de pasta de carbón con mineral lixiviado a distintos tiempos, en 1.7M H₂SO₄, empezando el barrido en dirección catódica a partir del OCP (-220mV), en un dominio de potencial de -1200mV a 900mV a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 20 mV/s.

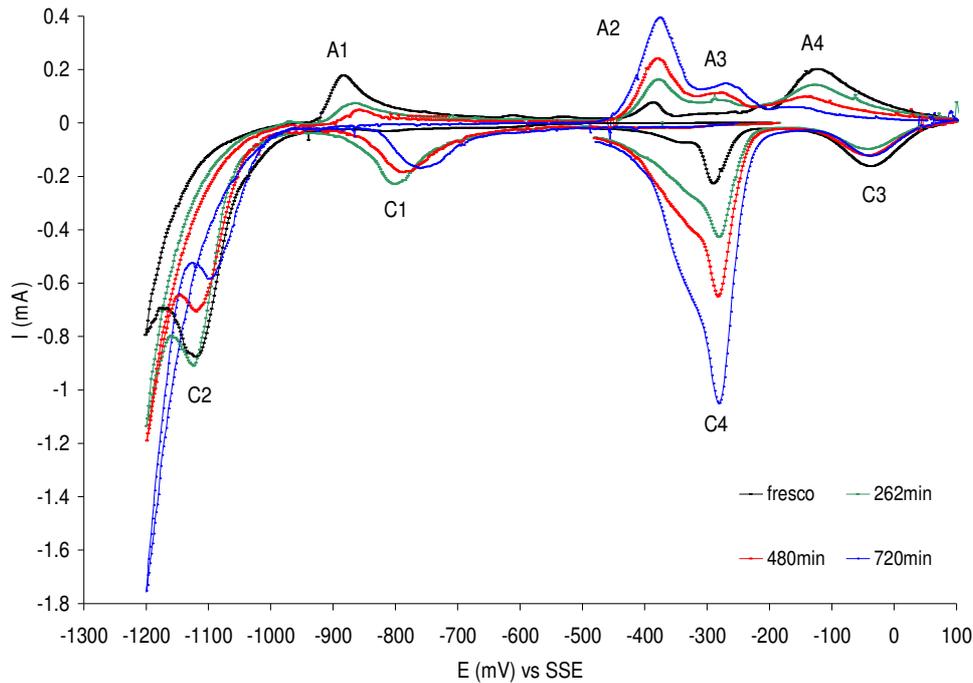
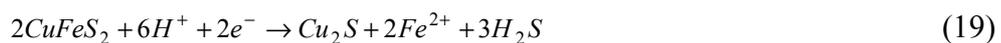


Figura 8. Ampliación de las voltamperometrías cíclicas de la figura 7 para electrodos de pasta de carbón con mineral lixiviado a distintos tiempos, en 1.7M H₂SO₄, empezando el barrido en dirección catódica a partir del OCP (-220mV), en un dominio de potencial de -1200mV a 200mV a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 20 mV/s.

A potenciales más negativos se observa un segundo pico C2 en -1128mV que, de acuerdo con (Elsherief)^[20], corresponde a la reducción de calcopirita a calcocita representada mediante la siguiente reacción:



Es importante recordar que conforme avanza la electrolixiviación se va reduciendo la calcopirita; por eso es congruente que la magnitud del pico C2 en la Figura 8 decrece con el tiempo. Sin embargo, para la pasta correspondiente al tiempo de 720 minutos todavía se ve el pico de reducción; probablemente este pico sigue apareciendo porque corresponde a la reducción de otra especie además de la calcopirita (por ejemplo, galena).

Siguiendo el barrido de potencial hasta -1200mV se puede llevar a cabo la siguiente reacción:



Sin embargo, es muy probable que, en este potencial, se produzca también la reducción del medio, que va creciendo en la medida que avance la conversión de la lixiviación.

Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se aprecia un pico de oxidación A1 en -866mV; que se asocia a la oxidación del cobre (formado en el barrido catódico de acuerdo a la ecuación 20) a calcocita (ecuación 21).

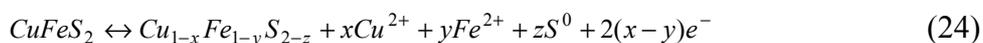


Es interesante notar que este pico disminuye en magnitud conforme aumenta el tiempo de la electrolixiviación; dicho comportamiento se debe probablemente a que la concentración del H₂S en la cercanía del electrodo es menor cuando se reduce calcocita (Cu₂S) en comparación con la que está presente cuando reacciona la calcopirita (CuFeS₂).

Si se sigue el barrido a potenciales más positivos se observan dos picos: A2 en -374mV y A3 en -264mV. Ambos picos según (Elsherief)^[21] y (Arce)^[22] corresponden a la oxidación de la calcocita a djurleita (ecuación 22) y a la oxidación posterior de la djurleita a dignetita (ecuación 23) respectivamente. También se ve que la magnitud de ambos picos aumenta de manera paralela con el tiempo de la electrolixiviación; esto se debe a que en el proceso, la calcopirita se está transformando a calcocita, en mayor cantidad de la que se forma en la reducción voltamperométrica de la muestra de calcopirita fresca.



Barriendo a potenciales más positivos, se aprecia un pico A4 en -121mV; que se debe probablemente a la oxidación de la calcopirita a un sulfuro de cobre no estequiométrico de la forma Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} (Arce)^[22] (ecuación 24). Se aprecia que la magnitud del pico disminuye con el tiempo, en la medida que la calcopirita está desapareciéndose en el proceso de electrolixiviación reductiva. Es interesante notar, que después de formarse el sulfuro de cobre no estequiométrico, existe una región pasiva que comprende de 100mV a 400mV (ver figura 7).



Finalmente, si se invierte el barrido de potencial en 900mV hacia dirección catódica aparecen dos picos de reducción: C3 en -41mV y C4 en -285mV. De acuerdo con (Elsherief^[20 y 21]), el pico C3 corresponde a la reducción de algunos productos formados durante el barrido anódico hacia 900mV. Por otro lado, el pico C4 se atribuye a la reducción de la covelita (ver ecuación 25); la cual es formada a partir de la oxidación de la dignetita (Cu_{1,6}S) durante el barrido anódico hacia 900mV. Sin embargo, también este pico puede representar la reducción de compuestos de hierro formados durante el mismo barrido anódico, por lo que pudiera ser que en este pico se lleve a cabo la reducción de compuestos de hierro así como la covelita. Cabe señalar que la magnitud de este pico incrementa con el tiempo de electroreducción, indicando nuevamente que la calcopirita se está transformando a calcocita.



En resumen, con base en todo el análisis hecho para los picos de reducción y oxidación de las pastas de carbón de la Figura 8, aparentemente el producto de reducción principal en el proceso de electrolixiviación reductiva es la calcocita. Sin embargo, este resultado por sí solo no es contundente, aunque concuerda con el obtenido por (Lapidus y Doyle)^[4] mediante la técnica de difracción de rayos X. Para corroborarlo se necesitaría hacer pruebas de microscopía electrónica de barrido para poder comprobarlo fehacientemente.

Por otra parte, se llevó a cabo una prueba de oxidación al residuo de la electrolixiviación de la Figura 6 empleando H₂O₂ al 30%. Con la finalidad de observar la disolución del cobre presente en el residuo rico en calcocita, se realizó una caracterización de un electrodo de pasta de carbón elaborado con el residuo oxidado para poder compararlo con el voltamperograma del residuo de la electrolixiviación. Se puede ver en la Figura 9 que el comportamiento voltamperométrico es similar al de la Figura 7. Sin embargo, cabe destacar la diferencia en magnitud de los picos A2 (oxidación de calcocita a djurleita) y C4 (reducción de covelita a calcocita así como la reducción de algunos compuestos de hierro) en ambas voltamperometrías (residuo y residuo oxidado): dichos picos (A2 y C4) en el voltamperograma del residuo oxidado, representan aproximadamente la mitad en magnitud comparado con el residuo. Esto significa que sólo se está extrayendo la mitad del cobre con este agente oxidante; se atribuye lo anterior a que la calcocita se oxida en una parte a cobre iónico y otra a covelita, como se muestra en la siguiente reacción:

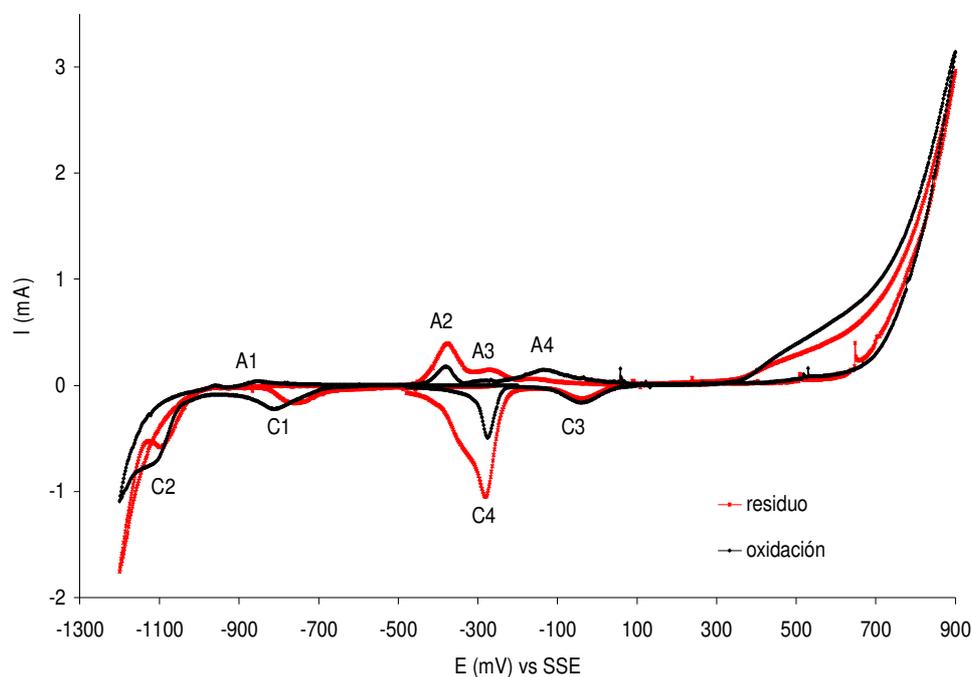


Figura 9. Voltamperometrías cíclicas para electrodos de pasta de carbón con residuo y residuo oxidado, en 50 ml de 1.7M H_2SO_4 empezando el barrido en dirección catódica, en un dominio de potencial de -1200mV a 900mV a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 20 mV/s.

Por otra parte, a continuación se mostrará el efecto de la temperatura y la acidez en la reducción de calcopirita mediante la técnica de pastas de carbón. Para ello, se realizaron voltamperometrías cíclicas, empezando el barrido de potencial en dirección catódica en un intervalo de -1.2V a 0.9V y una velocidad de barrido de 20 mV/s, empleando electrodos de pasta de carbón con el mineral fresco entre las mallas -300+400 con tres diferentes concentraciones de ácido sulfúrico (0.5M, 1.7M y 2M), así como tres temperaturas (5°C, 25°C y 40°C). En la Figura 10 y en la Figura 11 ampliada, se muestran las voltamperometrías cíclicas para el efecto de la concentración de ácido sulfúrico, se observa que los picos de reducción (C2, C3 y C4) y de oxidación (A1, A2, A3 y A4) representan las mismas reacciones de las Figuras 8 y 9. Sin embargo, no aparece el pico de reducción C1, que probablemente representa la reducción de djurleita (formada por la acción del oxígeno del aire) a calcocita. Esto se debe a que el mineral fresco no contiene calcocita. También es interesante notar que la concentración de ácido puede afectar en el tipo de producto obtenido, es decir para las concentraciones de 1.7M y 2M se ve que los picos de reducción y oxidación son iguales en magnitud. Además se puede apreciar que aparentemente se reduce más calcopirita a calcocita (ver pico C2); sin embargo, el pico de reoxidación A2 se ve muy pequeño, indicando que hay poca calcocita, pero existe más cobre, es decir el pico de reoxidación A1 es más grande en

magnitud. Para el caso de una concentración de 0.5M, sucede lo contrario. Si bien es cierto, que entre más ácido es el medio electrolítico, se puede reducir más calcopirita a calcocita (pico C2), cabe señalar que esta reducción se lleva a cabo cerca del potencial de evolución de hidrógeno, y de acuerdo a (Elsherief^[20]) a estos potenciales también se reduce parte de la calcopirita a cobre.

En resumen, se puede reducir la calcopirita a cobre, como producto mayoritario, si se tienen soluciones muy ácidas de ácido sulfúrico. Por otra parte, entre menos ácido es el medio electrolítico se obtiene calcocita (picos A2 y A3).

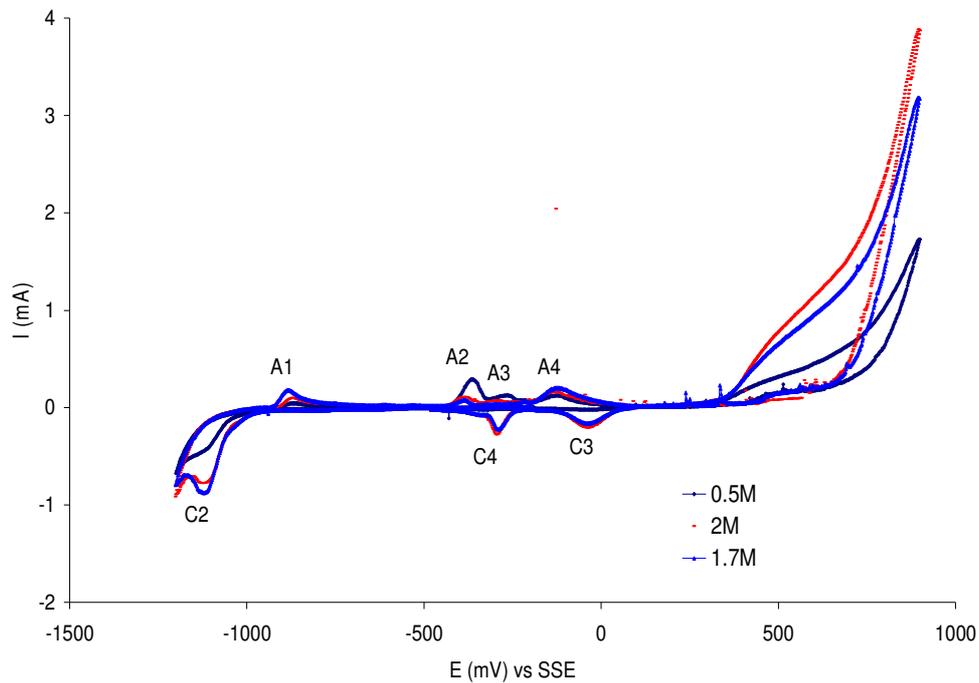


Figura 10. Voltamperometrías cíclicas para electrodos de pasta de carbón con tres concentraciones de H_2SO_4 , empezando el barrido en dirección catódica, en un dominio de potencial de -1200mV a 900mV a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 20 mV/s.

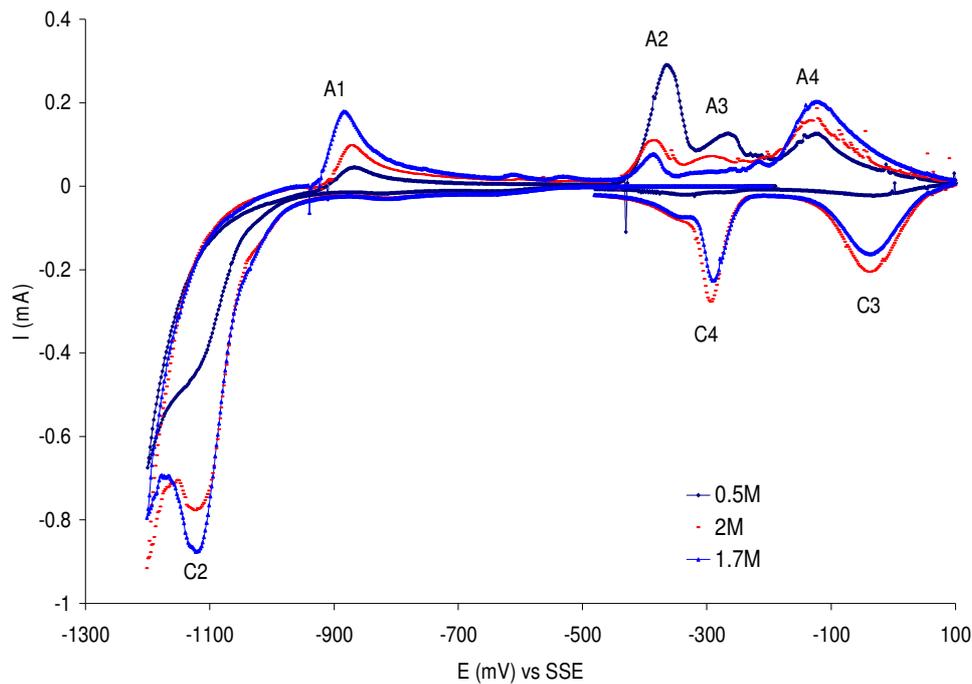


Figura 11. Ampliación de las voltamperometrías cíclicas de la figura 10 para electrodos de pasta de carbón con tres concentraciones de H_2SO_4 , empezando el barrido en dirección catódica, en un dominio de potencial de -1200mV a 100mV a temperatura ambiente y velocidad de barrido de 20 mV/s.

Para el caso del efecto de la temperatura (Figura 12 y Figura 13 ampliada), se puede observar que, entre mayor es la temperatura, se obtiene más calcocita. Esto se ve claramente en el pico de reoxidación A2, en donde este pico incrementa conforme aumenta la temperatura. También cabe señalar que el pico de reducción C2 se recorre hacia potenciales más positivos, lo cual significa que energéticamente es más fácil reducir la calcopirita a mayores temperaturas. Además, es interesante notar que a 40°C , aparentemente se disminuye el pico de reducción de la covelita (C4), lo cual pudiera significar que a esa temperatura esta fase es más fácilmente oxidada a Cu^{2+} ; este hecho podría adquirir importancia en el posterior procesamiento del residuo.

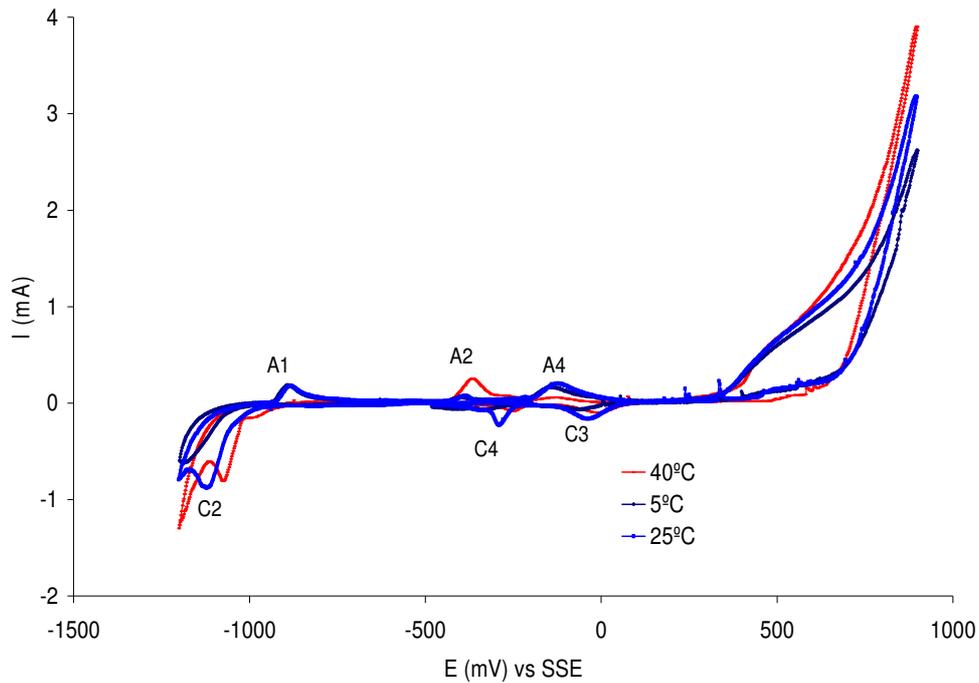


Figura 12. Voltamperometrías cíclicas para electrodos de pasta de carbón a tres temperaturas, empleando 50 ml de 1.7M H_2SO_4 , empezando el barrido en dirección catódica, en un dominio de potencial de -1200mV a 900mV y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

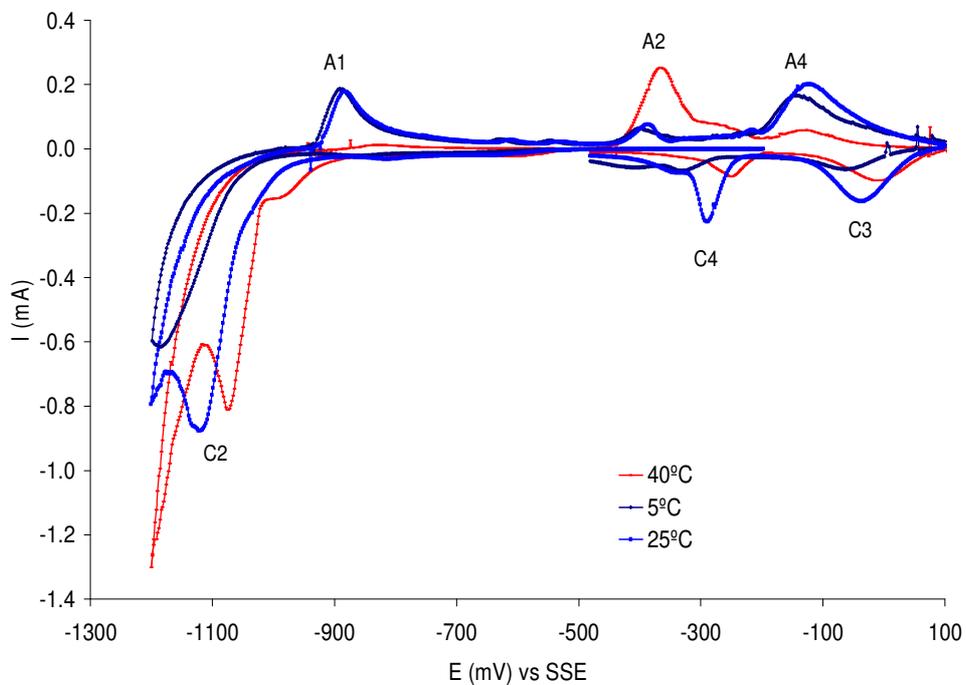


Figura 13. Ampliación de las voltamperometrías cíclicas de la figura 12 para electrodos de pasta de carbón a tres temperaturas, empleando 50 ml de 1.7M H_2SO_4 , empezando el barrido en dirección catódica, en un dominio de potencial de -1200mV a 100mV y una velocidad de barrido de 20 mV/s.

7.2. Electrolixivaciones empleando como material anódico titanio recubierto de óxido de rutenio (DSA®).

Como se observó en la sección anterior, el producto principal de la lixiviación reductiva de calcopirita es la calcocita; sin embargo, se debe de recordar que para que este resultado sea contundente se necesitaría hacer un análisis del mineral y residuos empleados por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Por otra parte, todos los resultados de las lixiviaciones mostrados en esta sección, fueron realizados con un cátodo de aluminio reticulado y un ánodo de DSA. La razón por la que se emplea el DSA® como ánodo, es porque resultó ser el electrocatalizador menos eficiente para la oxidación del ión ferroso y, consecuentemente, es la mejor opción de los tres ánodos probados (RVC, grafito y DSA) para fomentar la reacción selectiva del hidrógeno naciente con la calcopirita. Además, los experimentos con este ánodo fueron reproducibles debido a su resistencia mecánica (ver anexo II).

Por lo anterior se utilizó dicho ánodo para estudiar los efectos de la modificación de las siguientes variables sobre la velocidad de reacción de la calcopirita: el tamaño de partícula del mineral, porcentaje de sólidos, la intensidad de corriente, el área del ánodo, la concentración de H_2SO_4 , la temperatura y la adición de FeSO_4 .

7.2.1. Efecto del tamaño de partícula.

En este apartado se muestra el efecto del tamaño de partícula del mineral sobre la velocidad de reacción de la calcopirita. Es muy importante evaluar esta variable, porque el área del mineral está relacionada con el diámetro de las partículas y la funcionalidad de la cinética, con respecto a dicha variable, puede ser indicativa del mecanismo de la reacción de reducción. En la Figura 14 se aprecia el tamaño de partícula del mineral sobre la extracción de hierro de la matriz de calcopirita afecta poco la cinética. El comportamiento para ambas fracciones es similar durante todo el tiempo de la electrolixiviación. En los primeros 60 minutos, la velocidad de reacción para la malla más fina es ligeramente más rápido; sin embargo, se llega a un porcentaje de extracción de hierro del 100%, en ambas fracciones al mismo tiempo, a pesar de que el diámetro promedio de partícula en la fracción de -300+400 es la mitad comparada con el de la otra fracción.

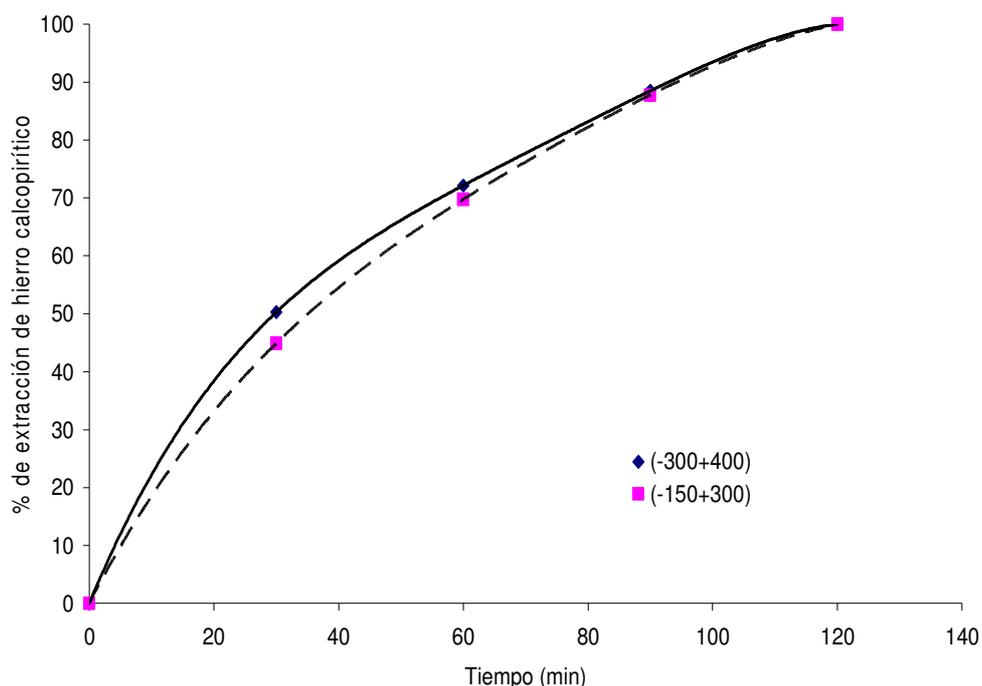


Figura 14. Extracción de hierro vs tiempo, empleando un ánodo de DSA y un cátodo de aluminio reticulado para dos tamaños de partícula (mallas) a corriente controlada de 0.7A, con las siguientes condiciones (2.5 g de mineral en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y temperatura ambiente).

7.2.2. Efecto del porcentaje de sólidos.

Se estudió el efecto del porcentaje de sólidos con la finalidad de establecer el comportamiento de la reducción de calcopirita en presencia de grandes cantidades de mineral. En la Figura 15 se aprecia el comportamiento de la extracción de hierro con el tiempo a una corriente controlada de 0.7A, empleando 2.5 y 12.5 gramos de mineral, donde es notable la diferencia en conversión porcentual entre los dos casos; mientras el experimento con 2.5 gramos de concentrado alcanza su máxima conversión en menos de 200 minutos, para la prueba con 12.5 gramos, sólo alcanza el 70% en 600 minutos.

No obstante lo anterior, es importante recordar que se está generando el reactivo, el hidrógeno naciente, a la misma velocidad en ambos experimentos, y por lo tanto, para poder comparar las velocidades de reacción es necesario comparar la producción del ión ferroso en ambos casos ó, de manera similar, eficiencia de la corriente para la reacción, tal y como se muestra en la Figura 16.

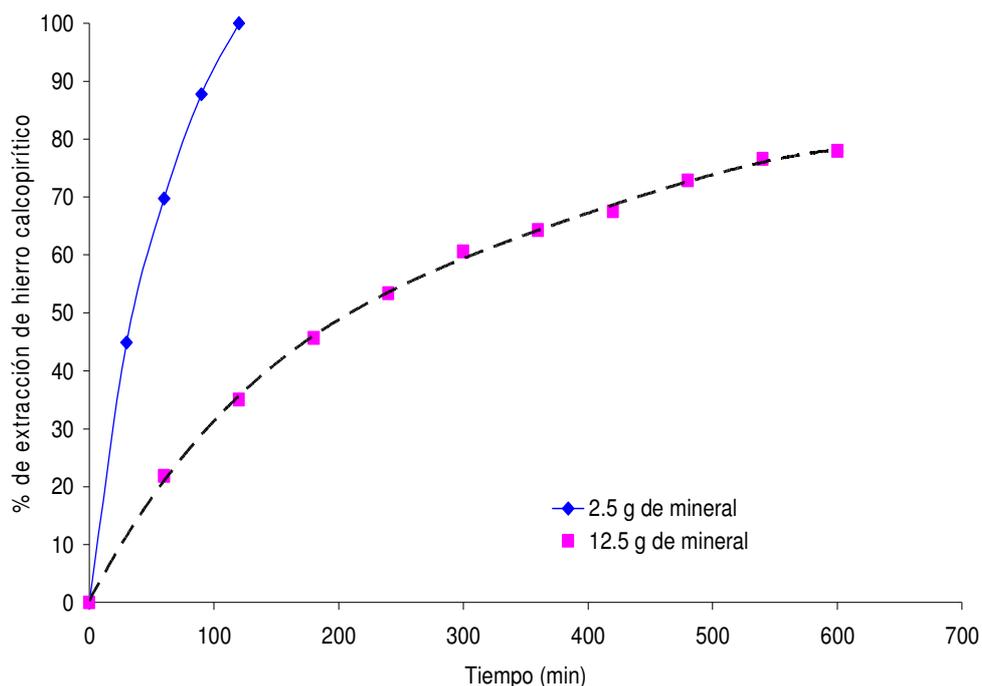


Figura 15. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado para dos cantidades de mineral tamizado entre -300+400 mallas en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A.

En la Figura 16 se ve que a pesar de que el proceso con 12.5 g de concentrado no alcanza el 100% de conversión, este sistema es más eficiente en consumo de corriente en los primeros 200 minutos, debido a que la presencia de más concentrado en la solución permite que se aprovecha mejor el hidrógeno naciente para reducir la calcopirita. Sin embargo, conforme avanza el proceso de electrolixiviación la eficiencia disminuye de un 33 a un 15% en 600 minutos. Esto se debe probablemente a que en la solución está apareciendo más ión ferroso y éste de alguna manera está afectando a la lixiviación reductiva de calcopirita. En este caso no se podría decir que el ión ferroso se oxida en el ánodo a férrico, porque como se demostró en el anexo II, el DSA no es un buen electrocatalizador para esta reacción de oxidación. Por lo tanto, esta suposición del efecto nocivo del ión ferroso en la lixiviación reductiva de calcopirita tendrá que ser comprobada por otros experimentos; se puede deber a que la cantidad elevada de ión ferroso cataliza la reacción indeseable de recombinación a hidrógeno gas del hidrógeno naciente en el electrodo de aluminio.

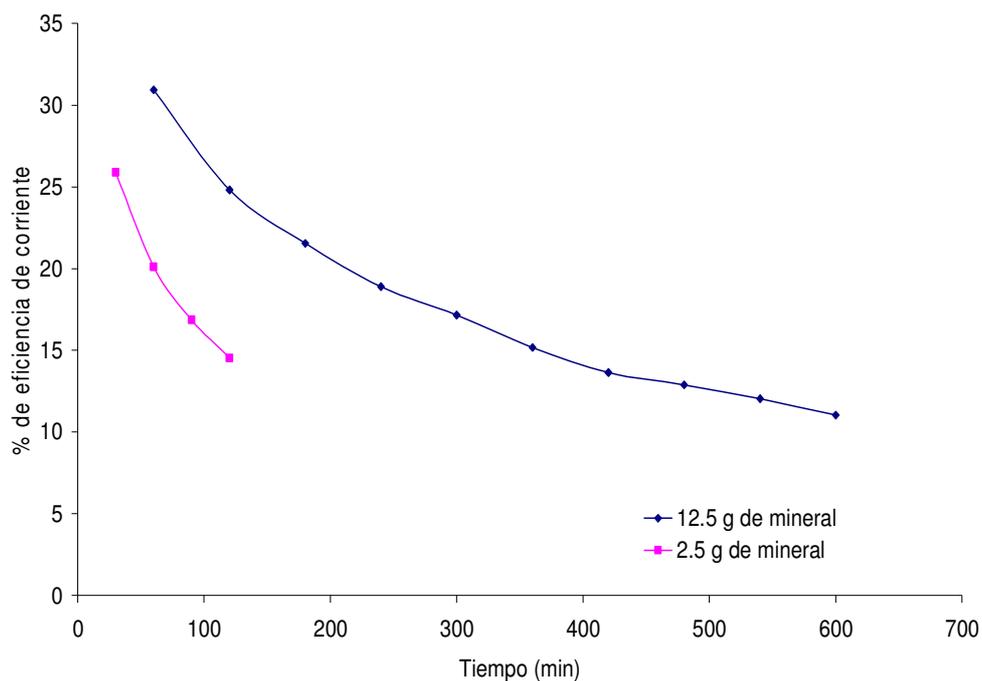


Figura 16. Curvas de eficiencia de corriente vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado para dos cantidades de mineral tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A.

7.2.3. Efecto del ión ferroso.

Para probar que el ión ferroso afecta a la lixiviación reductiva de calcopirita, en la presente sección se muestra un experimento de lixiviación reductiva adicionando inicialmente una cantidad de FeSO_4 a la solución lixivante. La Figura 17 presenta los resultados de agregar este aditivo sobre la extracción de hierro calcopirítico. Se observa un efecto considerable en la velocidad de reacción en donde en un tiempo de 120 minutos sólo se alcanza el 60% de extracción, en comparación con el otro experimento, sin ión ferroso, donde se alcanza el 100%.

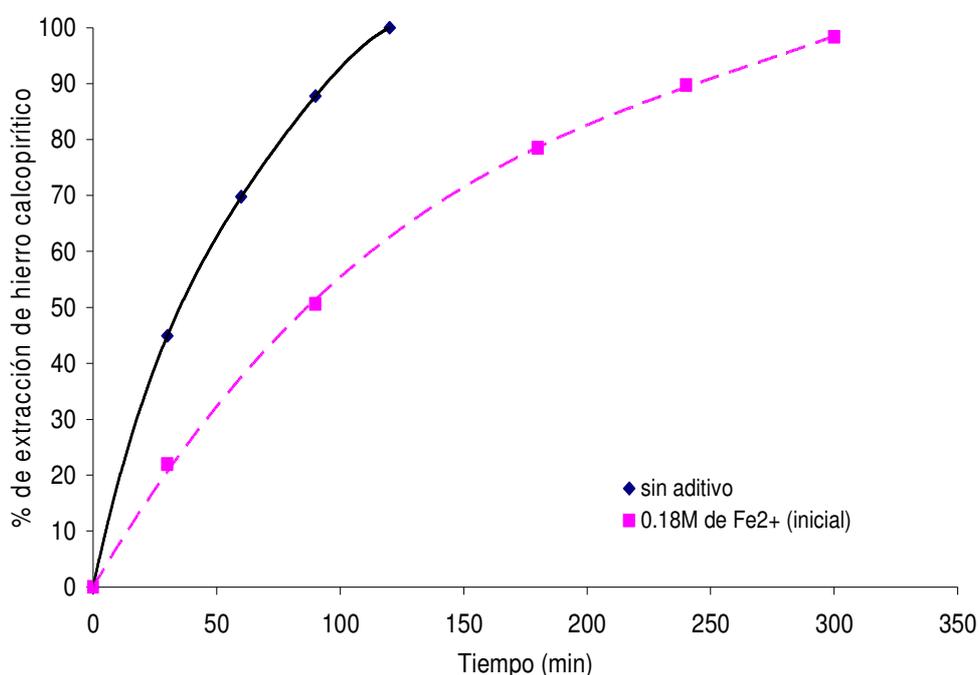


Figura 17. Extracción de hierro vs tiempo con aditivos empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, utilizando 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente.

Sin embargo, no se ha mencionado la manera en que el ión ferroso afecta al proceso de lixiviación. Hasta este momento se sabe que en el material anódico no se oxida considerablemente el ión ferroso a férrico (ver anexo II), sin embargo, no se ha mostrado nada acerca de cómo puede interactuar este ión ferroso en el cátodo de aluminio. Es importante evaluar el efecto del ión ferroso sobre la producción del hidrógeno naciente.

7.2.3.1. Efecto del ión ferroso, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno.

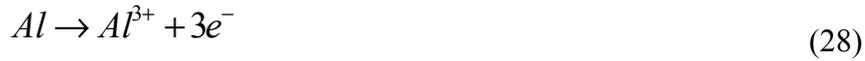
Como se ha venido comentando, los experimentos de lixiviación reductiva mostraron que la presencia de elevadas cantidades de ión Fe^{2+} disminuye la velocidad de reducción de la calcopirita. Es necesario estudiar a nivel microelectrólisis, de manera cualitativa, el efecto de este aditivo sobre el mecanismo de evolución de hidrogeno en un electrodo tipo disco de aluminio, por medio de un estudio cualitativo de polarización (pendientes de Tafel).

En la Figura 18 se presentan las curvas de polarización catódica, en donde se grafica el logaritmo de la corriente ($\text{Log } I$) contra el sobre-potencial (π), representado por la diferencia del potencial impuesto y el potencial de circuito abierto ($E_i - E_{\text{OCP}}$), para una concentración 1M H_2SO_4 y para una solución 1M H_2SO_4 con 0.1M Fe^{2+} , imponiendo diferentes pulsos de potencial entre -1.4V y -2V aplicados durante 5 segundos.

El estudio de las pendientes en las zonas de reacción que comprende del sobre-potencial de -0.15V a -0.45V, también conocidas como pendientes de Tafel $\left(\frac{d\pi}{d \log I}\right)$, permiten esclarecer el mecanismo de reacción asociado a dicho proceso. Se ha encontrado que los procesos que involucran la transferencia de un electrón, tienen asociados dos tipos de mecanismo. El primero se refiere a la descarga o formación del hidrógeno naciente (ecuación 11), en tal caso la pendiente de Tafel corresponde a un valor de 0.12V. El segundo es la recombinación del hidrógeno monoatómico que puede ser por dos vías: desorción química ó electroquímica. Para la desorción química del hidrógeno naciente (ecuación 15), se ha reportado que tiene una pendiente de Tafel de 0.03V^[17] y para el caso de la desorción electroquímica (ecuación 16), se ha encontrado que la pendiente de Tafel es de 0.06V^[23].

En la Figura 18, se pueden apreciar varias zonas, la primera región de sobre-potencial (0V a -0.15V) corresponde a la zona de contribución tanto catódica como anódica que está descrita por las reacciones 27 y 28 respectivamente:





Conforme se va dando más energía al sistema se llega a un valor crítico de sobre-potencial de $-0.15V$ en donde la reacción catódica (Ecuación 27) es más importante. Entonces, cuando se analiza las líneas en la zona donde solamente la contribución de la reacción de reducción es importante, se observan dos regiones bien marcadas para el sistema sin ión ferroso y para el que contiene al ión ferroso: Tafel 1 a bajos valores de sobre-potencial y posteriormente las rectas Tafel 2 a sobre-potenciales más negativos. Para el sistema que contiene únicamente $1M H_2SO_4$, la zona comprendida entre $-0.15V$ y $-0.27V$ muestra una recta con una pendiente de $-0.121V$ que corresponde a un proceso de transferencia de un solo electrón, el cual en este caso es la formación del hidrógeno nascente asociada. Posteriormente a un sobre-potencial más negativo a $-0.27V$ se forma el hidrógeno gas (ver recta $1M H_2SO_4$ Tafel 2), y se puede ver claramente en el cambio de la pendiente Tafel de $-0.12V$ a $-0.054V$. Cabe señalar que el valor de $-0.054V$ es muy cercano al valor de $-0.06V$ (para un control por recombinación electroquímica) reportado en la literatura^[23].

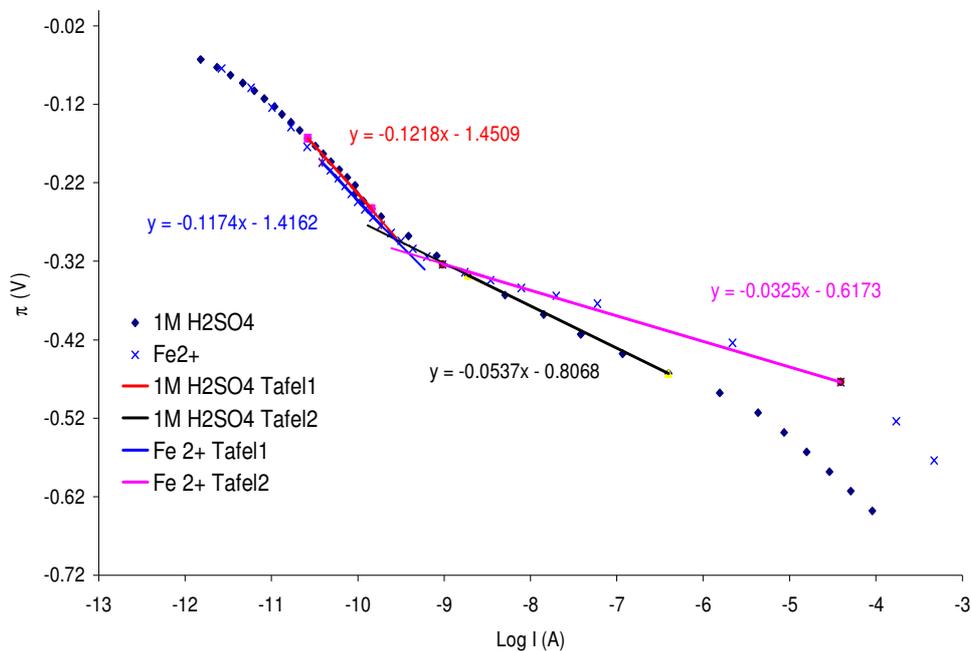


Figura 18. Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 0.196 cm^2 de área activa, y un contraelectrodo de grafito, con $0.1M Fe^{2+}$, empleando una solución $1M$ de H_2SO_4 a temperatura ambiente y velocidad de rotación de 1200rpm .

Por otra parte, el efecto del ión Fe^{2+} muestra que la formación del hidrógeno monoatómico se lleva a cabo en un intervalo de sobre-potencial de -0.15V a -0.32V ; a partir de este sobre-potencial el mecanismo de evolución de hidrógeno cambia, tal y como se ve en la pendiente Tafel 2 (ver Fe^{2+} Tafel 2) que tiene un valor de -0.032V , (Figura 18). De acuerdo con la literatura este valor indica que se está llevando a cabo la reacción de recombinación ó desorción química. Cabe mencionar que los valores de corriente son mucho mayores para el sistema con ión ferroso añadido lo cual podría significar que el ión ferroso está catalizando la formación del hidrógeno gas mediante un mecanismo químico, teniendo como consecuencia una menor eficiencia del proceso.

Una vez descrito lo que representan cada una de las pendientes de Tafel de la Figura 18, es necesario comparar los sobre-potenciales de la microelectrólisis de la misma figura, con el impuesto en el experimento de lixiviación (Figura 17). Para ello, cabe señalar que el potencial de circuito abierto (OCP) en el electrodo de aluminio reticulado del experimento de lixiviación reductiva de la Figura 17, corresponde a -1.2V vs SSE y por otra parte, el potencial de trabajo en el mismo electrodo de aluminio reticulado al pasar corriente es de -1.7V vs SSE. Entonces, se obtiene un sobre-potencial (π) en este electrodo de aluminio reticulado de -0.5V . Con este valor se puede ver en la Figura 18 que el proceso de lixiviación reductiva se está operando en una zona donde ya se está formando hidrógeno gas. Si bien es cierto, que es una región donde ya existe la formación del hidrógeno gas cuya cinética es el paso determinante, en esta zona también se forma hidrógeno monoatómico. Sin embargo, este experimento no prueba de manera contundente que el hidrógeno monoatómico es el responsable de la reducción; para ello sería necesario otros tipos de experimentos. No obstante, es interesante notar en la Figura 18 que, por los valores de la corriente ($\log i$), el ión ferroso cataliza la generación de hidrógeno gas. Al comparar este resultado con el experimento de lixiviación reductiva de la Figura 17, se nota que al poner ión ferroso en la solución, la extracción de hierro calcopirítico es más tardada probablemente porque la formación de hidrógeno gas resta hidrógeno monoatómico para la reacción de reducción de la calcopirita. También, se puede especular que la disminución en la extracción de hierro calcopirítico se podría atribuir a un aspecto termodinámico porque el ión ferroso es un producto de la reacción de reducción y de acuerdo con el principio de Van Hoff't, su presencia en exceso puede disminuir la fuerza motriz para la reacción.

7.2.4. Efecto de la intensidad de corriente.

Como se observó en la sección correspondiente al porcentaje de sólidos, el empleo de una mayor cantidad de concentrado en el sistema de electrolixiviación, provoca que la reacción de reducción de calcopirita sea más lenta. Para aumentar la conversión de calcopirita en la electrolixiviación, es necesario tener más hidrógeno nascente en la superficie del cátodo (aluminio) y una de las maneras de lograr una mayor cobertura del hidrógeno nascente es suministrando más intensidad de corriente al sistema. En la Figura 19 se muestran electrolixiviaciones para 12.5 g de mineral concentrado a tres diferentes intensidades de corriente. Se puede notar que el porcentaje de extracción de hierro calcopirítico no va más allá del 70% en 600 minutos cuando se utiliza 0.7A. Por otro lado, para el caso del sistema a 1A, se ve que la velocidad de reacción aumenta desde el principio del experimento y se logra al cabo de 600 minutos, una extracción de hierro calcopirítico del 95%. Finalmente, para el sistema de 1.3A se aprecia que la velocidad de reacción es ligeramente mayor al de 1A, alcanzando una extracción de hierro calcopirítico del 100% en 500 minutos. Esto indica que la producción del agente reductor, probablemente el hidrógeno nascente, está relacionada directamente con la intensidad de corriente que se suministra al sistema.

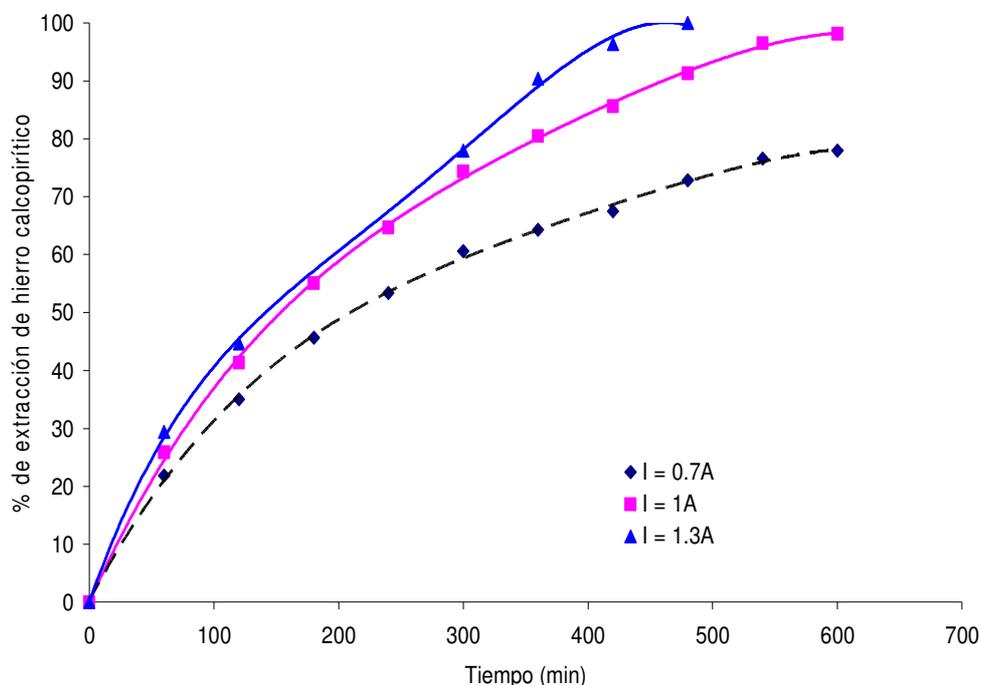


Figura 19. Curvas de extracción de hierro vs tiempo para tres intensidades de corriente utilizando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, empleando 12.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente.

Sin embargo, el hecho de emplear una mayor densidad de corriente y consecuentemente un mayor potencial de celda [5.1 V], además de representar un gasto extra en los costos de operación del proceso, puede acelerar la reacción de recombinación del hidrógeno naciente para formar hidrógeno gas (ecuación (15)).

7.2.5. Efecto del área del ánodo.

Otra de las variables importantes es el efecto del área del ánodo sobre la electrolixiviación reductiva de calcopirita. Si bien es cierto, que conforme se incrementa el área del ánodo, se tiene más superficie disponible para la oxidación del ión ferroso a férrico, en los estudios de microelectrólisis se observó que en DSA no se oxida considerablemente el ión ferroso. No obstante lo anterior, se decidió estudiar el efecto del área superficial anódica sobre la velocidad de electrolixiviación en presencia de altas concentraciones de mineral. En la Figura 20, se grafica la extracción de hierro calcopirítico, empleando 25 g de concentrado para dos áreas anódicas. Se puede ver que ambos procesos de electrolixiviación se comportan igual.

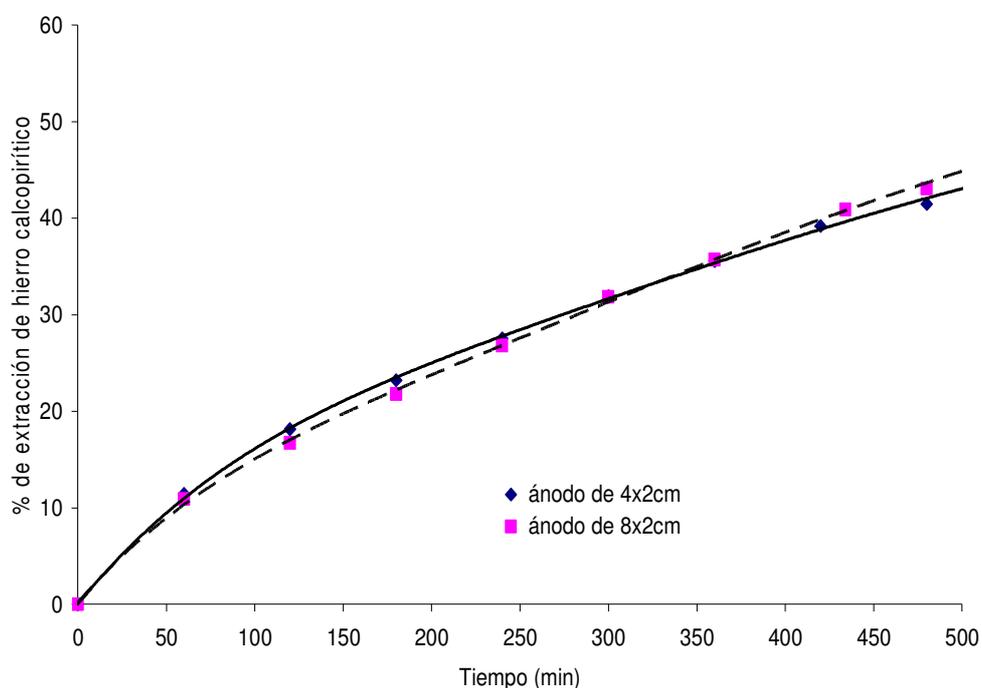


Figura 20. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para dos tamaños de superficie anódica empleando 25 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm a una corriente constante de 1A y temperatura ambiente.

Este comportamiento similar en ambos sistemas demuestra nuevamente que la oxidación del ión ferroso a férrico no se lleva a cabo en este material anódico tal y como se mostró en el anexo II, en donde se observó que el DSA no es un buen electrocatalizador de esta reacción de oxidación. Sin embargo, existe una diferencia en ambos sistemas y esta radica en el potencial de celda de cada uno de ellos. Es decir, para el sistema con una placa de DSA de 8 cm², de área geométrica, se obtuvo un potencial de celda de 4.4 V, y para el sistema con el doble de área de ánodo (16 cm²) se tuvo un potencial de celda de 3.6 V. Con lo anterior se puede concluir que para el sistema con el doble de área anódica se requiere menos trabajo para llevar a cabo el proceso, y consecuentemente, se requiere menor gasto en energía eléctrica.

7.2.6. Efecto de la concentración de H₂SO₄

Un parámetro de solución que es importante evaluar es la concentración de ácido sulfúrico, debido a su relación con el mecanismo de reducción. Para llevar a cabo este estudio, se evaluó el efecto de la concentración del ácido sobre la velocidad de reacción para tres concentraciones (0.5M, 1M y 2M) con 2.5 g de mineral a temperatura ambiente. En la Figura 21, se ve que para una concentración 1M H₂SO₄, se tiene la mayor velocidad de extracción de hierro, alcanzando el 100% en 120 minutos. Para una concentración de 0.5M, representada por triángulos azules, se nota que la velocidad de extracción disminuye desde los primeros minutos del experimento alcanzando sólo el 70% en 120 minutos, posteriormente se llega al 100% en 250 minutos. Esto se debe, probablemente, a que con la disminución de la concentración se produzca menos hidrógeno naciente en la superficie del aluminio, por lo que con una menor cobertura de dicho hidrógeno se reduce menos calcopirita.

Sin embargo, si se observa el caso de 2M de ácido, la velocidad de reacción también disminuye. Este comportamiento se atribuye, posiblemente, a que el incremento de ácido favorece el mecanismo de desorción electroquímica (Ecuación (16)), por lo que esta reacción indeseable está disminuyendo la cantidad de hidrógeno disponible para efectuar la reducción de calcopirita. Sin embargo, se tendrá que comprobar esta suposición con experimentos a nivel microelectrólisis sobre un electrodo de trabajo tipo disco de aluminio.

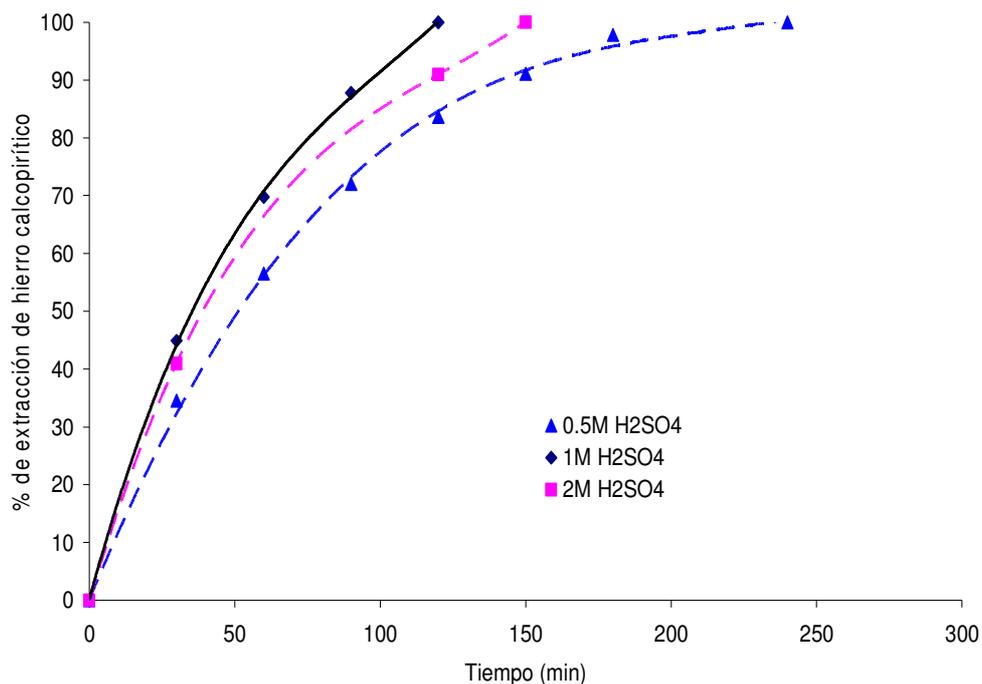


Figura 21. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en tres concentraciones de H₂SO₄ a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente.

7.2.6.1. Efecto de la concentración de H₂SO₄, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno.

En esta sección se estudia de manera cualitativa el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la formación del hidrógeno nascente sobre un electrodo de trabajo tipo disco de aluminio como el de la sección 7.2.3.1. En la Figura 22 se presentan las curvas de polarización catódica, en donde se grafica el logaritmo de la corriente (Log I) contra el sobre-potencial (π), definido como el $E_i - E_{OCP}$; en donde E_i es el potencial impuesto y el E_{OCP} es el potencial de circuito abierto, para tres concentraciones de ácido (0.5M, 1M y 2M), imponiendo diferentes pulsos de potencial entre -1.4V y -2V aplicados durante 5 segundos. Cabe señalar que el E_{OCP} para cada concentración de 0.5M, 1M y 2M H₂SO₄, en el electrodo de aluminio, fueron de -1.33 V, -1.337 V y -1.359 V vs SSE, respectivamente.

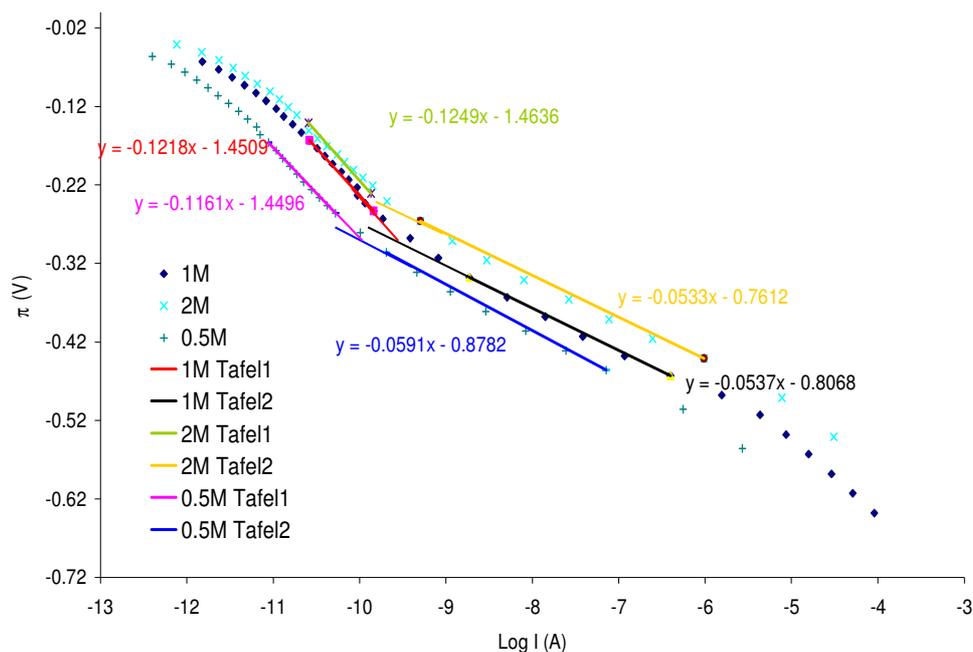


Figura 22. Curvas de polarización catódica aplicando pulsos de potencial durante 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 0.196 cm^2 de área activa, y un contraelectrodo de grafito, utilizando tres concentraciones de H_2SO_4 y una velocidad de rotación: 1200rpm.

De la Figura 22 se pueden apreciar varias zonas, como se mencionó en la sección 7.2.3.1, la primera región de sobre-potencial (0V a -0.15V) corresponde a la zona de contribución tanto catódica como anódica que está descrita por las reacciones 29 y 30 respectivamente:



En donde conforme se va dando más energía al sistema se llega a un valor crítico de sobre-potencial de -0.15V en donde la reacción catódica (Ecuación 29) es más importante. Cuando se analizan las rectas en la zona donde solamente la contribución de la reacción de reducción es importante, se observan dos regiones bien marcadas para las tres concentraciones: Tafel 1 a bajos valores de sobre-potencial, que corresponde a la transferencia de un solo electrón y posteriormente las rectas Tafel 2 a sobre-potenciales más negativos. Para una concentración de 1M, hay una zona que comprende desde -

0.15V a -0.27V, en esta región la reacción dominante es la formación del hidrógeno nascente asociada a la recta con una pendiente de -0.121V. Cuando se tiene una concentración de 2M (ver recta verde 2M Tafel 1), de manera análoga a 1M (ver recta roja 1M Tafel 1), la reacción principal es la formación del hidrógeno nascente; con la diferencia de que el proceso abarca una zona más limitada desde -0.15V a -0.23V. Finalmente, para una concentración de 0.5M de ácido sulfúrico, la recta Tafel 1 también representa la formación del hidrógeno nascente con una pendiente de -0.117V. Aparentemente para las tres concentraciones la formación del hidrógeno nascente se lleva a cabo más o menos en la misma región de potencial. Sin embargo, la diferencia radica en el potencial de recombinación del hidrógeno nascente a gas. Para una concentración de 1M, el potencial al cual se forma el hidrógeno gas se encuentra en -0.27V (ver recta 1M Tafel 2), y se puede ver claramente en el cambio de la pendiente Tafel de -0.12V a -0.059V. Cabe señalar que el valor de -0.059V corresponde al valor de -0.06V (para un control por desorción electroquímica) reportado en la literatura^[23]. Para el caso de una concentración de 2M, la desorción del hidrógeno nascente se lleva a cabo en un sobre-potencial más positivo (-0.23V). Para una concentración de 0.5M esta desorción se efectúa en un sobre-potencial de (-0.22V). Estas diferencias en los potenciales de desorción electroquímica del hidrógeno monoatómico, explican porque en el caso de las lixivitaciones empleando concentraciones de 0.5M y 2M, la velocidad de reducción disminuyó comparado con el caso de 1M: para los casos de 0.5M y 2M se forma el hidrógeno gas más fácilmente, que en el caso de 1M y al formarse el hidrógeno gas, se tiene menos disponibilidad del hidrógeno monoatómico. Para fundamentar la interpretación de los resultados, se puede comparar los sobre-potenciales de las lixivitaciones reductivas representadas en la Figura 21 con los de la Figura 22. En las lixivitaciones se obtuvieron para cada concentración de 0.5M, 1M y 2M H₂SO₄, los siguientes sobre-potenciales: -0.55 V, -0.5 V y -0.42 V. A esos sobre-potenciales, se puede observar que las lixivitaciones se operan en la región donde ya aparece el hidrógeno gas, donde las pendientes de Tafel tienen un valor cercano a -0.06, correspondiente a un control por desorción electroquímica del hidrógeno monoatómico^[23]. Aun que existe todavía hidrógeno monoatómico, aparece hidrógeno gas también, lo que probablemente disminuye la eficiencia del proceso. Sin embargo, para que estos resultados sean contundentes, como se mencionó anteriormente, se tendría que realizar más pruebas para entender cabalmente el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno.

7.2.7 Efecto de la temperatura.

Finalmente, se evaluó el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Este estudio es importante dado que la cinética depende fuertemente de la temperatura, cuando se trata de un control por reacción. Se puede apreciar de la Figura 23 para 25°C, que se alcanza una extracción de hierro del 100% en 120 minutos. Para el caso de la temperatura de 40°C, representada por cuadros rosas, se ve que existe un aumento considerable en la velocidad de reacción, llegando al 100% de extracción en 90 minutos. Por otra parte, para el caso de la temperatura de 5°C, se percibe el efecto contrario, alcanzándose el 100% de extracción en 180 minutos. Este comportamiento podría deberse a dos causas: cambios en la cobertura de hidrógeno naciente ó en la cinética de la reducción de calcopirita. El primer fenómeno se podrá constatar con el estudio cualitativo de la formación de hidrógeno naciente, en microelectrólisis, que se detalla en la siguiente sección.

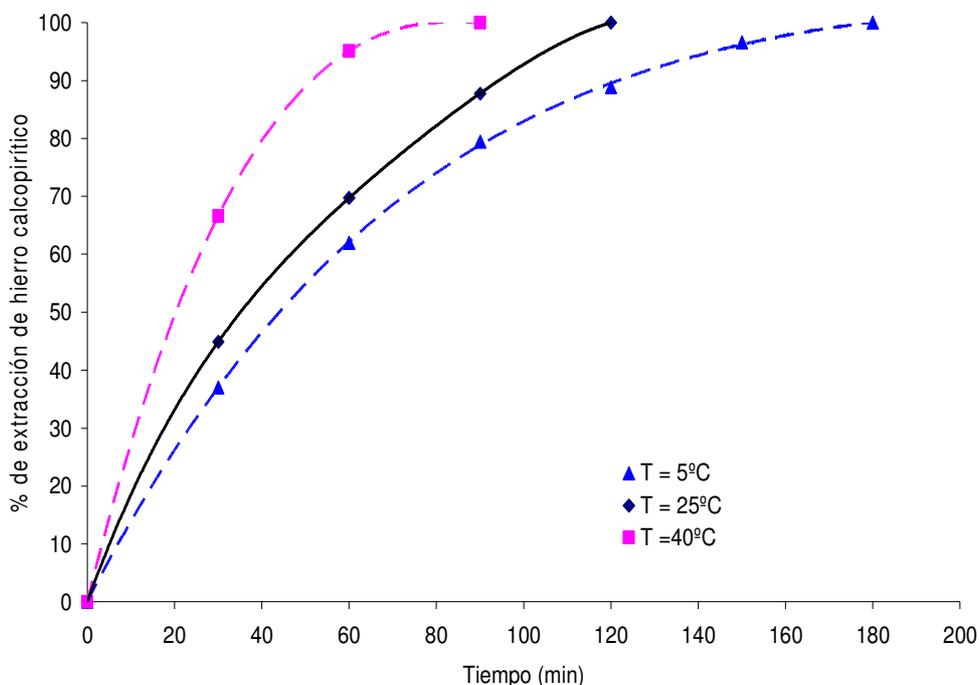


Figura 23. Extracción de hierro vs tiempo a tres temperaturas, empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y una corriente constante de 0.7A.

7.2.7.1. Efecto de la temperatura, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno.

La temperatura, como se ha visto en las secciones anteriores, es un parámetro que afecta considerablemente a la cinética de reducción de la calcopirita. Sin embargo, no se ha visto cómo este parámetro afecta a la generación del hidrógeno monoatómico. Por ello, se decidió estudiar el efecto de la temperatura sobre el mecanismo de evolución de hidrógeno. En la Figura 24, se muestran las curvas de polarización catódica sobre un electrodo de trabajo de aluminio, como el que se ha estado mencionando en todos los experimentos de microelectrólisis, para tres temperaturas (5°C, 25°C y 40°C) en 1 M H₂SO₄. Se puede observar que para una temperatura de 5°C, la pendiente de Tafel correspondiente a la reacción de formación del hidrógeno monoatómico surge de -0.28V a -0.50V; si continua avanzando hacia potenciales más negativos, a partir de un sobre-potencial de -0.50V se aprecia un cambio de pendiente de -0.117V a -0.066V (ver Tafel 2) que indica la evolución del hidrógeno gas por la recombinación electroquímica del hidrógeno monoatómico. Lo anterior implica que a pesar de que el hidrógeno monoatómico, a bajas temperaturas, se desorbe hasta un sobre-potencial de -0.5V; la posible baja cobertura de hidrógeno monoatómico resultaría en que la reacción de reducción de la calcopirita sea más lenta. Por lo que la baja temperatura provoca que se tenga menos disponibilidad del agente reductor (hidrógeno monoatómico) y consecuentemente, afectaría a la lixiviación reductiva, tal y como sucedió en la lixiviación a 5°C donde se tuvo una conversión de calcopirita del 100% en un tiempo de 180 minutos. Sin embargo, cabe señalar que la lixiviación reductiva a esta temperatura (Figura 23) se llevó a cabo en un sobre-potencial de -0.6 V, por lo que al leer este sobre-potencial en la Figura 24, se puede apreciar que la lixiviación se operó en la región donde también se tiene generación de hidrógeno gaseoso, donde la pendiente de Tafel tiene un valor de -0.06V, y como se ha mencionado en las secciones anteriores, esta zona tiene como paso determinante a la desorción electroquímica del hidrógeno monoatómico^[23].

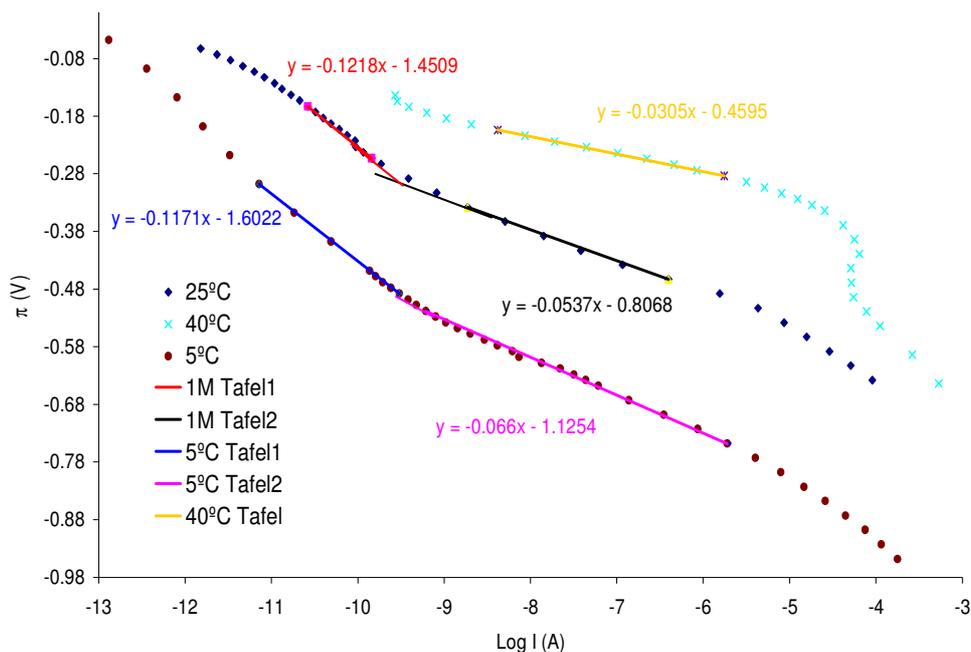


Figura 24. Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 0.196 cm^2 de área activa, y un contraelectrodo de grafito, a tres temperaturas, utilizando una solución 1M de H_2SO_4 y una velocidad de rotación de 1200rpm.

Si se aumenta la temperatura a 25°C el comportamiento es idéntico al ya discutido en la Figura 22 para el caso de 1M: generación del hidrógeno monoatómico y la posterior desorción electroquímica de dicho hidrógeno a partir de -0.27V . Cabe destacar, que conforme se va aumentando el sobre-potencial, la formación del hidrógeno monoatómico es mayor comparada con la de 5°C , esto se puede ver si se compara la corriente para las dos temperaturas a un sobre-potencial de -0.27V . A este sobre-potencial la corriente para 25°C es mayor que la de 5°C , por lo que conforme se aumenta la temperatura la reducción de los protones aumenta, teniendo como consecuencia, probablemente, una mayor cobertura del hidrógeno monoatómico. Este hecho explica porque en la lixiviación reductiva a 25°C de la Figura 23 se alcanzó el máximo de conversión de calcopirita en un tiempo menor al de 5°C .

Finalmente, si se incrementa la temperatura a 40°C , el mecanismo cambia totalmente. Se aprecia que la recta de color amarillo, tiene un pendiente de Tafel de -0.03V ; este valor corresponde al de la recombinación química, es decir, se forma más hidrógeno monoatómico pero la temperatura cambia la energía de la superficie y causa que se forme el hidrógeno gas fácilmente. Esta probable alta disponibilidad de hidrógeno monoatómico, explica porque la reducción de la calcopirita es más rápida

conforme se incrementa la temperatura tal y como se vio en la Figura 23. Sin embargo, se debe tener presente que también se está produciendo hidrógeno gas y afectando la eficiencia del proceso.

7.2.8. Modelo del núcleo decreciente.

El modelo de núcleo decreciente (MND) se ha empleado para describir la velocidad de lixiviación oxidativa o reductiva en minerales y concentrados no-porosos (Lapidus, 1992)^[24]. Las condiciones para su cumplimiento son que el proceso sea llevado a cabo isotérmicamente y que la concentración del reactivo fluido se mantenga constante durante la lixiviación (o sea que su consumo, por reacciones secundarias o debido a un elevado porcentaje de sólidos, sea relativamente baja en comparación con la concentración inicial). Cuando el sistema adhiere a dichas restricciones, el modelo plantea etapas que se llevan a cabo en serie: transferencia del reactivo fluido desde el seno de la solución hacia la superficie del mineral, la difusión en el interior de la partícula mineral hasta el sitio donde se encuentra el reactivo sólido y finalmente la reacción química. Desde el punto de vista de escalamiento, es importante determinar el paso que controla a la velocidad del proceso de lixiviación. Para ello, es necesario determinar, en primer término, si el comportamiento de extracción de hierro calcopirítico es consistente con el MND. Lo anterior significaría que se mantienen constantes las concentraciones de los reactivos y el mecanismo a lo largo de la lixiviación. A partir de esta determinación, se puede establecer la etapa controlante.

Como se mencionó anteriormente, una de las condiciones para que cumpla el modelo del núcleo decreciente es que se tenga un reactivo fluido, que en este caso sería el que estaría interactuando directamente con los gránulos de calcopirita, es decir, este sería el agente reductor. Sin embargo, el hidrógeno monoatómico quien se cree que es el agente reductor se forma en la superficie del aluminio reticulado de la celda electrolítica que se está usando para llevar a cabo la lixiviación reductiva de calcopirita, y esto haría pensar que no cumpliría el MND. Sin embargo, de acuerdo con Blech y Kruger^[25], se encontró evidencia de que el hidrógeno monoatómico puede desplazarse de la superficie del cátodo hacia la solución electrolítica, una distancia de 1 mm. Teniendo en mente este hallazgo, se pensó que el MND podría aplicarse para ajustar los resultados experimentales a este modelo. Sin embargo, cabe señalar que existen muchas dudas al

respecto, y para corroborarlo sería necesario entender cabalmente cómo es que sucede este proceso, y para probarlo se tendría que realizar una investigación detallada en la forma en que se produce el hidrógeno monoatómico y se transporta a la solución para ver si esto es posible. Por el momento se considerará válida la idea de Blech y Kruger.

Tomando en cuenta lo anterior, se analizaron, con el modelo del núcleo decreciente, los resultados de las electroreducciones para diferentes niveles de acidez y temperaturas, mostrados en las Figuras 21 y 23, respectivamente. Los datos se ajustaron bien al modelo cuando la etapa controlante es la cinética química de la reacción (ecuación 31)^[26], como se puede observar en las Figuras 25 y 26:

$$t = \frac{2R_p \rho_M}{\mathfrak{K}} (1 - (1 - X)^{1/3}) = \frac{2R_p \rho_M}{kC_A^n} (1 - (1 - X)^{1/3}) \quad (31)$$

donde, t = tiempo, R_p = radio de la partícula, ρ_M = ley de calcopirita en el concentrado, $\mathfrak{K} = kC_A^n$ = velocidad de la reacción y X = conversión fraccional. Dicho resultado es el esperado dado que la reacción de reducción de calcopirita involucra la transformación a otra fase sólida, la cual es relativamente difícil.

Sin embargo, al analizar cuidadosamente las pendientes con respecto a la concentración de ácido y la temperatura de la solución, existen varias inconsistencias. Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con los sobre-potenciales a los que se está operando el proceso de lixiviación, se encontró que se está produciendo también hidrógeno gas. No obstante, aparentemente el modelo aplica, porque el hidrógeno monoatómico está siendo empleado para llevar a cabo la reducción, tal y como se aprecia en la Figura 25. Además del buen ajuste de los datos, se aprecia que la constante cinética disminuye para las concentraciones de 0.5M y 2M de H_2SO_4 , lo cual podría estar relacionado con la producción del hidrógeno naciente a partir de los protones, así como con la desorción de dicho hidrógeno.

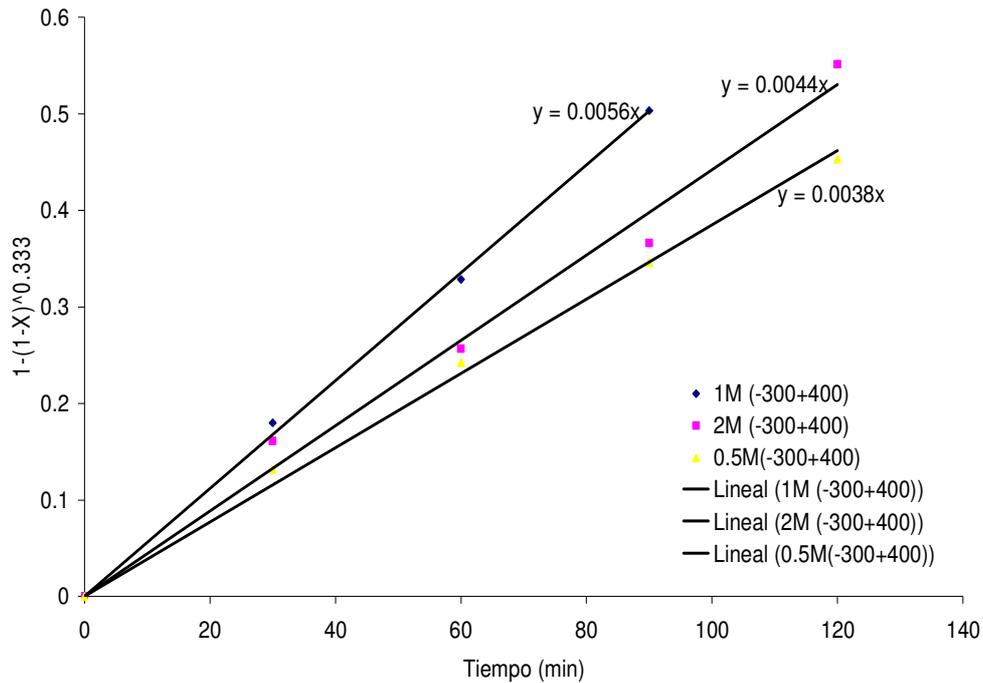


Figura 25. Gráfica de los datos de conversión vs tiempo para tres concentraciones de H₂SO₄ empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, ajustados al modelo del núcleo decreciente (MND) para un control por reacción, empleando 2.5 g de mineral en 250 ml de la solución ácida a temperatura ambiente y corriente de 0.7A.

Ahora si se analiza lo que pasa con la temperatura, para este caso, se puede apreciar en la Figura 26; que los datos de las electrolixivaciones de la Figura 23 se ajustan al MND para un control por reacción.

El efecto que se aprecia en la Figura 26, se puede relacionar con el incremento de la velocidad de reacción con la temperatura; sin embargo, se debe tener en cuenta que conforme se aumenta la temperatura de la solución se puede acelerar la desorción química (ecuación 15) tal y como se observó en los experimentos de microelectrólisis de la sección 7.2.7.1.

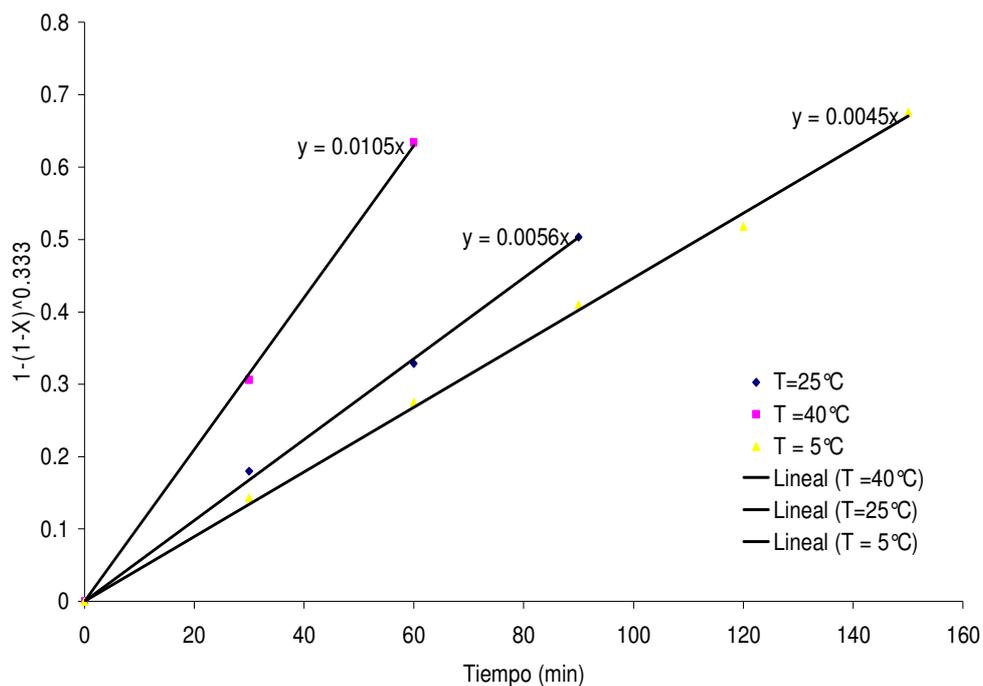


Figura 26. Gráfica de los datos de conversión vs tiempo para tres temperaturas empleando DSA como ánodo y aluminio reticulado como cátodo, ajustados al modelo del núcleo decreciente para un control por reacción, empleando 2.5 g de mineral en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a una corriente de 0.7A.

Esto se aprecia claramente en una gráfica tipo Arrhenius para calcular la energía de activación del proceso (Figura 27), donde está graficado el logaritmo de las pendientes de la Figura 26 en función del inverso de la temperatura; es evidente que el ajuste a una línea recta es dudoso. Además, tomando el valor de la recta trazada, la energía de activación calculada (aprox. 17 kJ/mol) no corresponde a un proceso controlado por reacción química. Esto hace pensar que el modelo del núcleo decreciente no cumple, sin embargo, los ajustes realizados para todos los experimentos de acidez y temperatura fueron muy buenos. La inconsistencia más clara está la relacionada con el cálculo de la energía de activación, en donde se piensa que esta aparente contradicción se debe a que, al llevar a cabo alguna variación de la temperatura, el mecanismo cambia, tal y como se determinó en la sección 7.2.7.1.

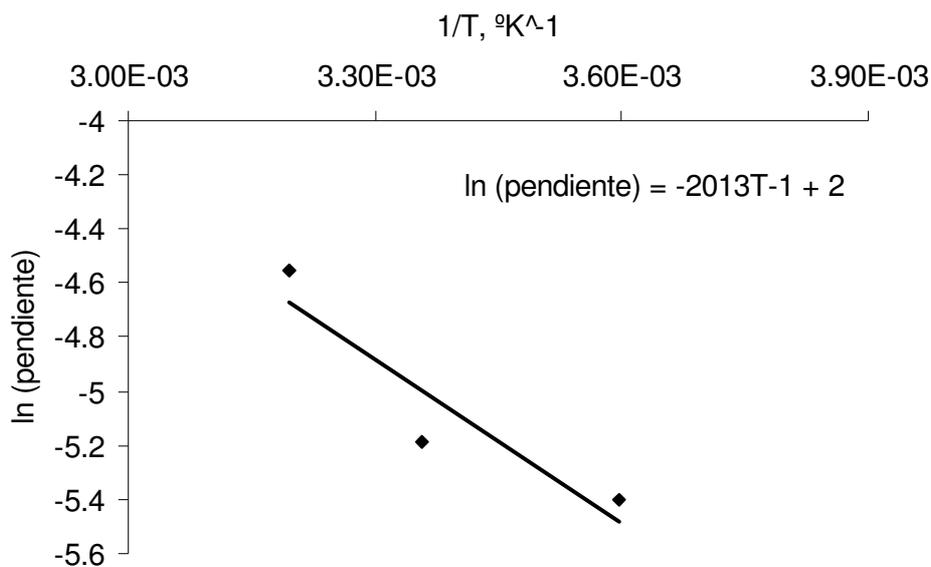


Figura 27. Gráfica tipo-Arrhenius (ln pendiente de la Figura 26 vs 1/T) para calcular la energía de activación del proceso de reducción.

Como se mencionó anteriormente, al variar la temperatura cambia el mecanismo, y para poder llevar a cabo una aproximación tipo Arrhenius es un requisito indispensable que el mecanismo no cambie, para así poder realizar un cálculo preciso de la energía de activación del proceso a partir de la constante cinética. Estos resultados, muestran nuevamente la complejidad de este proceso de lixiviación, y para poder descartar totalmente la funcionalidad del MND en este proceso, se tendría que estudiar detalladamente la generación del hidrógeno monoatómico y si este se puede transportar en la solución, tal y como se encontró en la literatura.

Sin embargo, se debe considerar que el MND es sólo una aproximación, y para poder determinar el modelo cinético que representa a este proceso de lixiviación, se necesitaría entender claramente, el mecanismo de las reacciones, y cómo es que lleva a cabo el transporte de las especies y de esta manera poder tomar en cuenta todas las contribuciones de las reacciones en la velocidad de reducción de la calcopirita.

8. Conclusiones.

En el presente trabajo de investigación se estudiaron, en una primera instancia, las variables que afectan a la electroreducción de la calcopirita en una celda electrolítica, empleando aluminio como cátodo así como RVC, grafito y DSA como ánodos. Con la finalidad de tener a futuro un método hidrometalúrgico alternativo para formar una fase menos refractaria de cobre a temperaturas relativamente bajas. El probable agente reductor es el hidrógeno nascente que se forma sobre el cátodo, como una especie intermedia, antes de la generación de hidrógeno gaseoso. Los resultados de las lixiviaciones empleando aluminio reticulado como cátodo y DSA como ánodo, demuestran que la velocidad de reducción de la calcopirita se ve afectada enormemente por la interrelación de varias reacciones que se llevan a cabo simultáneamente en la celda electroquímica. Por un lado se tiene el efecto catalítico del ión ferroso (Fe^{2+}), proveniente de la matriz de calcopirita, para la generación del hidrógeno gas. Por otro, ocurre la desorción electroquímica del hidrógeno nascente en un potencial de -1.7V vs SSE. Los parámetros involucrados implícitamente en las reacciones mencionadas son la densidad de corriente, el pH, la temperatura y el porcentaje de sólidos. Mediante el análisis de las pendientes Tafel de las reacciones que ocurren en el cátodo (aluminio), se encontró que dichos parámetros, que afectan considerablemente a la formación del hidrógeno nascente, por ello a bajos pHs y temperaturas, la generación de dicho hidrógeno es menor, provocando que la velocidad de electrolixiviación disminuya. Para el caso de la temperatura, se encontró que el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno cambia con el aumento de la temperatura.

Por parte del ajuste de los resultados experimentales al MND, se encontró que los datos se ajustan a este modelo, sin embargo, cabe recordar que este modelo se empleó sólo como una aproximación y por la misma complejidad del proceso de lixiviación, sería interesante estudiar detalladamente cómo se llevan a cabo las reacciones en este proceso y cómo es que se transportan las especies, para así poder desarrollar un modelo que represente la mayoría de los fenómenos involucrados en la lixiviación reductiva de calcopirita.

De la caracterización de los productos sólidos en la fase mineral, se encontró que el probable producto principal de la electroreducción de calcopirita fue la calcocita. Si bien es cierto que esta fase mineralógica de cobre es menos refractaria, los resultados de las pastas de carbón muestran que sólo se puede recuperar aproximadamente la mitad del cobre de la calcocita, debido a que al llevar a cabo su oxidación una parte se disuelve y otra se oxida a covelita. Sin embargo, para que estos resultados sean

contundentes, sería necesario analizar los residuos de las lixiviaciones mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y de difracción de rayos X. Al mismo tiempo, sería aconsejable repetir las caracterizaciones con las pastas de carbón, realizando un estudio de barrido de potencial con la técnica de voltamperometría cíclica en dirección negativa y positiva.

Hasta el momento, solo se ha explorado el aluminio como material catódico y para llevar a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita con altos rendimientos a calcocita, se necesita operar la celda electrolítica con un potencial en el cátodo de $-1.7V$ vs SSE; en este potencial, además de producir el hidrógeno naciente, se genera hidrógeno gas que disminuye, al igual que el ión ferroso, la eficiencia de corriente del proceso.

Este trabajo abre las perspectivas para continuar la investigación por el lado del estudio detallado de la formación del hidrógeno monoatómico y su interacción como agente reductor, además de investigar sobre su transporte en solución, para así poder entender más claro cómo es que se lleva a cabo la interacción del agente reductor con la calcopirita. Por otra parte se puede continuar investigando materiales tanto anódicos como catódicos (de alta durabilidad) que promuevan altas eficiencias de corriente y altas conversiones de calcopirita. Por un lado, es necesario encontrar electrocatalizadores catódicos que favorezcan la producción de hidrógeno naciente, probable agente reductor, a altos sobrepotenciales (más positivos a $-1.7V$ vs SSE), con la finalidad de tener una alta cobertura de dicho agente y disminuir la producción del hidrógeno gas como reacción parásita. De esta manera se puede reducir la calcopirita de manera más eficiente. Por otra, investigar electrocatalizadores anódicos, como el DSA empleado en las lixiviaciones, que favorezcan la oxidación del agua y del ácido sulfhídrico, generado en la lixiviación reductiva de calcopirita, a azufre y no la oxidación del ión ferroso.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. Habashi, F., A Textbook of Hydrometallurgy, Editorial Métalurgie Extractive Québec, pp. 307, 311 y 314,(1999).
2. D. Dreisinger, N Abed, “A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis”, Hydrometallurgy, 66(2002) 37-57.
3. G.W. Warren, H.J. Sohn, M.E. Wadsworth, T.G.Wang, “The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of CuFeS_2 ”, Hydrometallurgy, 14(1985)133-149.
4. G.T. Lapidus y F.M. Doyle, “Reductive Leaching of Chalcopyrite by Aluminum“, ECS Transactions, 3(2),(2006)189-196.
5. D. Dreisinger, “Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper”, Article in Press, Hydrometallurgy, xx(2006) xxx-xxx.
6. M.M. Antonijevic, Z.D. Jankovic y M.D. Dimitrijevic, “Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid”, Hydrometallurgy, 71(2004)329-334.
7. J.E. Dutrizac, Metall. Trans. 9B(1978)431.
8. J.E. Dutrizac, Metall. Trans. 12B(1981)371.
9. Havlik, T. Skrobjan, M. Balaz, P., Kammel, R., Int. J. Miner. Process, 43(1995)1.
10. Hiskey, J.B., Wadsworth, M.E., “Galvanic Conversion of Chalcopyrite“, Metall. Trans. 6B(1975)183-190.
11. Sohn, H.J., Wadsworth, M.E., “Reduction of chalcopyrite with SO_2 in the presence of cupric ions”, JOM, 32(11),(1980)18-22.
12. Hackl, R. P., Dreisinger, D.B., Peters, E., Reverse Leaching of Chalcopyrite: Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, Copper, W.C., Lagos, G.E., Ugarte, G. (Eds), Proceedings of an International Conference, organized by the Metallurgical Society of CIM, the Chilean Institute of Mining Engineers and the University of Chile, held at the University of Chile, Santiago, Chile, Volume 3(1987)181-200.
13. Chae, D.J., Wadsworth, M.E., “Modeling of the leaching of Oxide Copper Ores”, Utah Univ. Press,(1979)p.62.
14. M.B. Shirts, J.K. Winter, P.A. Bloom y G.M. Potter, Salt Lake City Metall. Res. Cent., U. S. Bur. Mines, Salt Lake City, UT, USA. U. S., Bur. Mines, Rep. Invest. (1974).

15. T. Biegler, D.A. Swift, "The electrolytic reduction of chalcopyrite in acid solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, 6(1976)229-235.
16. T. Biegler y D.C. Constable, "Cathodic Electrolysis of Sulphide Minerals", *Patente Australiana no. 495175 (1975)*.
17. Shreir, L.L., "Corrosion": Volume 1: Metal/Environmental Reactions", 2nd Edition, L. L. Shrier, ed., *Newnes-Butterworths, London/Boston*, pp.9-48, (1976).
18. I. Lázaro, N. Martínez-Medina, I. Rodríguez, E. Arce, I. González, *Hydrometallurgy*, 38(1995)277-287.
19. Brage, M.C., Lamache, M., Bauer, D., "Contribution a l'étude des Sulfures de Cuivre non Stoechiométriques", *Electrochim Acta*, 24(1979)25-30.
20. A.E. Elsherief, "The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution", *Minerals Engineering*, 15(2002)215-223.
21. A.E. Elsherief, A.E. Saba, S.E. Afifi., "Anodic leaching of chalcocite with periodic cathodic reduction", *Minerals Engineering*, 8(1975)967-978.
22. Elsa M. Arce, Ignacio González., "A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution", *Int. J. Miner. Process.* 67(2002)17-28.
23. Krishtalic, *Charge transfer reactions in electrochemical and chemical processes*, Editorial Plenum Publishing Corporation, pp. 64-66,(1986).
24. G. Lapidus. "Mathematical Modelling of Metal Leaching in Nonporous Minerals", *Chemical Engineering Science*, 47(8),(1992)1933-1941.
25. I. A. Blech and J. Kruger, "Further Evidence for Monoatomic Hydrogen as a Darkening Agent in Chemography", *Journal of Electrochemical Society. Brief Communication*, (1984)2455-2456.
26. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, 2a Edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 361-377, (1972).
27. <http://ciencias.ucv.cl/quimica/mod4/q4m3a005.htm>

ANEXO I - GENERALIDADES.

AI.1 - El cobre y sus aplicaciones.

El cobre y sus aleaciones tienen muchas características que lo hacen muy útil para una gran cantidad de aplicaciones y productos. Por ejemplo, el bronce es una aleación de cobre y estaño; otra aleación es la formada por cobre y zinc. Ambas fueron utilizadas por el hombre por cerca de 2000 años.

La historia moderna del cobre comienza con el descubrimiento de la electricidad y los inventos basados en ella. En el mundo actual, la razón de consumo de cobre es proporcional a los estándares de vida de la sociedad. El uso fundamental del cobre es en equipos eléctricos, computadoras, telecomunicaciones y en la construcción, donde cables y alambres de diversos grosores se utilizan para conducir la electricidad. En los países industrializados, como Estados Unidos, las aplicaciones eléctricas utilizan el 70% del cobre comercializado.

El cobre también tiene aplicaciones no eléctricas, que incluyen máquinas industriales, equipos domésticos y comerciales de refrigeración y maquinaria agrícola. En la construcción además de las instalaciones eléctricas se incluyen instalaciones sanitarias de gas y desagüe de aguas y usos arquitectónicos en cubiertas y revestimientos.

Otros usos del cobre incluyen pigmentos químicos inorgánicos, joyas, artículos decorativos, etc. El cobre químico es usado en la agricultura, medicina, purificación de agua y en preservantes de madera.

Se asoma al siglo XXI en las nuevas aleaciones de alta dureza o de alta conductibilidad, en los superconductores, en aleaciones con efectos de memoria para las computadoras, en el desarrollo de la siembra y cosecha de especies marinas^[27].

AI.2 - Mineralogía del cobre.

En los yacimientos, el cobre se puede encontrar combinado principalmente con sales, que se clasifican en minerales oxidados y minerales sulfurados. También se puede encontrar en forma metálica como cobre nativo, aunque esto es poco frecuente.

A continuación se indican algunos ejemplos de minerales oxidados:

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Malaquita
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Calcantita
$CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$	Atacamita
Cu_2O	Cuprita

Algunos ejemplos de minerales sulfurados son los siguientes^[6]:

Cu_2S	Calcocita
$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	Calcopirita
$2Cu_2S \cdot CuS \cdot FeS$	Bornita

Debido a la difusión y reacción lenta del oxígeno atmosférico, los minerales oxidados se encuentran a un nivel más superficial que los sulfurados.

ANEXO II.- ELECTROLIXIVIACIONES EMPLEANDO DIVERSOS MATERIALES ANÓDICOS.

En esta sección se muestra el comportamiento de la reducción de calcopirita, empleando una placa de aluminio reticulado como cátodo en todos los experimentos, y se pretende mostrar el efecto, sobre la cinética de reducción de calcopirita, de diversos materiales anódicos tales como RVC, grafito y DSA.

Antes de adentrarse en el estudio de las variables que afectan a la cinética de reducción de calcopirita, es necesario observar el comportamiento de la electroreducción de la calcopirita. Para ello se realiza el seguimiento de la reacción por medio de la cuantificación del hierro presente en la solución que proviene de la matriz de calcopirita. Cabe mencionar que la pirita contenida en el concentrado no sufre modificación a estas condiciones. Por eso, es importante notar que la electrolixiviación de todo el hierro representa únicamente al hierro calcopirítico^[4].

En la Figura 28 se puede ver claramente el comportamiento de la electroreducción de calcopirita con dos tamaños de partícula a una corriente controlada de 0.4A. Para la fracción de -300+400 (Fig. 28a), se puede apreciar que durante todo el tiempo de reacción la velocidad de extracción de hierro es mayor que la que se observa para la fracción de -150+300 (Fig. 28b). En efecto al final de la reacción, el porcentaje de extracción de hierro es mayor para el tamaño de partícula más fino.

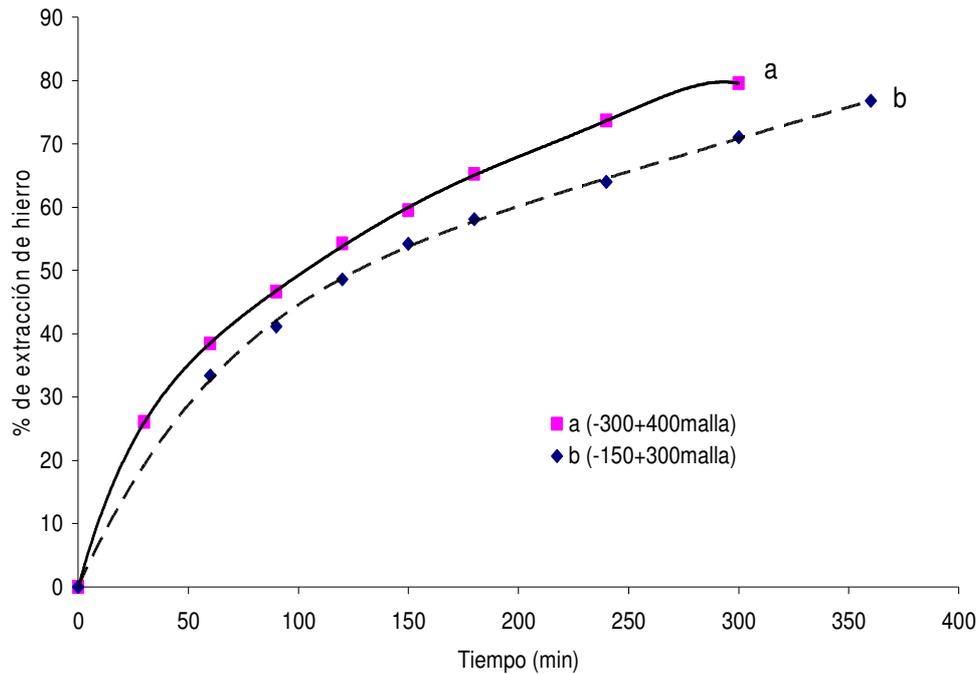


Figura 28. Curvas de extracción de hierro vs tiempo para RVC reticulado que se usa como ánodo y Aluminio reticulado como cátodo a corriente controlada de 0.4A, empleando 2.5 g de mineral con dos tamaños de partícula, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400 rpm y temperatura ambiente.

Cabe señalar que se repitió varias veces el experimento de la fracción de -300+400 y no se obtuvo reproducibilidad. Este hecho se atribuye a que al final de los experimentos, el electrodo de RVC parecía estar desgastado, es decir el área del electrodo estaba cambiando constantemente. Lo anterior también se podía ver reflejado en el potencial de la celda electrolítica que aumentaba de 3.4V a 5V conforme avanzaban los experimentos.

Tomando en cuenta esta característica de la modificación del área anódica, se decidió probar con grafito, que es un material químicamente semejante al RVC, pero con la diferencia de no presentar una estructura reticulada. Lo anterior significa que si se llegase a presentar el desgaste del electrodo, su área superficial no cambiaría y la superficie podría ser renovada fácilmente al lijarla.

De esta manera, se realizó un experimento a corriente controlada de 0.4A con grafito como ánodo con la fracción de -150+300 del concentrado, debido a que se contaba más mineral de esta fracción. La Figura 29 muestra que en los primeros 100 minutos la extracción de hierro es igual a la del RVC, pero después de un tiempo de 150 minutos el porcentaje de extracción llega a estancarse habiendo convertido solamente un 40%.

Si bien en ambos experimentos (RVC y grafito) la corriente se mantuvo controlada en 0.4A, el potencial de celda varió: 2.8V para el electrodo de grafito comparado con 3.4 V con el RVC. Este hecho dio la pauta para realizar un nuevo experimento con grafito, aumentando la corriente a 0.7A para tener un potencial de celda de 3.4V y de esta manera poder compararlo con el RVC al mismo potencial de celda.

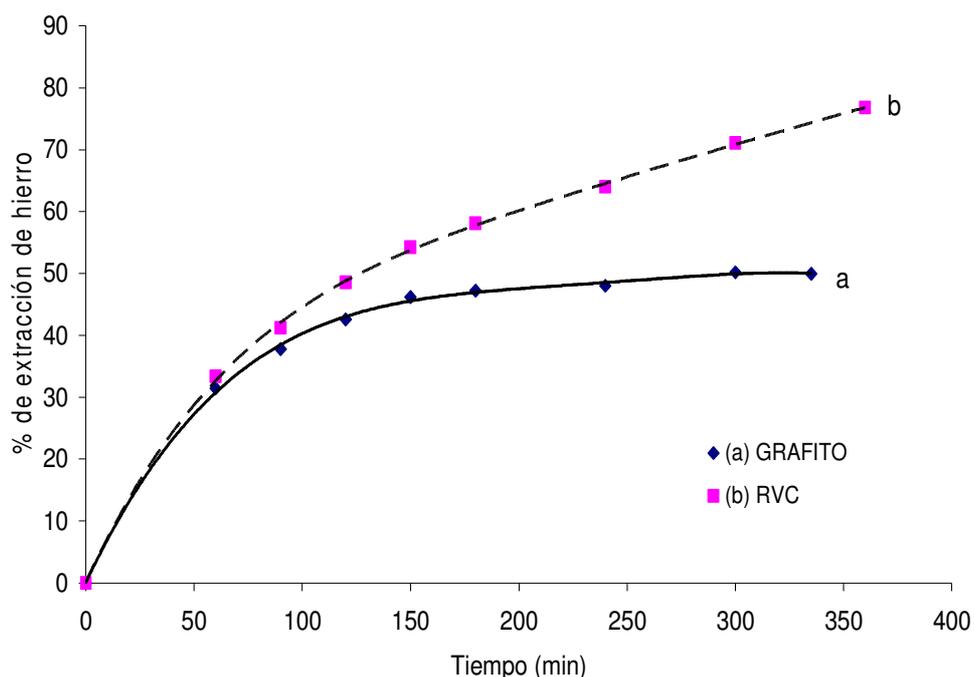


Figura 29. Curvas de extracción de hierro vs tiempo para RVC reticulado y grafito como ánodos y Aluminio reticulado como cátodo a corriente de controlada de 0.4A, empleando 2.5 g de mineral con un tamaño de partícula de -150+300 mallas en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente.

Se puede apreciar en la Figura 30, la variación del potencial de celda para el grafito afecta de manera favorable el porcentaje de extracción; durante todo el periodo de reacción la extracción de hierro para el caso de 0.7A es mayor que para el de 0.4A. De hecho, el porcentaje de extracción final fue de 80%, el cual es similar al porcentaje de extracción con RVC (ver Figura 29). Cabe destacar que con grafito los resultados son reproducibles.

Sin embargo, el problema del consumo del electrodo de grafito no se ha resuelto

completamente; si bien se desgasta en menor proporción que el electrodo de RVC, el consumo de éste no es económico a niveles industriales, al tener que renovar los electrodos continuamente. En este sentido, se experimentó con un ánodo de titanio recubierto de óxido de rutenio (DSA®), ya que ofrece una alta durabilidad.

Considerando que a una intensidad de corriente de 0.7A para el caso de grafito se obtuvo una mejor extracción de hierro, se realizó un experimento a dicho amperaje empleando DSA. La Figura 31 muestra la curva de extracción de hierro, para la fracción de -300+400, donde la (Fig. 31a) representa el proceso de lixiviación con DSA. Se observa un comportamiento similar al de grafito (Fig. 31b) en los primeros 100 minutos. Después de este tiempo la velocidad de reacción es mayor con el DSA, y se llega al equilibrio en 150 minutos en donde la extracción de hierro alcanza un valor del 90% (todo el hierro calcopirítico).

Por lo tanto, se puede concluir que el ánodo de DSA mejora la velocidad de extracción de hierro considerablemente. Con el grafito se necesita el doble de tiempo de electrolixiviación para extraer aproximadamente el 80% del hierro. Esto representaría un aumento en los gastos de operación del proceso debido a que se necesita consumir más energía eléctrica para llevar a cabo la lixiviación.

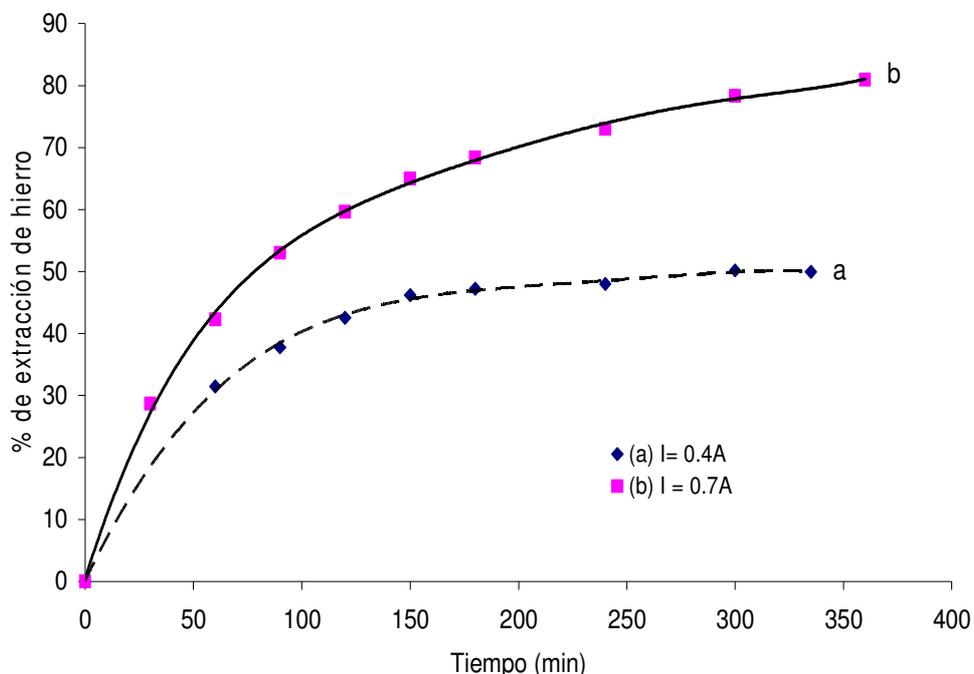


Figura 30. Curvas de extracción de hierro vs tiempo, empleando un ánodo de grafito y un cátodo de aluminio reticulado a corriente de controlada de 0.4A y 0.7 A, empleando 2.5g de mineral tamizado en -150+300 mallas en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y temperatura ambiente.

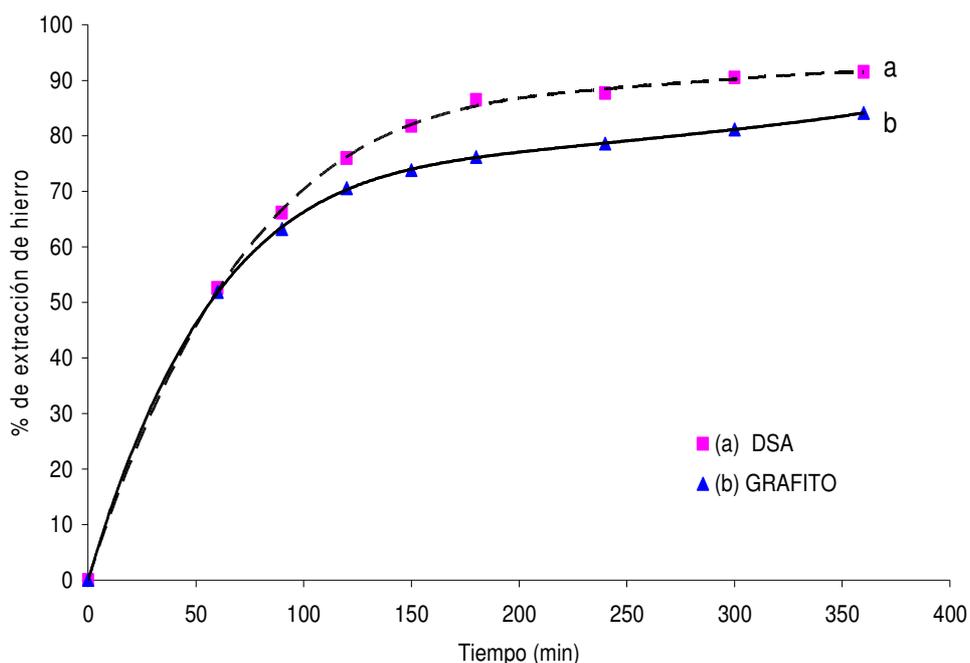


Figura 31. Curvas de extracción de hierro vs tiempo empleando ánodos de grafito y DSA y aluminio reticulado como cátodo a corriente de controlada de 0.7A, empleando 2.5 g de mineral tamizado en (-300+400 mallas) en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente.

Sin embargo, no deja de llamar la atención que el material del ánodo afectaría al proceso de electroreducción. Es probable que los productos de oxidación en este sistema, sobretodo el ión férrico resultado de la oxidación del ión ferroso, afecten la formación o disponibilidad del hidrógeno nascente. Por lo anterior, se propuso estudiar la reacción de oxidación de ión ferroso a nivel microelectrólisis sobre los tres materiales anódicos. Para dicho propósito, se generaron voltamperogramas, en sentido positivo iniciando desde el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés), de soluciones de $FeSO_4$ en ácido sulfúrico (ver la Sección 6.4) utilizando los siguientes electrodos de trabajo: un disco de carbón vítreo con área de 0.196 cm^2 , grafito con área activa de 0.196 cm^2 y una placa de DSA con área activa de 0.196 cm^2 . En la Figura 32, se puede observar el efecto de la oxidación del ión ferroso (0.1M, 0.2M y 0.38M) en una solución 1M H_2SO_4 a temperatura ambiente para el material anódico de carbón vítreo. Para las tres concentraciones de ión ferroso se observa que cuando se va en dirección anódica (positiva) a partir del OCP, aparece un pico característico de oxidación del ión ferroso a férrico en un potencial de 450mV; posteriormente cuando se invierte el potencial en 1200mV hacia dirección negativa, aparece un pico de reducción en -400mV que corresponde a la reducción del ión férrico a ferroso. Aparentemente esta reacción de reducción no es totalmente reversible porque la magnitud de este pico es menor comparado con el pico de la oxidación.

También se puede apreciar que conforme se aumenta la concentración del ión ferroso en la interfase sólido-líquido, incrementa el pico de oxidación del ión ferroso a férrico. Lo anterior puede ser perjudicial para la eficiencia del proceso ya que el ión férrico puede consumir una parte del hidrógeno naciente, resultando en una menor eficiencia del proceso; este efecto negativo va a cobrar más importancia conforme se intenta reducir más mineral de calcopirita (mayores % de sólidos).

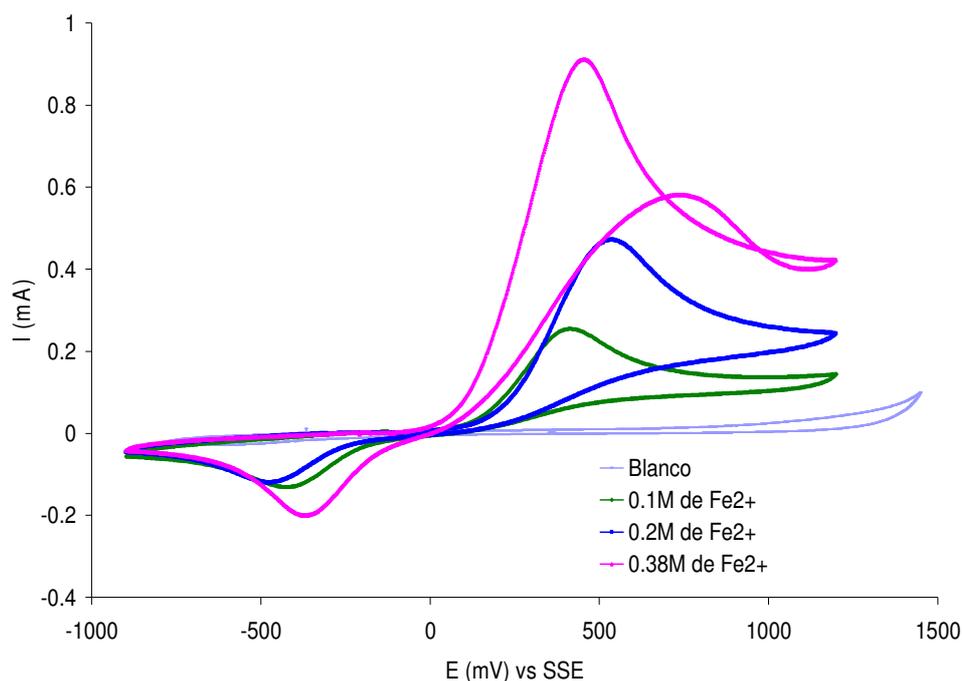


Figura 32. Voltamperometrías cíclicas para el electrodo de trabajo de Carbón vítreo con área de 0.196 cm^2 y un contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en un dominio de potencial de -900 mV a 1200 mV , empleando diferentes concentraciones de ión ferroso en $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a temperatura ambiente.

De manera análoga sucede para la oxidación del ión ferroso en el ánodo de grafito (ver Figura 33), donde se aprecia la reacción reversible de oxidación en un potencial de 50 mV ; cabe señalar que este pico aumenta con la concentración del ión ferroso. Si se compara el comportamiento de la oxidación del ión ferroso en carbón vítreo y grafito, se ve claramente de la Figura 33 que en el grafito se oxida más rápido al ión ferroso, reflejado en la intensidad de corriente del pico de oxidación; para una concentración de ión ferroso de 0.38 M , la intensidad del pico de oxidación es de 5 mA para el ánodo de grafito mientras para el carbón vítreo la intensidad de este pico es de 0.95 mA . Lo anterior explica el comportamiento observado en las electrolixivaciones de

la Figura 29, en donde la extracción de hierro calcopirítico no superó el 40% para el caso del ánodo de grafito; el ión férrico, producido en el ánodo, consume parte del agente reductor (hidrógeno nascente) para llevarse a cabo la reacción parásita de reducción a ión ferroso. Esta situación provoca un mayor consumo de energía al tener que aumentar la intensidad de corriente para que la reacción de reducción de calcopirita prosiga, como se vio en la Figura 30.

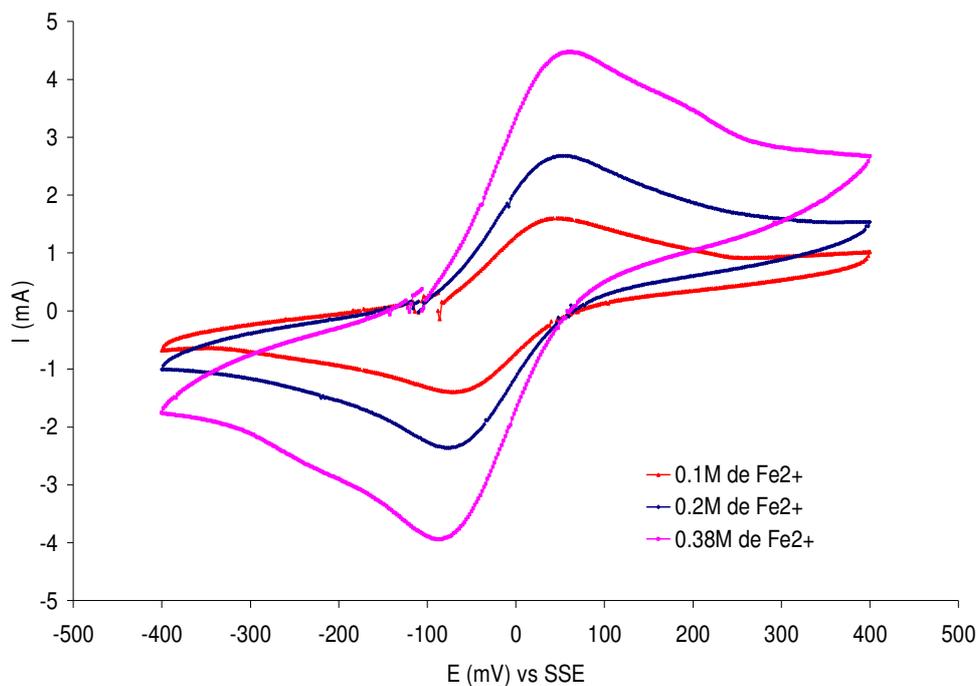


Figura 33. Voltamperometrías cíclicas para el electrodo de trabajo de grafito con área de 0.196 cm² y contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20 mV/s, empleando diferentes concentraciones de ión ferroso en 1M H₂SO₄ a temperatura ambiente.

Por otra parte, para el caso del ánodo de DSA, en la Figura 34 se observan los voltamperogramas que representan los procesos de oxidación en una solución 1M de H₂SO₄ solo (curva azul) y con 0.1M de ión ferroso (curva rosa). En ambos voltamperogramas se parte del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección positiva. Se puede apreciar que existe una ligera diferencia en un intervalo de potencial de 100 a 800mV, en donde la presencia del ión ferroso (curva rosa) se incrementa ligeramente la corriente. Sin embargo, a potenciales más positivos se incrementa bruscamente la corriente, lo que indica que a estos potenciales se oxida el medio acuoso a oxígeno.

Sin embargo, el proceso de oxidación del ión ferroso no es cuantitativo porque

este material anódico no es un buen electrocatalizador para llevar a cabo dicha reacción. Este hecho concuerda con lo observado en las electrolixiviaciones con DSA y grafito mostradas en la Figura 31, en donde se observó que el ánodo de DSA permitió una mayor velocidad de extracción de hierro calcopirítico. Lo anterior es resultado de la poca formación de ión férrico con este sistema, disminuyendo el consumo del hidrógeno naciente por reacciones parásitas como la reducción del ión férrico a ferroso.

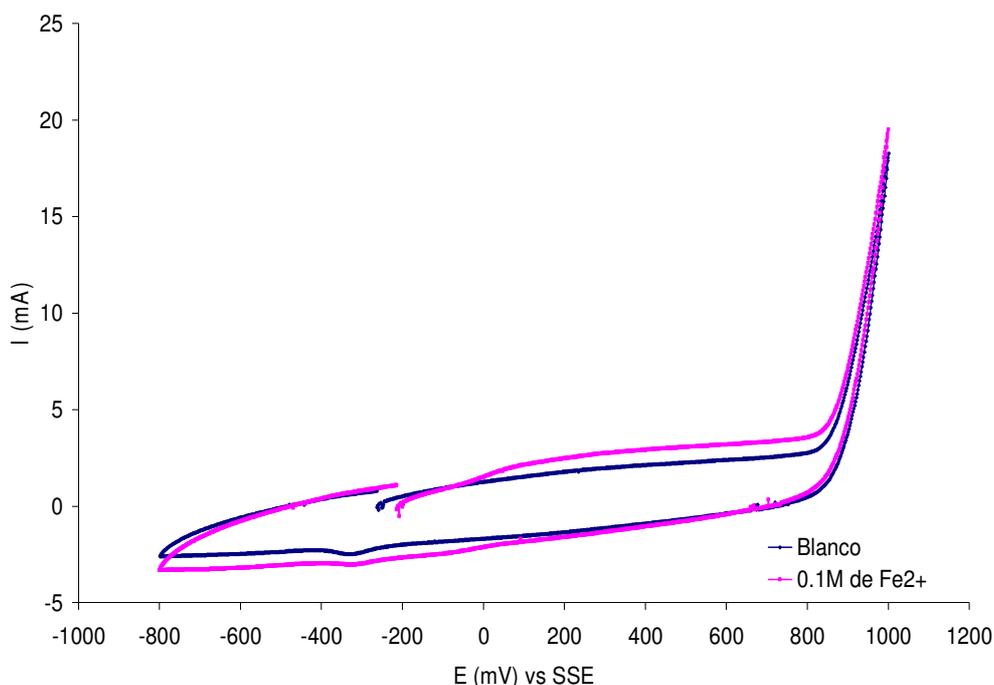


Figura 34. Voltametrías cíclicas para DSA con área geométrica de 0.196cm^2 y contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20mV/s en un límite de potencial de -800mV a 1000mV , para una solución $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ (blanco) y otra con ión ferroso en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a temperatura ambiente.

Es importante señalar que la concentración de ácido sulfúrico, no afecta mayormente a la reacción de oxidación del ión ferroso a férrico. Este efecto se demuestra claramente para los materiales de carbón vítreo y grafito en las Figuras 35 y 36, respectivamente. La variación de la concentración de ácido de sulfúrico; no provocó cambios importantes en la intensidad del pico de oxidación del ión ferroso, ubicado en 450mV y 50mV para el carbón vítreo y grafito respectivamente. Si bien es cierto que la reacción de oxidación de ferroso no se ve afectada por la concentración de ácido, esto no excluye que podría afectar tanto la generación de hidrógeno naciente en el cátodo de la celda electrolítica como la reducción de la calcopirita; se verán dichos efectos en la sección de resultados.

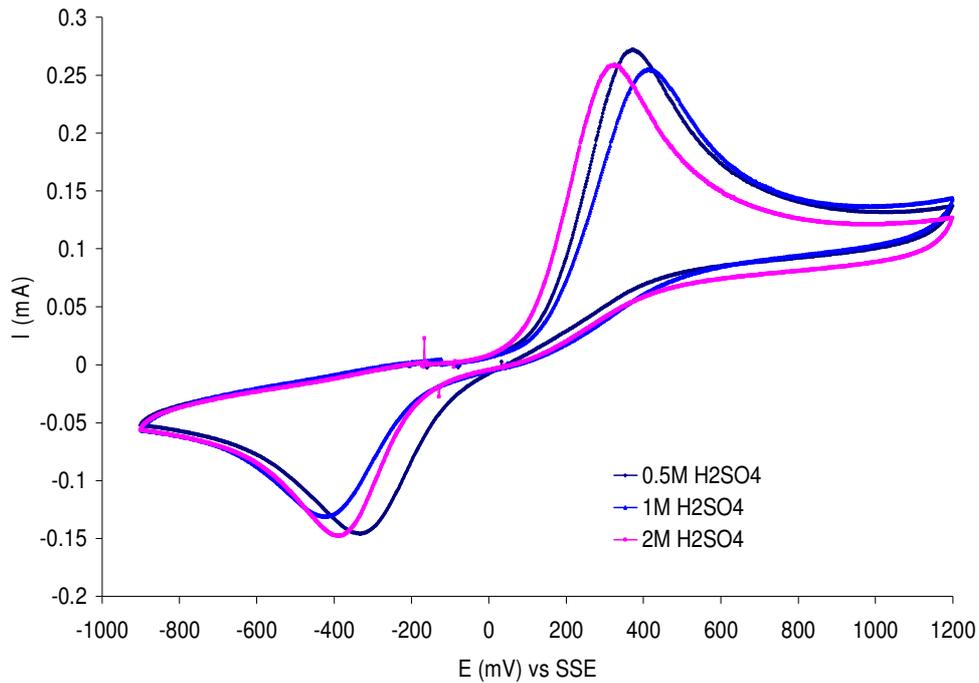


Figura 35. Voltamperometrías cíclicas para el electrodo de trabajo de carbón vítreo con área de 0.196cm^2 y contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en un dominio de potencial de -900mV a 1200mV , empleando diferentes concentraciones de H_2SO_4 a temperatura ambiente con 0.1M Fe^{2+} .

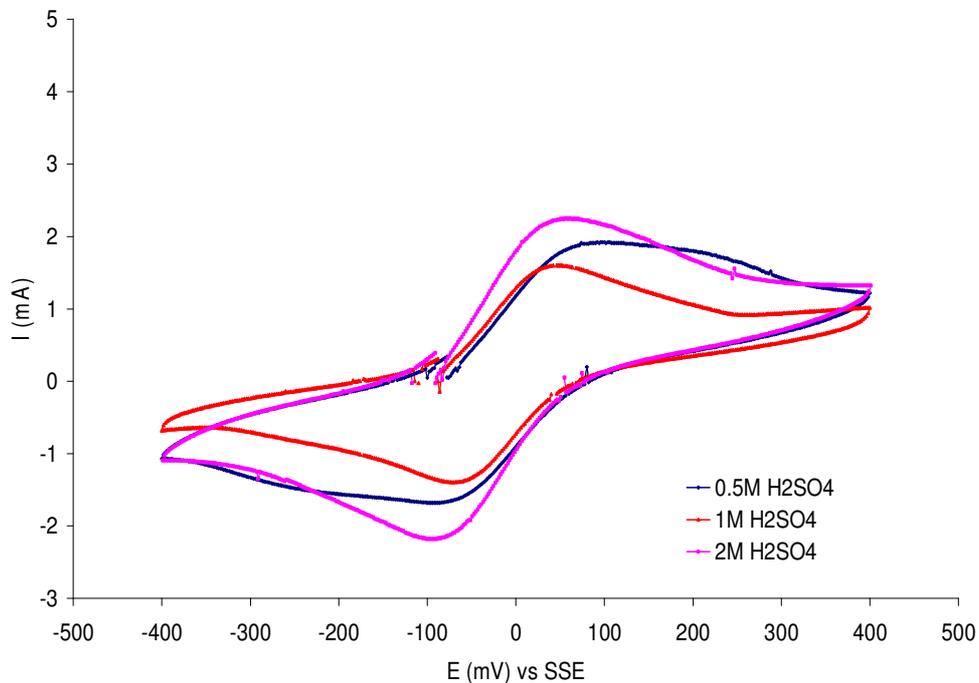


Figura 36. Voltamperometrías cíclicas para el electrodo de trabajo de grafito con área de 0.196cm^2 y contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20 mV/s en un dominio de potencial de -400mV a 400mV , empleando diferentes concentraciones de H_2SO_4 a temperatura ambiente con 0.1M de Fe^{2+} .

Por otro lado, para el caso de la variación de la temperatura, se puede apreciar en las Figuras 37 y 38, que los potenciales de oxidación del ión ferroso a férrico no se modifican (potenciales de 450mV y 50mV para el carbón vítreo y grafito, respectivamente). Sin embargo cabe señalar, que la cantidad de ión ferroso oxidada es mayor para el caso de 40°C (curva color azul), en ambos materiales anódicos.

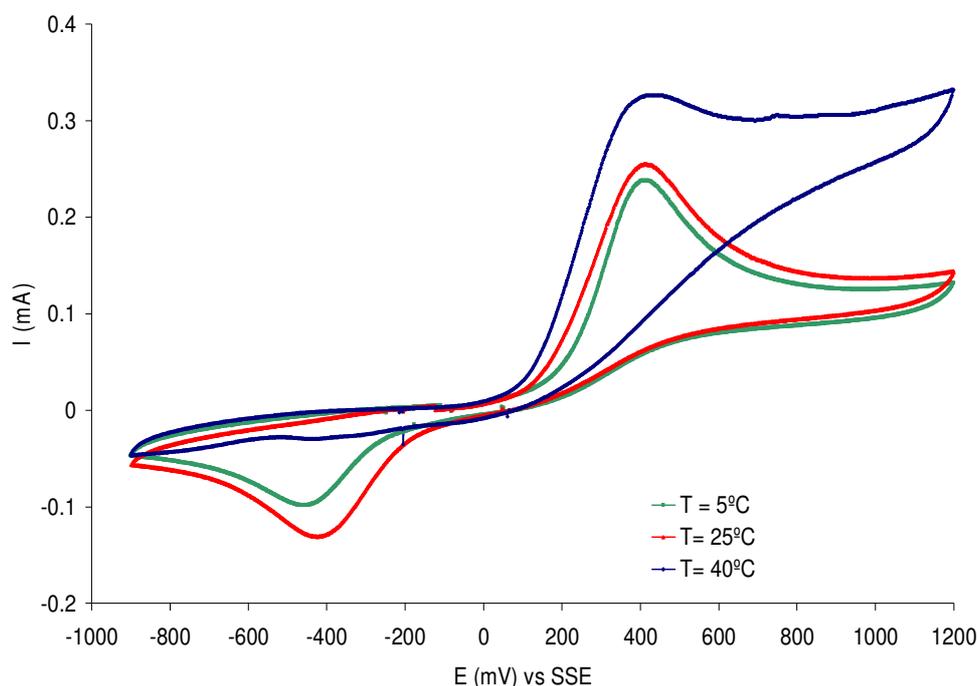


Figura 37. Voltametrías cíclicas para el electrodo de trabajo de carbón vítreo con área de 0.196cm^2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s en un dominio de potencial de -900mV a 1200mV , empleando diferentes temperaturas en una solución $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y 0.1M Fe^{2+} .

En resumen, la reacción parásita de oxidación de ión ferroso a férrico, se favoreció menos en el ánodo de DSA, lo cual se traduce en un beneficio debido a que se consumiría menos hidrógeno naciente para reducir el férrico, como sucedió con el ánodo de grafito.

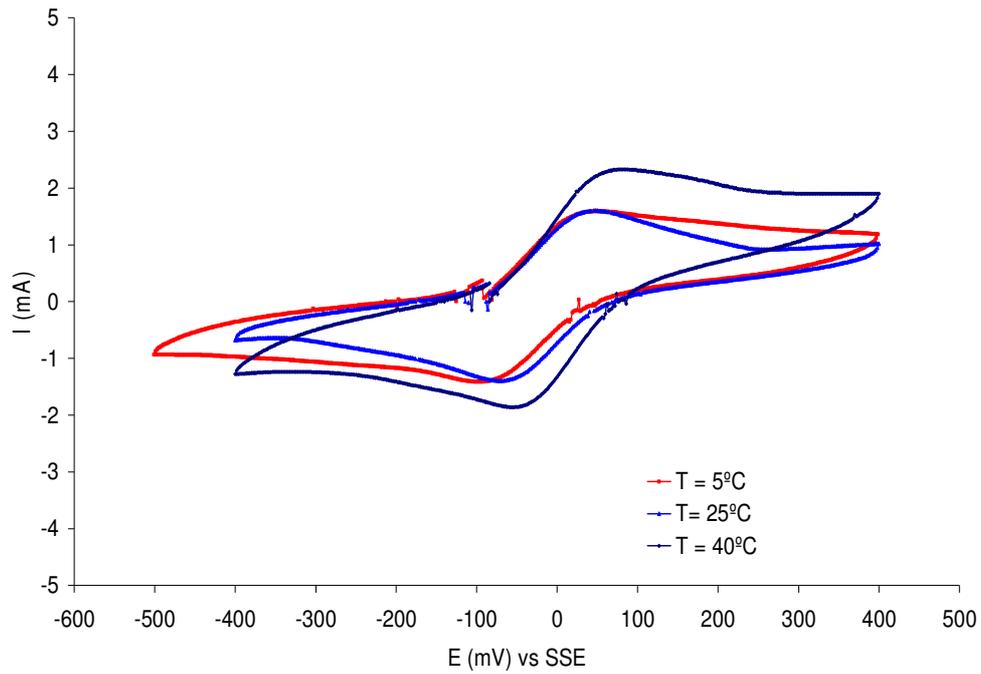


Figura 38. Voltamperometrías cíclicas para el electrodo de trabajo de grafito con área de 0.196cm^2 y contraelectrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20mV/s , empleando diferentes temperaturas en una solución $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ y 0.1M Fe^{2+} .

ANEXO III – CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN APARENTE.

En esta sección se muestra el cálculo de la energía de activación mediante los resultados de electrolixiviación reductiva de calcopirita a tres temperaturas (5°C, 25°C y 40°C).

De acuerdo a la ecuación de Arrhenius la constante cinética tiene la siguiente funcionalidad:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-EA}{RT}\right) \quad (31)$$

Donde:

k = constante cinética (1/min)

k₀ = factor pre- exponencial (1/min)

EA = energía de activación (J/mol).

R = constante universal de los gases (J/mol K).

T = temperatura (K).

Si se linealiza la ecuación 31 sacando logaritmo se obtiene:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{EA}{RT} \quad (32)$$

Donde la pendiente está dada por EA/R; de la figura 27, mostrada en la sección del modelo del núcleo decreciente, se puede observar que la pendiente tiene un valor de -2013 K. Por lo que la energía de activación se puede calcular de la siguiente manera:

$$EA = -mR \quad (33)$$

Donde:

EA = energía de activación (KJ/mol)

m = pendiente de la figura 30 (K)

R = constante universal de los gases (KJ/molK)

$$EA = -(-2013K) * (0.008314KJ / molK)$$

$$EA = 17 \text{ KJ /mol.}$$

