



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00064

Matrícula: 209382168

EPECTO DE COMPLEJANTES SOBRE  
LA CINETICA DE REDUCCION  
ELECTRO-ASISTIDA DE  
CALCOPIRITA

En México, D.F., se presentaron a las 13:00 horas del día 10 del mes de noviembre del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA
- DRA. LAURA GALICIA LUIS
- DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LETICIA VELAZQUEZ CUERO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

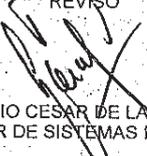
APROBAR

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



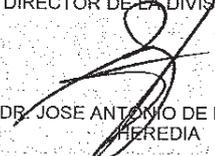
LETICIA VELAZQUEZ CUERO  
ALUMNA

REVISÓ



LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISION DE CBI



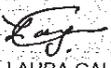
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA

PRESIDENTA



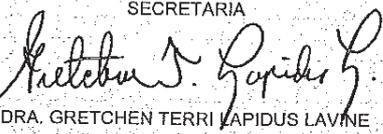
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

VOCAL



DRA. LAURA GALICIA LUIS

SECRETARIA



DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**UNIDAD IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA**

**“EFECTO DE COMPLEJANTES SOBRE LA CINÉTICA DE REDUCCIÓN  
ELECTRO-ASISTIDA DE CALCOPIRITA”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.  
POR: LETICIA VELAZQUEZ CUERO.  
ASESORA: DRA. GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE**

MÉXICO D.F. 2011.

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN.</b>	4
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.</b>	5
1.1. Métodos de extracción del cobre	5
1.2. Procesos Oxidativos.	6
1.3. Procesos Reductivos.	8
1.4. Hipótesis	12
1.5. Objetivo	12
<b>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.</b>	13
2.1. Metodología para el análisis termodinámico.	13
2.2. Metodología para la caracterización electroquímica de las fases de calcopirita, que se forman cuando se adicionan agentes complejantes.	13
2.3. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita.	14
2.4. Metodología para la lixiviación oxidativa de los residuos obtenidos en la lixiviación electro-asistida.	15
2.5. Metodología para la caracterización de los residuos sólidos por difracción de rayos-X.	16
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	17
3.1. Análisis Termodinámico.	17
3.2. Análisis Voltamperométrico.	23
3.3. Reducciones Electro-asistidas y Lixiviaciones Oxidativas.	28

3.3.1.	Tamaño de partícula.	28
3.3.2.	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	30
3.3.3.	Concentración de complejantes.	34
3.3.4.	Porcentaje de Sólidos.	37
3.3.5.	Oxidaciones de los residuos.	40
3.4.	Caracterización de los residuos.	42
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.</b>		48
<b>REFERENCIAS.</b>		49

## INTRODUCCIÓN.

En la actualidad existen dos tipos de procesos hidrometalúrgicos para la lixiviación de calcopirita: los procesos oxidativos y los reductivos. Se sabe que la lixiviación oxidativa de calcopirita pura se lleva a cabo a temperaturas elevadas y altas presiones. Es necesario emplear dichas condiciones extremas para evitar la formación de sulfuros intermedios o polisulfuros no estequiométricos cuya velocidad de descomposición es lenta (Nava y González, 2006), causando el efecto de pasivación del mineral.

Por otro lado, los procesos reductivos transforman la calcopirita a fases de más fácil extracción como la calcocita. Estos procesos pueden ser una alternativa a los procesos oxidativos ya que no presentan el mismo grado de pasivación del mineral. Sin embargo, cuando se utilizan metales, como el hierro, plomo, zinc, el consumo del agente reductor es excesivo (Lapidus y Doyle, 2006).

Recientemente se ha visto la posibilidad de emplear la reducción electro-asistida como un pretratamiento, con el propósito de transformar la calcopirita a fases menos refractarias, mediante la reducción y extracción del hierro de su estructura. Fuentes Aceituno (2010) ha determinado las reacciones que ocurren en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en una celda con membrana de separación, donde se identificó la reducción de calcopirita a calcocita como la etapa más lenta y la reacción de calcocita a cobre metálico, mucho más rápida.

Se ha observado que se obtienen buenos resultados cuando se emplean bajos porcentajes de sólidos; sin embargo, cuando se aumentan los porcentajes de sólidos, la velocidad de reacción disminuye. Lo anterior se debe, por un lado, a un elevado consumo de  $H^+$  cerca de la frontera de la reacción y, por el otro, a una mayor producción de hierro y ácido sulfhídrico, formándose una capa sólida de  $FeS_{(s)}$  que pasiva al mineral y no permite que la calcopirita siga reaccionando.

Para evitar la formación de dicha capa pasivante, se propone utilizar ligandos que complejen con el ion sulfuro y/o el ion ferroso. Por otro lado, los ácidos carboxílicos y hidroxycarboxílicos actúan como agentes complejantes para el hierro (Skoog, 2001), evitando las reacciones normales de precipitación.

Con la adición de estos complejantes se podría evitar la pasivación o despasivar la superficie, acelerando la reacción, y permitiendo que, en menos tiempo se llegue hasta el cobre metálico. Lo anterior constituye una ventaja en este proceso ya que la oxidación de cuprita es más rápida que la oxidación de calcocita (Brown et al, 1982, Sohn y Wadsworth, 1986).

## **CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.**

### **1.1.Métodos de extracción de cobre.**

El proceso tradicional para la obtención del cobre ha sido la fundición (métodopirometalúrgico), en la cual la producción es elevada y es ideal para tratamientos de materias primas refractarias, pero de fases mineralógicas únicas. La pirometalurgia recibe su nombre debido a que conlleva procedimientos metalúrgicos extractivos que implican el uso de temperaturas elevadas. El procedimiento puede consistir de varias etapas entre las cuales se incluyen las siguientes (Lázaro, 1994): calcinación, tostación y fundición.

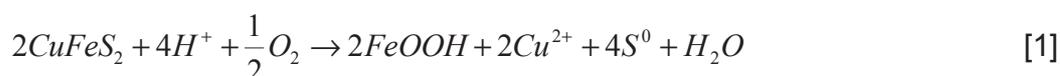
Sin embargo, el contenido de minerales metálicos en la corteza terrestre ha disminuido considerablemente debido a la explotación continua de yacimientos. Con el agotamiento de la materia prima, se ha tenido que tratar minerales de baja ley, o minerales más complejos (sulfuros mixtos), por lo que este proceso implica una mayor contaminación al medio ambiente (por  $\text{SO}_2$  y partículas finas) y un mayor consumo de energía. Por esta razón, se han buscado nuevos procesos para la extracción de minerales sulfurados. Los procesos hidrometalúrgicos son adecuados para la extracción de metales de minerales pobres, operando a temperaturas cercanas a la ambiental. Dichos métodos implican bajas velocidades de extracción, pero a su vez, significan un ahorro de energía y selectividad en la obtención de los metales deseados. Una de las etapas fundamentales en el proceso hidrometalúrgico es la lixiviación, que se involucra la disolución de un metal o mineral en una solución acuosa. Se requiere, en la mayoría de los casos, la presencia tanto de un compuesto complejante, como de un oxidante o reductor para obtener una velocidad de lixiviación aceptable.

La extracción de cobre a partir de metales de sulfuros minerales tales como calcopirita, se lleva a cabo mediante dos tipos de procesos hidrometalúrgicos: oxidativos y reductivos. En los procesos oxidativos se emplea un agente oxidante y el sulfuro del mineral es oxidado a azufre elemental (Watling, 2006). En los procesos reductivos, la calcopirita es transformada a una especie que puede oxidarse más fácilmente por algún método convencional (Dreisinger y Abed, 2002).

## 1.2. Procesos oxidativos.

Los procesos oxidativos consisten en emplear un agente para oxidar la calcopirita hasta cobre iónico (Habashi, 1999). Los agentes oxidantes, comúnmente usados para calcopirita son: oxígeno, ion férrico y peróxido de hidrogeno (Habashi, 1999; Antonijevicy col, 2004).

La reacción con oxígeno se realiza en condiciones extremas 115° C y 3,500 kPapresión de oxígeno (Habashi, 1999). La lixiviación de sulfuros, en presencia de agentes oxidantes, forma sulfatos y azufre elemental.



Este proceso tiene la desventaja de que el hierro es separado como un residuo insoluble porque sucede la oxidación del ion ferroso a férrico y se hidroliza.

Cuando se utiliza el ion férrico como agente oxidante, la calcopirita reacciona formando el azufre elemental y los iones cúprico y ferroso (Watling, 2006):



La oxidación es sensible al potencial redox; velocidades altas de disolución han sido medidas frecuentemente en un intervalo de 0.45-0.65 V vs SHE (Peters, 1976; Thirty col., 2000; Hiroyoshiy col, 1997; 2001).

En condiciones moderadas de temperatura y presión, el azufre y los sulfuros metálicos producidos por la oxidación de la calcopirita, sellan los poros del mineral(pasivación) y se interrumpe la reacción de oxidación (Dreisinger, 2006). Lo anterior constituye una de las principales limitaciones de los procesos oxidativos. Para disminuir la pasivacion superficial del mineral se han empleado procesos biológicos, sin embargo, debido a su lentitud solo resultan costeables para minerales de baja ley. (Dreisinger, 2006).

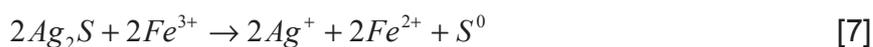
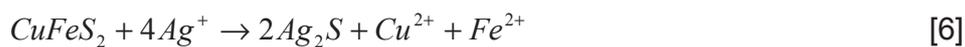
La naturaleza de estas capas de pasivación está determinada por las condiciones en que se generan; por ejemplo, cuando se tienen potenciales altos, las altas concentraciones de hierro trivalente y la presencia de iones sulfatos promueven la formación de jarositas (hidroxosulfatos de hierro), (Yahyay col,2002) formando precipitados de acuerdo al siguiente esquema (Dutrizac, 1981; Hiratoy col., 1987):





Algunos autores (Linge, 1976, Ammouy col., 1979; Parker y col., 1981), coinciden en que la velocidad de lixiviación de la calcopirita decrece por la formación de un sulfuro intermediario de capa compacta. A través de estudios electroquímicos realizados en ácido sulfúrico, Price y Warren (1986) y Warren y col., (1982), encontraron un comportamiento pasivo en un intervalo de potencial de 0.3 a 0.6 V/SHE. Este comportamiento resistivo fue atribuido a la formación de un polisulfuro no estequiométrico de la calcopirita deficiente en metales ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ) que impide el transporte de electrones en la superficie del mineral; este intermediario da lugar a la formación de bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), la cual a su vez se descompone para formar covelita ( $\text{CuS}$ ). Así mismo, Warren (1978) y Biegler y col. (1979), observaron que el comportamiento pasivo de la superficie del mineral decrece cuando el potencial se incrementa. Por otra parte, Nava y col. (2006) muestran que una vez formado, el intermediario deficiente de metal (capa pasiva), a potenciales más altos ( $1.015 < E < 1.085$  V/SHE), esta capa se descompone lentamente, formando una capa porosa de polisulfuro no estequiométrico, que permite el transporte difusional de especies cargadas y la disolución del mineral. También identifican una zona de potencial ( $1.085 < E < 1.165$  V/SHE) en el que existe la formación de  $\text{CuS}$ .

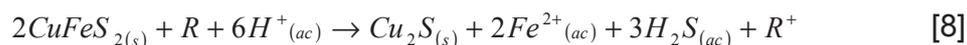
Varias estrategias para evitar la formación de capas pasivantes han sido ensayadas con algún éxito, por ejemplo la adición de catalizadores, como los iones plata (Ballester y col., 1990; López Rivera, 2006).



Este incremento en la velocidad de lixiviación se debe, a la acumulación de cristales de  $\text{Ag}_2\text{S}$  en la superficie de la calcopirita, originando el depósito de un azufre más poroso (ecuación [6]). Hasta este momento los autores coinciden con la formación de una capa pasiva que depende de las condiciones de formación y es el fenómeno causante de la alta refractariedad de la calcopirita.

### 1.3. Procesos reductivos.

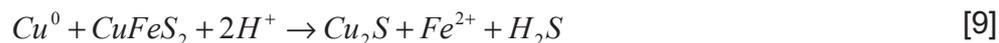
Otra manera de recuperar el cobre es mediante la reducción de la calcopirita. La reducción del hierro, presente en la calcopirita como Fe(III), a Fe(II) induce su disolución, dejando un sulfuro de cobre de fácil extracción. Los procesos reductivos de calcopirita pueden ser químicos o electroquímicos y se representan por la siguiente reacción general:



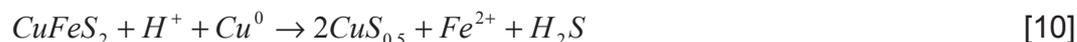
donde R es agente reductor y R<sup>+</sup> el agente oxidado.

Los agentes reductores reportados son los siguientes: H<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Cu<sup>0</sup>, Fe<sup>0</sup>, Pb<sup>0</sup> y Al<sup>0</sup> (Dreisinger y Abed, 2002; Lapidus y Doyle, 2006; Hiskey, 1975; Sohn, 1980).

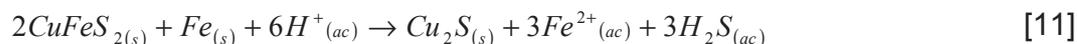
Uno de los metales que se ha empleado como agente reductor es el cobre metálico. Según Shirtsy col. (1974), la reacción global que ocurre es la siguiente:



Estos autores encontraron que a pesar de la estequiometría, la relación molar de Cu<sup>0</sup>: CuFeS<sub>2</sub> fue 1.5:1 hasta 2:1. Otros autores, como Hiskey and Wadsworth (1975), han estudiado la descomposición reductiva de calcopirita, encontrando mayores conversiones a más altas temperatura:



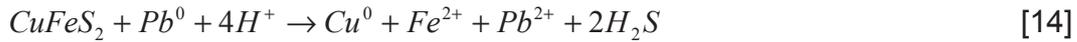
El hierro es otro metal empleado como agente reductor. De acuerdo con los estudios de Dreisinger y Abed (2002), las reacciones que ocurren son las siguientes:



Como se puede observar existe una reacción competitiva, la generación de hidrógeno. Por lo anterior, para obtener conversiones del 92% de la calcopirita, es necesario introducir el doble de hierro de la cantidad teórica.

Otro metal empleado para reducir la calcopirita es el plomo (Shirtsy col., 1974).





También se observa una relación equimolar en la reacción [14], lo cual representa un gasto considerable en masa del agente reductor; además, dicho 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.

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. Uno de los trabajos más destacados es el de Bieglery Constable (1976) quienes propusieron reducir electrolíticamente electrodos de calcopirita en medio ácido, como se muestra en la Figura 1.

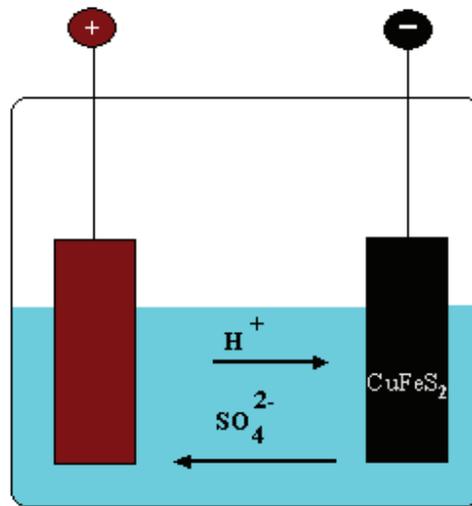
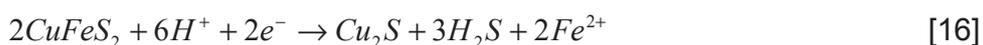


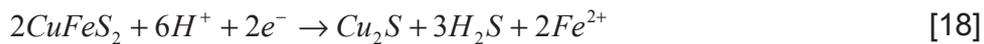
Figura 1. Reducción catódica de la calcopirita.

Bieglery y Swift (1976) propusieron reducir el electrodo de calcopirita en una solución de 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ . Los autores mencionan que se obtienen diferentes especies de cobre con distintas intensidades de corriente. Las reacciones que proponen son las siguientes:

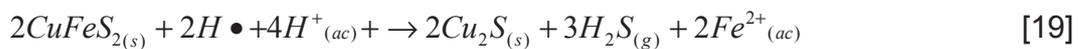


El proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y no se necesita más reactivo que el ácido. Sin embargo, el uso y construcción del electrodo resulta muy complejo.

Por esta razón Biegler and Constable (1975, 1976 y 1977) propusieron llevar a cabo la lixiviación reductiva de una lechada de calcopirita en un medio electrolítico de ácido sulfúrico a una temperatura de 80°C, en una celda electrolítica, de acuerdo con la siguiente reacción:



Fuentes-Aceituno (Fuentes A, 2010) retomó los trabajos anteriores y ha determinado las reacciones que ocurren en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en una celda con membrana de separación. son:



Donde la reducción de calcopirita a calcocita, ecuación [19], se identificó como la etapa más lenta; y la reacción de calcocita a cobre metálico, ecuación [20], mucho más rápida. Fuera del reactor, cuando el sólido contacta el aire del ambiente, ocurre una reacción de oxidación, ecuación [21].



Ecuaciones similares para los procesos de reducción pueden ser escritas para valores de pH mayores, que estabiliza a las especies  $HS^-$  o  $S^{2-}$  y  $FeS$  en lugar de  $H_2S$  (Peters, 1976).

Después de haber descrito algunos procesos oxidativos y reductivos, se observa un problema general: la pasivación del mineral en mayor grado para la oxidación y en menor grado para la reducción. La implementación de estrategias para acelerar la lixiviación de calcopirita han dado resultados favorables, el principal problema es, que, poco se sabe de la naturaleza de las capas que promueven la pasivación del mineral y como consecuencia, de las bajas tasas de recuperación de metales.

Para el caso bajo estudio, electrolixiviación, se ha observado que se obtienen buenos resultados cuando se emplean bajos porcentajes de sólidos; sin embargo, cuando se aumentan los porcentajes de sólidos la velocidad de reacción disminuye. Lo anterior se debe, por un lado, a un elevado consumo de  $H^+$  cerca de la frontera de la reacción y, por el otro, a una mayor producción de hierro y ácido

sulfhídrico, formándose una capa sólida de FeS que pasiva al mineral y no permite que la calcopirita siga reaccionando como se muestra en la Figura 2.

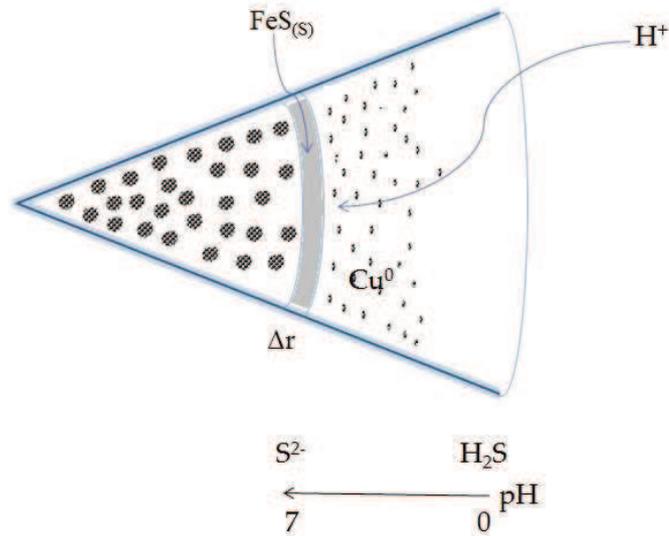
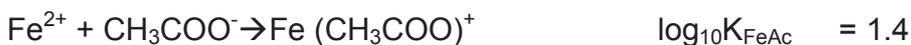
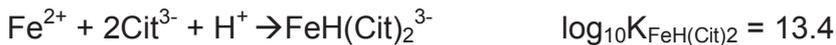
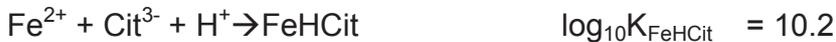


Figura 2 - Esquema del perfil de  $[\text{H}^+]$  y su relación con el pH local.

Para evitar la formación de dicha capa pasivante, se propone utilizar ligandos que complejan con el ion sulfuro y/o el ion ferroso. Solamente un número limitado de ligandos forman complejos de estabilidad suficiente para su uso en el proceso de lixiviación (Applod, 1982). Para este caso, los ácidos carboxílicos e hidroxycarboxílicos actúan como un agente complejante para el hierro (Skoog et al, 2001), evitando las reacciones normales de precipitación. Las reacciones de complejación con los ligandos seleccionados, citrato y acetato, son las siguientes (NIST, 2002):



Con la adición de estos complejantes se podría evitar la pasivación ó despasivar la superficie, acelerando la reacción y permitiendo que, en menos tiempo se llegue hasta el cobre metálico. Lo anterior constituye una ventaja en este proceso ya que la oxidación de cuprita es más rápida que la oxidación de calcocita (Brown, 1982; Sohn, 1986). Además, el grupo carboxílico es inerte frente a una reacción posterior de oxidación. Sorprendentemente, el grupo carboxílico es también inerte frente a la mayoría de los agentes reductores más comunes (tales como hidrógeno y metales, por lo que no consumiría el hidrogeno monoatómico).

#### **1.4. Hipótesis.**

Al llevar a cabo la lixiviación electro-asistida de calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), se han observado buenos resultados cuando se emplean bajos porcentajes de sólidos; sin embargo, cuando se aumentan los porcentajes de sólidos la velocidad de reacción disminuye. Lo anterior se debe, por un lado, a un elevado consumo de  $\text{H}^+$  cerca de la frontera de la reacción y, por el otro, a una mayor producción de hierro y ácido sulfhídrico, formándose una capa sólida de  $\text{FeS}$  que pasiva al mineral y no permite que la calcopirita siga reaccionando.

#### **1.5. Objetivo.**

Como el propósito del presente proyecto es evitar la formación de  $\text{FeS}_{(s)}$  (capa pasivante), se propone utilizar ligandos que complejen con el ión ferroso.

Objetivos particulares.

Para apoyar la hipótesis de la pasivación por  $\text{FeS}_{(s)}$ , se han identificado los siguientes objetivos particulares:

- Realizar un análisis termodinámico mediante diagramas de equilibrio químico de las soluciones para estimar bajo qué condiciones se forma el sólido en ausencia y presencia de ácidos carboxílicos.
- Realizar un análisis electroquímico para identificar las fases que se generan en la lixiviación electro-asistidas cuando se agregan agentes complejantes.
- Llevar a cabo experimentos de lixiviación reductiva electro-asistida a diferentes concentraciones de ácidos cítricos y acéticos, variando el porcentaje de sólidos, para comprobar la aceleración de la transformación de la calcopirita.

## **CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

### **2.1. Metodología para el análisis termodinámico.**

Este estudio se realizó con el ChemicalEquilibrium Software (MEDUSA©), cuyo algoritmo se basa en la minimización de energía libre de Gibbs del sistema, reportado por Ericsson en 1979. El programa MEDUSA© genera diagramas de especiación, teniendo como parámetros a especificar, la concentración de reactivos ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{HS}^-$ , ácido cítrico y ácido acético) y los intervalos de acidez. De esta manera se cuenta con una representación gráfica sobre los productos que pudieran formarse cuando se agregan los agentes complejantes y se dispone de una base sólida para proponer concentraciones de agentes complejantes. De acuerdo con la cantidad de mineral concentrado de calcopirita que se vaya a tratar en el sistema experimental de lixiviación electro-asistida.

### **2.2. Metodología para la caracterización electroquímica de las fases de calcopirita, que se forman cuando se adicionan agentes complejantes.**

Se empleó la técnica de los electrodos de pasta de carbono para caracterizar las fases de calcopirita que pudieran producirse al adicionar agentes complejantes. Se construyeron electrodos de pasta de carbón (CPE-M) usando muestras del concentrado de calcopirita antes de la reducción electro-asistida.

El procedimiento para preparar el electrodo de pasta de carbón con mineral concentrado de calcopirita se describe a continuación: se mezclaron en un mortero de ágata, 0.4 g de polvo de grafito con 0.1 g de concentrado de calcopirita fresco. Posteriormente se incorporaron 0.15 mL de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea (Lázaro, et al., 1995) y finalmente se colocó la pasta homogénea en la jeringa de polietileno y se compactó usando el embolo de la jeringa.

Una vez preparado el electrodo de pasta de carbón, se caracterizó electroquímicamente su superficie, usándola como un electrodo de trabajo (electrodo de pasta de carbón mineral, CPE-M). Se empleó una celda de vidrio Pyrex® de 100 mL de capacidad con un sistema de tres electrodos, la cual consistió de un electrodo de referencia saturado de sulfatos mercurioso  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  (saturado) o por sus siglas en inglés (SSE) (RadiometerAnalytical), como contra-electrodo una barra de grafito (alfa Aesar, 99.99%) y el electrodo de pasta de carbón como electrodo de trabajo, como se muestra en la Figura 3.

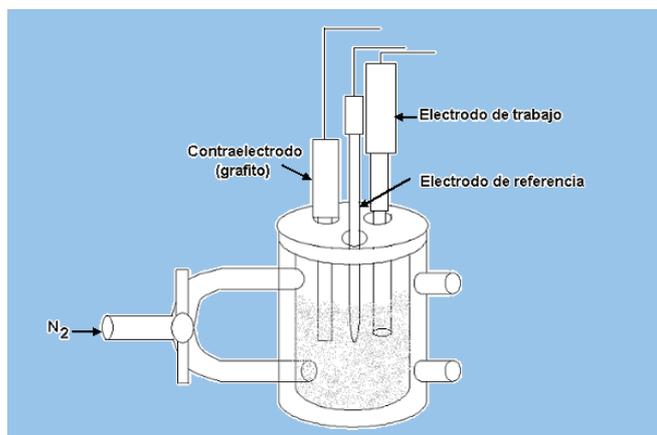


Figura 3. Arreglo de la celda de vidrio Pyrex® de tres electrodos utilizada para los estudios voltamperométricos.

Los electrolitos utilizados para generar los voltamperogramas, fueron: soluciones de ácido sulfúrico 1 M, ácido sulfúrico 1 M más 0.1 M ácido cítrico 0.1 M, 1 M ácido sulfúrico más 0.5 M ácido cítrico, ácido sulfúrico más 1 M más ácido acético 1 M y ácido sulfúrico 1 M más ácido acético 1.5 M. Se vertieron en la celda, 50 mL de cada solución a 25°C. Posteriormente se burbujeoó nitrógeno para desplazar el O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> disueltos en la solución. Después de ese tiempo se introdujo el electrodo de carbono en la celda y se conectó un potenciostato/galvanostato PAR 2273. Se obtuvieron los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección negativa, hasta alcanzar el potencial de -1.2 V, Posteriormente, se invirtió la dirección del barrido hasta alcanzar 0.125 V y nuevamente se invirtió hasta llegar al OCP. El electrodo de trabajo fue renovado para cada voltamperograma, expulsando la superficie que ha reaccionado sobre un papel filtro. Después fue pulido en un papel de carburo de silicio de 1200.

### 2.3. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita.

Se empleó las fracciones de -100+200, -200+300 y -300+400 mallas ( $D_p = 75$  a  $152 \mu\text{m}$ ,  $53$  a  $75 \mu\text{m}$  y  $37$  a  $53 \mu\text{m}$ , respectivamente), tamizado en húmedo del concentrado de cobre proporcionado por Servicios Administrativos Peñoles, S.A. de C.V. con la siguiente composición mineralógica: 60-62% calcopirita, 12-14% pirita, 10 % esfalerita y 6% galena. Para los experimentos con 25 g en 250 mL, se utilizó la fracción -150+300 malla ( $53$  a  $104 \mu\text{m}$ ).

Todos los experimentos de reducción fueron realizados en una celda electrolítica con membrana aniónica de separación. Esta celda electrolítica comprende los siguientes accesorios: un vaso de precipitados de 2 litros, un agitador mecánico marca Caframo con flecha de teflón y una fuente de poder marca B K Precision. Se colocó una membrana aniónica (Ionac MA-7500 reforzada) dentro del vaso, para dividir los compartimientos anódico y catódico. Como cátodo y ánodo se emplearon una placa de aluminio reticulado (10 ppi) de alta pureza proporcionado por EnergyResearch and Generation, Inc. y como ánodo una placa de titanio cubierto de óxido de rutenio (DSA<sup>®</sup>) proporcionado por EITech, Inc.

De manera general el procedimiento para realizar los experimentos de reducción consistió en cargar el compartimiento catódico con el concentrado de cobre (2.5 g ó 25 g); se adicionaron 250 mL de una solución de ácido sulfúrico 1 M (J.T. Baker, 99.2% pureza) y 0.5 M, 1M y 1.5 M de ácido cítrico (J.T.Baker, 99.9 % pureza) ó ácido acético (J.T.Baker, 99.9% pureza). En el compartimiento anódico se vertieron 250 mL de ácido sulfúrico 1 M. Se suspendió el concentrado por medio de la agitación mecánica a una velocidad de 400 y 600 rpm para formar una lechada homogénea, a temperatura ambiente. Posteriormente, se aplicó, por medio de la fuente de poder, una intensidad de corriente de 0.7A (2.5 g) y 1 A (12.5 g) ó 1.5 A (25g), excepto cuando otro valor esté indicado, para dar inicio a la reacción de reducción del concentrado. Durante el período de experimentación se retiraron varias muestras de la solución y se analizó la cantidad de hierro utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica (SpectraAA220, marca Varian). Una vez concluida la reacción, se filtró y se lavó con agua desionizada el residuo del mineral y se dejó secar al aire.

#### **2.4. Metodología para la lixiviación oxidativa de los residuos obtenidos en la lixiviación electro-asistida.**

Posteriormente al proceso de reducción, se trató el sólido con una solución oxidante compuesta de ácido sulfúrico, sulfato cúprico y acetonitrilo, para la disolución de cobre. Se realizaron todos los experimentos de oxidación en un vaso de precipitado de 250 mL con agitación magnética. Se cargó 1 gr del residuo reducido y 2.5 gr de sulfato cúprico (J.T. Baker, 100% pureza) en 100 mL de una solución compuesta por 80 mL de 1 M ácido sulfúrico 1M y 20 mL de acetonitrilo (J.T. Baker, 99.98% pureza). Se suspendió la lechada mediante agitación magnética y se tomaron varias muestras durante el experimento para analizar la

cantidad de cobre mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA). Se filtró y lavó el mineral oxidado con agua desionizada y se dejó secar al aire para posteriormente realizar la digestión y cerrar el balance metalúrgico.

## **2.5. Metodología para la caracterización de los residuos sólidos por difracción de rayos-X.**

Se llevó a cabo la caracterización de residuos sólidos, por difracción de rayos-X. Se obtuvieron los residuos a partir de la lixiviación reductiva y oxidativa, del concentrado de calcopirita y de la calcopirita pura. Los datos cristalográficos de las muestras fueron obtenidos con un equipo de rayos-X marca Siemens modelo D5000 usando radiación de Co  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.78901\text{\AA}$ ). El patrón de difracción se obtuvo con variaciones del ángulo de  $1^{\circ}$  por minuto en  $2\theta$ , en un intervalo de  $15^{\circ}$  a  $120^{\circ}$ .

El programa de computadora Match fue utilizado para la identificación de las fases así como las impurezas registradas, usando la base de datos PDF-2 con información de 163835 compuestos diferentes.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Análisis Termodinámico.

Para apoyar la hipótesis de la pasivación por  $\text{FeS}_{(s)}$  y la posibilidad de despasivar la superficie complejando el ion ferroso, se realizó un análisis termodinámico mediante diagramas de equilibrio químico de las soluciones para estimar bajo qué condiciones se forma el sólido en ausencia y presencia de dos ácidos carboxílicos, acético y cítrico. Se empleó el programa MEDUSA®, elaborado por I. Puigdomenech (Medusa), cuyo principio se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de especiación para una solución con ión ferroso 0.03 M y ácido sulfhídrico 0.06 M, productos generados de la reacción de reducción de calcopirita, a bajos contenidos de sólidos (por ejemplo, 10 gr de concentrado por litro de solución). Cabe señalar que considerando que ambas reacciones de reducción [16] y [17] se llevan a cabo, la proporción de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  producidos es de 2 a 1. En la figura mencionada se observa la predominancia de la especie  $\text{Fe}^{2+}$  para valores de pH ácidos cercanos a las condiciones de lixiviación en el seno de la solución ( $\text{pH} \approx 0$ ) y aún a pH más altos (posibles condiciones de lixiviación dentro de la partícula). Conforme el pH se incrementa hacia valores menos ácidos, que podrían existir cerca de la frontera de reacción, la predominancia del  $\text{Fe}^{2+}$  disminuye y se enfatiza el  $\text{FeS}_{(s)}$ , indicando que a pH 2.5 se tendría problemas por la formación de la especie pasivante.

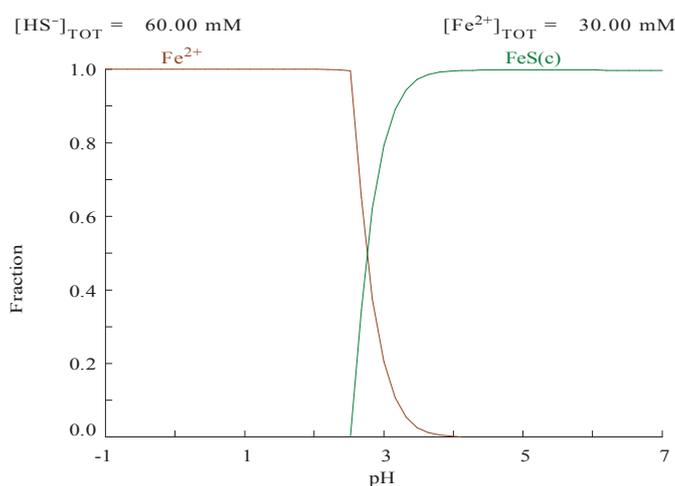


Figura 4 – Diagrama de especiación para una solución de  $\text{Fe}^{2+} 0.03 \text{ M}$  y  $\text{H}_2\text{S} 0.06 \text{ M}$  (bajo contenido de sólidos).

En las Figuras 5 A, B y C, se muestran los diagramas de especiación para diferentes concentraciones de ión ferroso y ácido sulfhídrico producidos en las reacciones de reducción. El aumento de la cantidad de sólidos en el reactor implicaría una mayor concentración del ión ferroso, que puede llegar hasta  $\text{Fe}^{2+} 0.42 \text{ M}$  y  $\text{H}_2\text{S} 0.84 \text{ M}$  en el seno de la solución cuando se emplean  $100 \text{ g/L}$ . En estas figuras se observa que al aumentar la concentración del ion ferroso, la formación del sulfuro de hierro se lleva a cabo a valores de pH cada vez más ácidos, lo cual provocaría la pasivación del mineral.

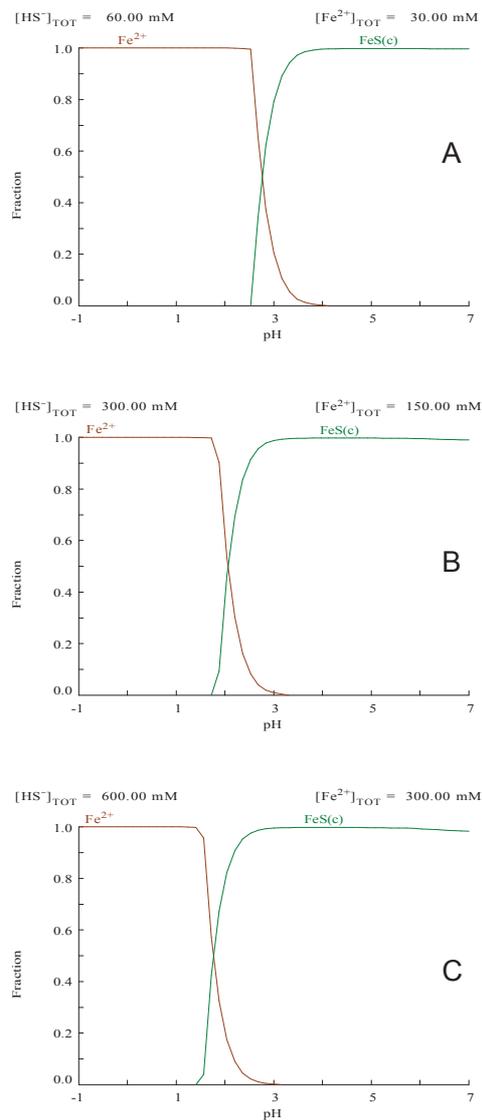


Figura 5 – Diagramas de especiación en función del pH de la solución para diferentes concentraciones del ion ferroso y de ácido sulfhídrico (correspondiente a diferentes contenidos de sólidos en el lechado): A)  $0.03 \text{ M Fe}^{2+}$  y  $0.06 \text{ M H}_2\text{S}$ , B)  $0.15 \text{ M Fe}^{2+}$  y  $0.3 \text{ M H}_2\text{S}$ , C)  $0.3 \text{ M Fe}^{2+}$  y  $0.6 \text{ M H}_2\text{S}$

En la Figura 6 se muestra el Diagrama de especiación para una solución con ión ferroso 0.03 M, ácido sulfhídrico 0.06 M y una concentración baja de un agente complejante (ácido cítrico). En esta figura se observan cuatro especies complejas de hierro con ácido cítrico  $\text{FeCit}^-$ ,  $\text{FeHCit}$ ,  $\text{FeH}_2\text{Cit}^+$  y  $\text{FeH}(\text{Cit})_2^{3-}$ , y un ligero desplazamiento de  $\text{FeS}_{(s)}$  hacia pH menos ácidos.

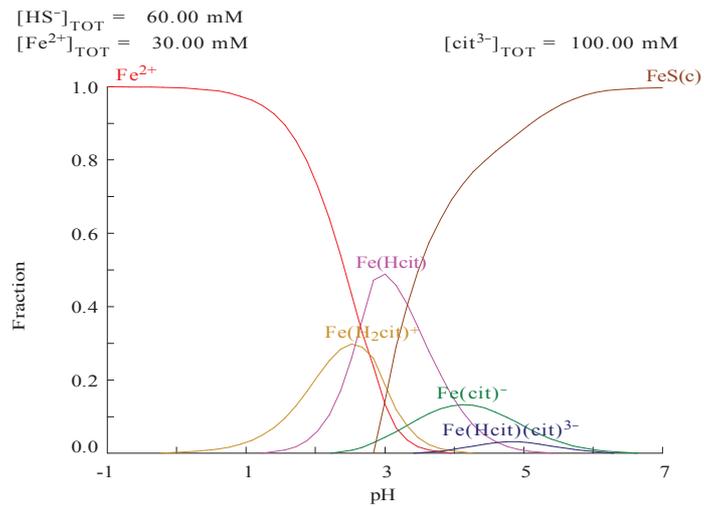


Figura 6 – Diagrama de especiación para una solución de  $\text{Fe}^{2+}$  0.3 M,  $\text{H}_2\text{S}$  0.06 M y ácido cítrico 0.1 M.

En las Figuras 7 A), B) y C) se observa como con el aumento de la concentración de cítrico causa un desplazamiento del  $\text{FeS(s)}$  a valores de pH alrededor de 6.

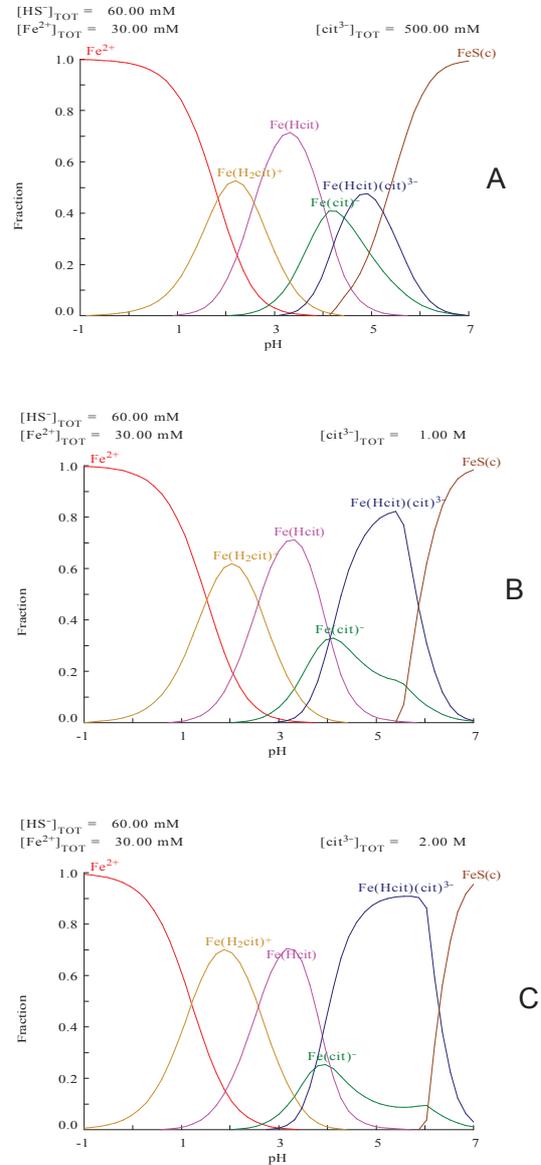


Figura 7 – Diagrama de especiación para una solución de  $\text{Fe}^{2+} 0.03 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{S} 0.06 \text{ M}$  y ácido cítrico A)  $0.5 \text{ M}$ , B)  $1 \text{ M}$ , C)  $2 \text{ M}$ .

Se realizó este mismo análisis para una mayor cantidad de mineral, es decir mayor concentración de hierro e ión sulfuro.

En las Figuras 8 A), B) y C) se observa como con el aumento de la concentración de cítrico hay un desplazamiento de  $\text{FeS}_{(s)}$ , aunque el rango de movilidad del pH del comienzo de la pasivación es más pequeño.

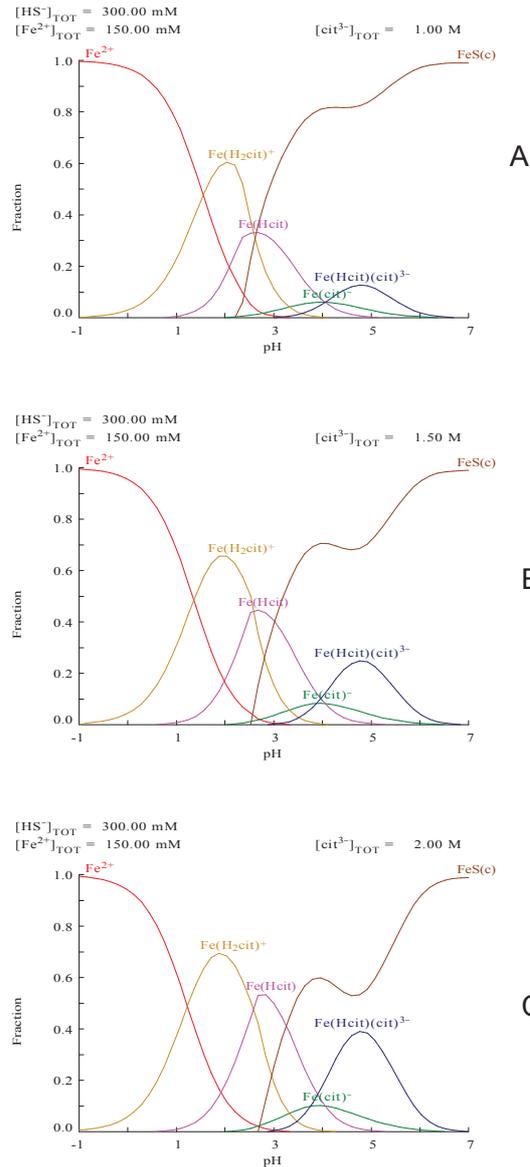


Figura 8 – Diagrama de especiación para una solución de  $\text{Fe}^{2+} 0.15 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{S} 0.3 \text{ M}$  y ácido cítrico A)  $1 \text{ M}$ , B)  $1.5 \text{ M}$ , C)  $2 \text{ M}$ .

En las Figuras 8 B) y C) se observa que aunque se aumente la concentración de ácido cítrico, el desplazamiento de  $\text{FeS}_{(s)}$  ya no es tan significativo.

En el análisis realizado para ácido acético como agente complejante no se observó inhibición alguna de la formación del sulfuro insoluble a ninguna concentración de ácido acético y tampoco de ion ferroso, como se ejemplifica en la Figura 9.

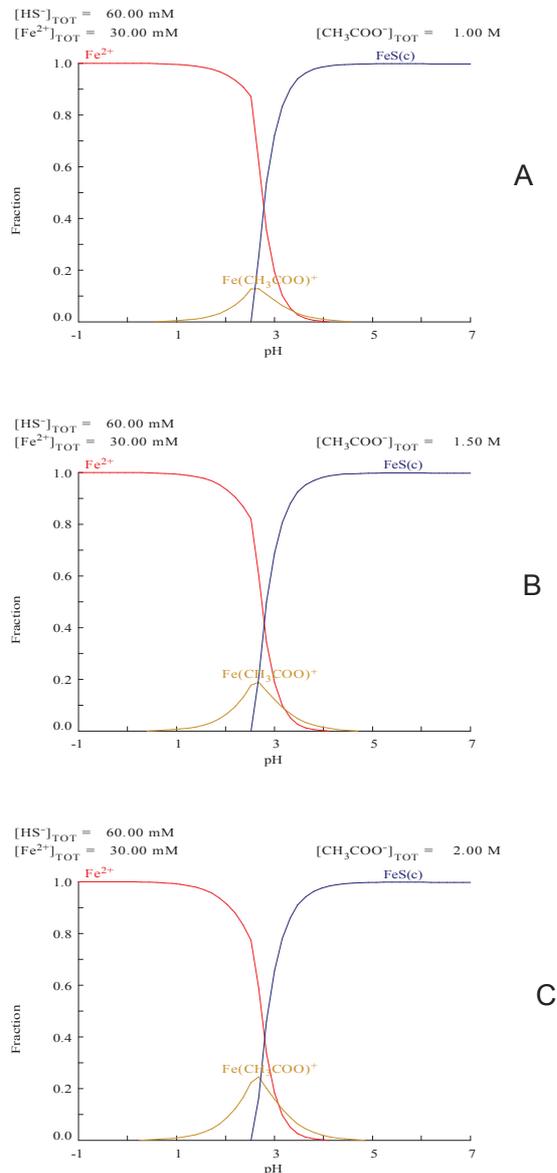


Figura 9– Diagrama de especiación para una solución de  $\text{Fe}^{2+}$  0.03 M,  $\text{H}_2\text{S}$  0.06 M y ácido acético A) 1 M, B) 1.5 M, C) 2 M.

En conclusión, el análisis termodinámico indica que las concentraciones de ácido cítrico deben ser mayores a 1M, para lograr desplazar significativamente la

formación del sulfuro de hierro y evitar de esta manera su formación en las condiciones de lixiviación. Sin embargo, concentraciones tan altas implican viscosidades mayores, lo que impediría el movimiento libre de las especies en solución y por lo tanto una disminución en la velocidad de reacción. Por esta razón es necesario buscar una alternativa de agente complejante que de la misma manera que el ácido cítrico desplace la formación del pasivante y al mismo tiempo sea más soluble en la solución. La concentración necesaria para el ácido acético es mayor que para ácido cítrico, debido a las más bajas constantes de disociación y de complejación del primer ligando (NIST, ).

### **3.2. Análisis Voltamperométrico.**

En estudios anteriores se ha usado la técnica de voltamperometría con electrodos de pasta de carbón que contienen calcopirita, como método de caracterización para los productos generados en la electro-reducción de calcopirita (Fuentes-Aceituno, 2010; Nava y González, 2006). Se utilizó esta técnica con la finalidad de identificar, de una manera rápida, las fases de cobre que se generan en la electro-reducción cuando se agrega algún agente complejante. Para disminuir las interferencias de otras fases minerales, se elaboró la pasta de carbón con calcopirita pura. Se realizaron voltamperogramas cíclicos para las siguientes soluciones: ácido sulfúrico 1 M, ácido sulfúrico 1 M más ácido cítrico 0.1 M, ácido sulfúrico 1 M más ácido cítrico 0.05, ácido sulfúrico 1 M más ácido acético 1 M y ácido sulfúrico 1 M más ácido acético 1.5 M. Se obtuvieron todos los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección negativa, hasta alcanzar el potencial de 1.2 V. Posteriormente, se invirtió la dirección del barrido para analizar la oxidación de los productos formados en el barrido negativo. En la Figura 10 se muestra el voltamperograma cíclico, iniciando en dirección negativa, para el electrodo de pasta de carbón con mineral concentrado de calcopirita, en una solución de ácido sulfúrico 1 M. En esta figura se puede observar un pico de reducción de calcopirita a calcocita (pico I), posteriormente se observa un pico II correspondiente a la reducción de calcocita a cobre metálico, al invertir el potencial de barrido observamos los picos III, IV, V y VI los cuales son picos de oxidación relacionados con las fases de cobre.

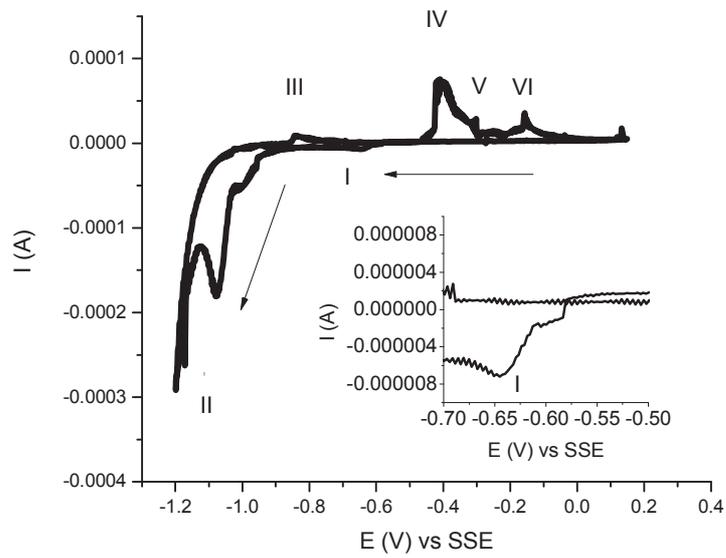


Figura 10 – Voltamperograma cíclico para una pasta de carbón conteniendo 20% en peso de concentrado de calcopirita en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $25^\circ\text{C}$ , barriendo el potencial a  $20 \text{ mVs}^{-1}$  a partir del OCP iniciando en dirección negativa.

Para una mejor comprensión de estos picos, en la Tabla 1 se detallan las reacciones asociadas a cada uno de ellos.

**Tabla 1.** Reacciones asociadas a los picos I, II, III, IV, V y VI.

PICO	REACCIONES POTENCIAL DE REDUCCIÓN Y OXIDACIÓN	COMPORTAMIENTO OBSERVADO POR
I	$2CuFeS_2 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow Cu_2S + 3H_2S + 2Fe^{2+}$ -650 mV	Arce y González (2002) y Nava et al (2008)
II	$Cu_2S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cu^0 + H_2S$ -1140mV	Fuentes Aceituno 2010 y Nava y González 2006
III	$2Cu^0 + H_2S \rightarrow Cu_2S + 2H^+ + 2e^-$	Nava y Gonzalez 2006
IV	$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	Gerlach y Kuzeci (1983)
V y VI	$Cu_2S \rightarrow CuS + Cu^{2+} + 2e^-$ -137 mV	Gerlach y Kuzeci (1983) y Elsherief (1995)

Una vez obtenidas las señales características de reducción y oxidación del mineral concentrado de calcopirita (Figura 10), éstas se usaron para comparar las señales obtenidas cuando se agregó el agente complejante.

En la Figura 11 se observa la comparación del volamperograma obtenido con: A) ácido sulfúrico 1 M más ácido cítrico 0.1 M y B) ácido sulfúrico 1 M más ácido cítrico 0,5 M; con el voltamperograma de la Figura 10. En la Figura 11 A es evidente que el pico II presenta una magnitud mayor en corriente cuando se agrega ácido cítrico 0.1 M con respecto a cuándo solo se tiene ácido sulfúrico; como consecuencia, los picos de oxidación IV, V y VI son también mayores. En la Figura 11 B se observa nuevamente que el pico de reducción (pico II) es mayor en comparación con el voltamperograma de solo ácido sulfúrico, sin embargo la variante en esta comparación es que el pico III es mayor al aumentar la concentración de ácido cítrico (en esta caso a 0.5 M), ya que este aumento favorece la formación de cobre metálico y ácido sulfhídrico, necesarios para la formación de calcocita; como consecuencia, los picos correspondientes a la oxidación de calcocita son más grandes (pico V y VI). Por lo anterior, se esperaría mayor extracción de hierro calcopirítico en tiempos más cortos en los experimentos con complejante.

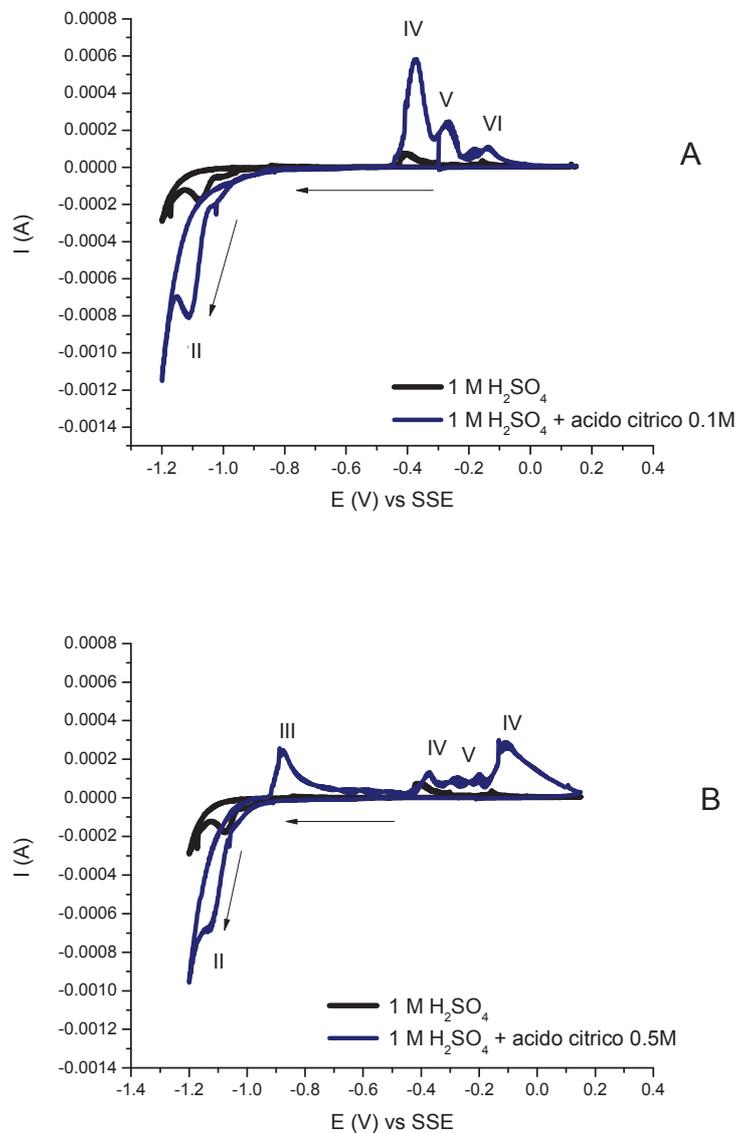


Figura 11 – Voltamperograma cíclico para una pasta de carbón conteniendo 20% en peso de concentrado de calcopirita en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a 25°C, a dos concentraciones de ácido cítrico A) 0.1 y B) 0.5 M, barriendo el potencial a 20 mVs<sup>-1</sup> a partir del OCP hacia dirección negativa.

En cuanto al análisis de la reducción en soluciones de ácido acético (Figuras 12 A y B), la presencia de este complejante en una concentración mayor (1.5 M)

promueve la formación de calcocita y cobre metálico en mayores cantidades a potenciales menos negativos.

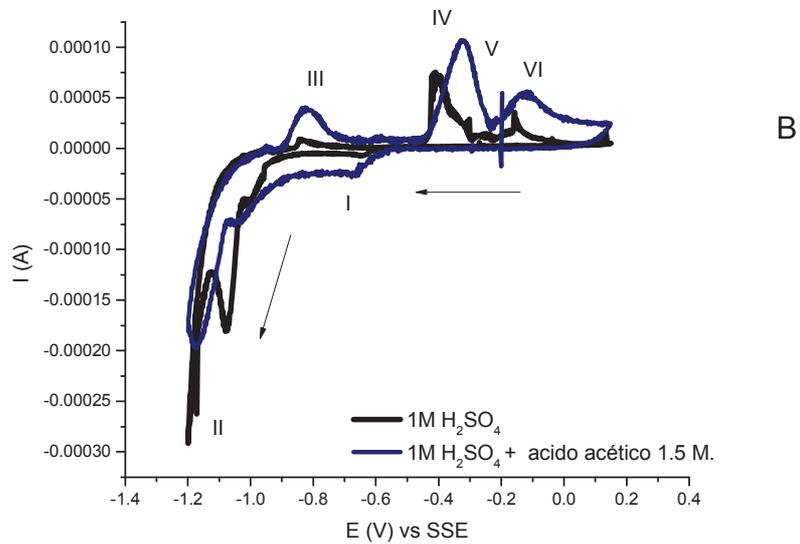
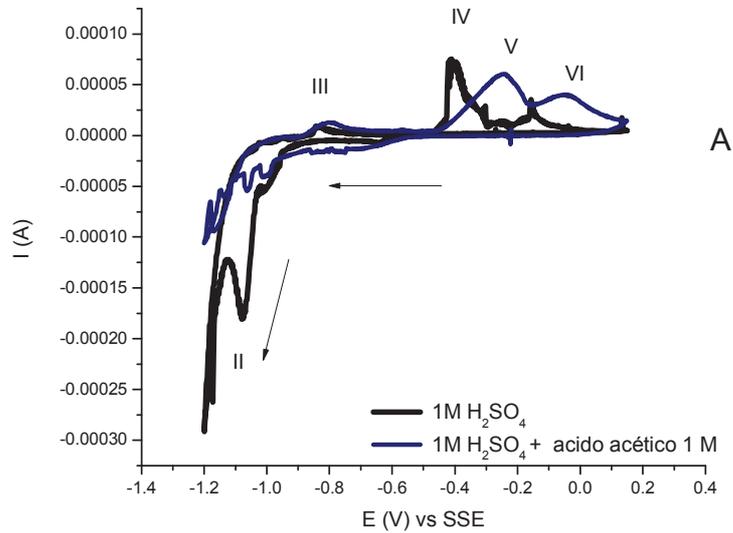


Figura 12 – Voltamperograma cíclico para una pasta de carbón conteniendo 20% en peso de concentrado de calcopirita en  $H_2SO_4$  1 M a 25°C, a dos concentraciones de ácido acético A) 1 M y B) 1.5 M barriendo el potencial a 20  $mVs^{-1}$  a partir del OCP hacia dirección negativa.

### 3.3. Reducciones Electro-asistidas y Lixiviaciones Oxidativas

### 3.3.1. Tamaño de partícula

Con respecto al efecto del tamaño de partícula del mineral sobre la velocidad de reacción de la calcopirita, se llevaron a cabo experimentos con tres tamaños de partícula -100 +200, -200 +300 y -300 +400 mallas, correspondiente a diámetros promedio de 114, 64 y 45  $\mu\text{m}$ , respectivamente, en ácido sulfúrico solo y con ácido cítrico y ácido acético. En la Figura 13, únicamente con ácido sulfúrico, se puede apreciar que la velocidad de extracción incrementa con la disminución en el tamaño de partícula. Este comportamiento era de esperarse, dado que el área interfacial en contacto con la solución aumenta de manera inversamente proporcional al diámetro. Basándose en el tiempo requerido para llegar a la misma conversión, los resultados muestran dicha dependencia.

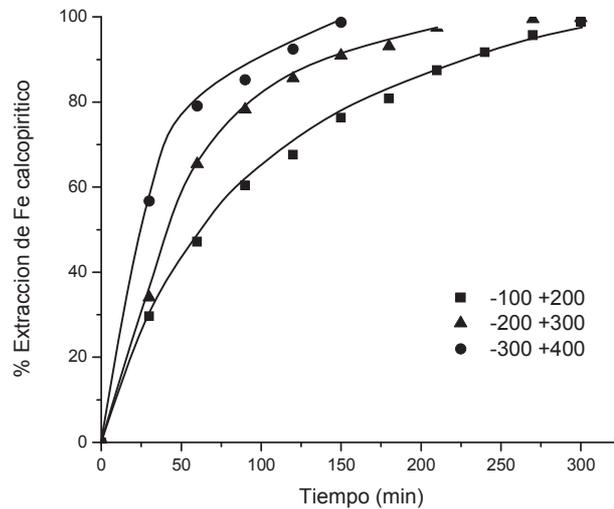


Figura 13 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la reducción electroasistida del concentrado para tres tamaños de partícula (mallas), en contacto únicamente con ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 gr de concentrado de calcopirita en 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M.

En la Figura 14, se muestra para un tamaño de partícula (114  $\mu\text{m}$ ), la extracción de hierro calcopirítico en presencia de los complejantes. Se observa que en tiempo de 90 min la extracción de hierro calcopirítico es 20% mayor cuando se agrega ácido cítrico o acético que cuando tenemos solo ácido sulfúrico, sin embargo para tiempos mayores a 200 min el mineral se pasiva. Lo anterior indica que el pasivante,  $\text{FeS}_{(s)}$ , se está formando cuando hay únicamente ácido sulfúrico

o en tiempos mayores cuando hay una mayor concentración de hierro, la presencia de los ácidos carboxílicos disminuye la formación de  $\text{FeS}_{(s)}$ .

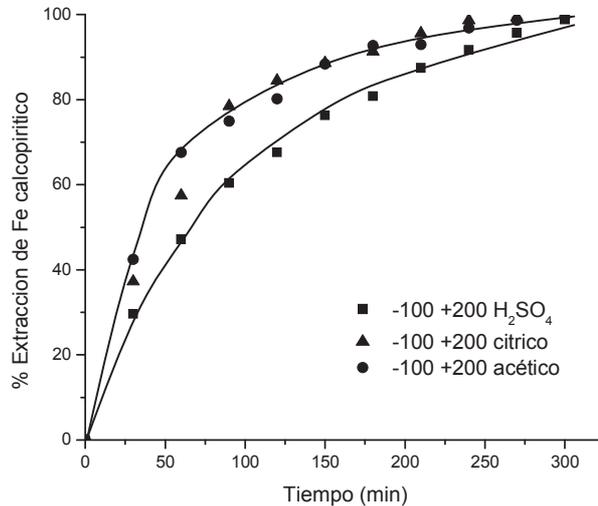


Figura 14 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la electro-reducción del concentrado para un tamaño grande de partícula ( $D_p = 114 \mu\text{m}$ ) y en contacto con ácido sulfúrico con y sin ácido cítrico ó ácido acético. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M. Corriente aplicada: 0.7 A

Como se ha observado hasta este momento, el adicionar agentes complejantes beneficia la velocidad de extracción en el rango de tamaños de partícula mayor. Ahora bien, cuando se hace la misma comparación con una malla más fina, para ambos agentes y el ácido sulfúrico el comportamiento es similar durante todo el tiempo de la electrolixiviación, como se muestra en la Figura 15. Para un tamaño pequeño de partícula ( $45 \mu\text{m}$ ), la trayectoria de difusión es lógicamente más corta y la difusión del ácido probablemente permite mantener el pH local por debajo de 2.5, asegurando la total solubilidad del ion ferroso en todos los casos.

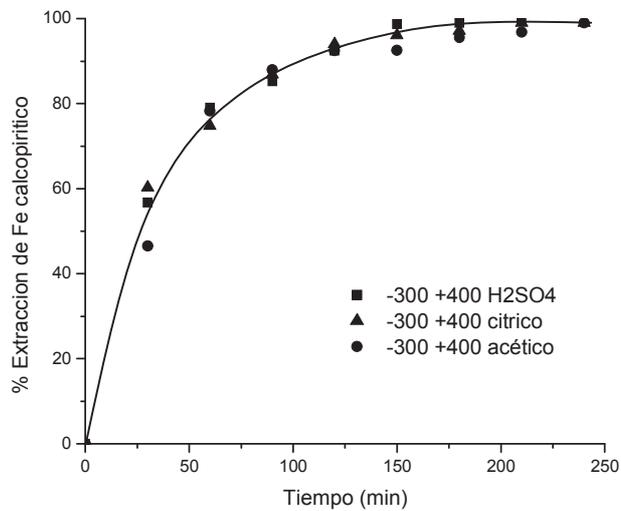
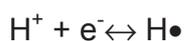


Figura 15 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la electro-reducción del concentrado para un tamaño pequeño de partícula ( $D_p = 45 \mu\text{m}$ ) y en contacto con ácido sulfúrico y ácidos cítrico ó ácido acético. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

### 3.3.2. Concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Debido a que el ácido sulfúrico es el reactivo a partir del cual se genera el hidrogeno monoatómico, la reacción de transformación de la calcopirita seguramente se verá afectado por su concentración. Adicionalmente la formación de  $\text{FeS}_{(s)}$  depende del pH dentro de la partícula. Por eso, es necesario evaluar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la cinética de la lixiviación. En la Figura 16, se muestran las extracciones de hierro con solamente ácido sulfúrico; los resultados son similares para las distintas concentraciones 0.5 M, 1 M, y 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aunque el  $\text{H}^+$  es el principal reactivo para formar el hidrógeno monoatómico, no necesariamente su concentración aumenta linealmente la formación de  $\text{H}\bullet$  en el electrodo. La formación de  $\text{H}\bullet$  se lleva a cabo mediante la siguiente reacción (descarga) sobre la superficie del electrodo de aluminio:



[21]

Sin embargo, también se consume el hidrógeno monoatómico sobre el mismo electrodo mediante dos mecanismos de recombinación, uno electroquímico y el otro químico (Shreir, 1976):



Las reacciones [22] y [23] pueden acelerarse en ciertas condiciones de solución, disminuyendo la cantidad de hidrógeno monoatómico disponible para reaccionar con la calcopirita. Por eso, no es sencillo predecir la dependencia. Los resultados obtenidos para las concentraciones de 0.5M y 1M muestran un ligero aumento en la extracción de hierro con el incremento en la acidez, aunque el efecto no llega a ser proporcional. Cuando se emplea 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la extracción de hierro calcopirítico es incluso menor, probablemente debido a que la recombinación del hidrógeno monoatómico se favorece a concentraciones mayores de ácido. El mismo efecto fue observado por Fuentes y col. (Fuentes-Aceituno y col., 2008).

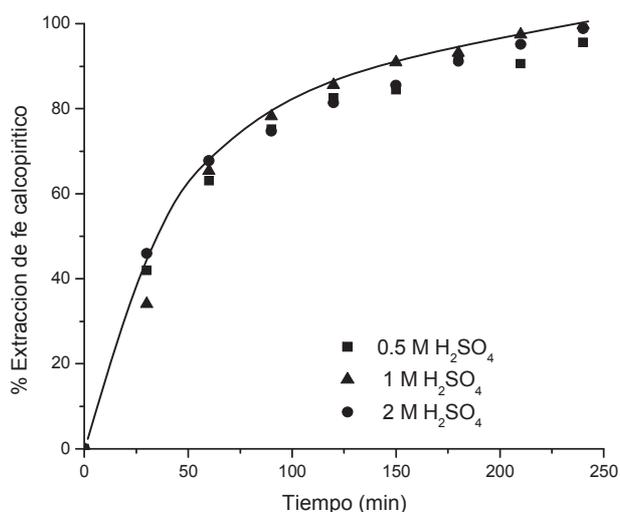


Figura 16 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la reducción electroasistida del concentrado de calcopirita malla -200+300 para tres concentraciones de ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de 0.5 M, 1 M y 2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Lo que es importante destacar es que la cinética prácticamente no depende de la concentración de ácido y posiblemente la salida de los productos está controlando el proceso. Para apoyar dicho hipótesis, se agregaron a la solución los agentes complejantes. En la Figura 17 y 18 se puede apreciar la extracción de hierro

calcopirítico para una concentración fija de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0.5 M y 1M, respectivamente, con los agentes complejantes. En ambas figuras, se observa mayor extracción en presencia de los ácidos carboxílicos. Cabe mencionar que se utilizó la concentración optimizada para cada de los complejantes (ver abajo la sección de Concentración de Complejantes) y por eso, no son directamente comparables entre sí. Además, se desconoce el efecto que tiene cada ácido carboxílico sobre las reacciones de descarga y recombinación de hidrógeno monoatómico.

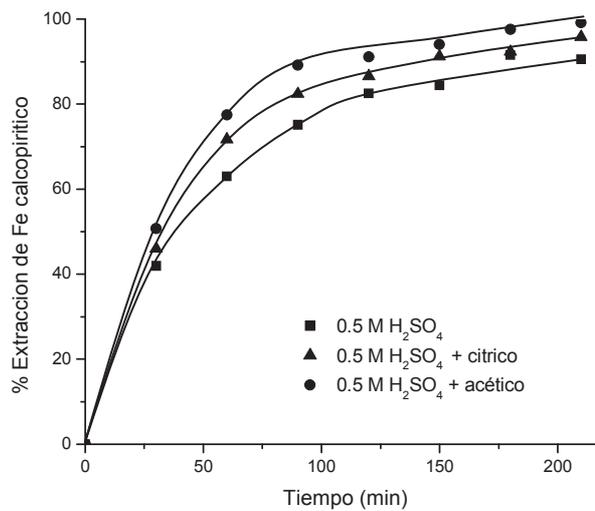


Figura 17 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la reducción electroasistida del concentrado de calcopirita malla -200+300 para una sola concentración de ácido sulfúrico 0.5 M. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de 0.05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.025 M de ácido cítrico ó 1M de ácido acético.

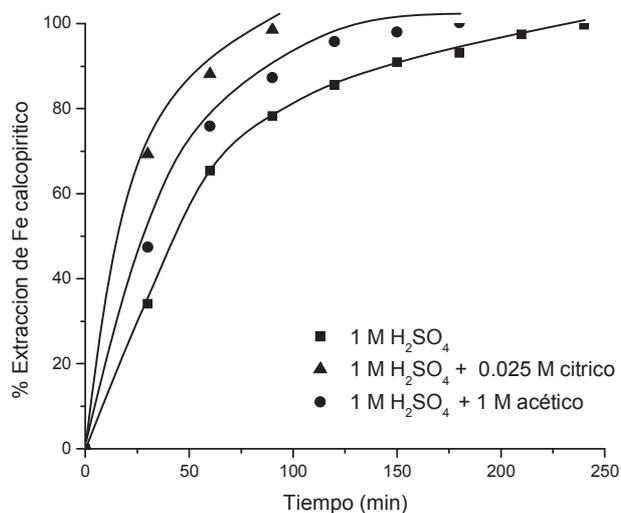


Figura 18 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la reducción electroasistida del concentrado de calcopirita malla -200+300 para una sola concentración de ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.025 M de ácido cítrico o 1M de ácido acético.

En la Figura 19 se compara la extracción de hierro calcopirítico versus tiempo para 0.5 y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cuando se adiciona ácido cítrico como agente complejante a una concentración fija de 0.025 M. Aquí se nota claramente el efecto de nivel de acidez, aunque se eliminó, por lo menos parcialmente, la pasivación por FeS<sub>(s)</sub>. Se obtuvo una extracción menor de hierro para una concentración de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alcanzando solamente el 80% en hora y media, mientras con 1 M ácido sulfúrico, se obtiene el 100% en el mismo tiempo.

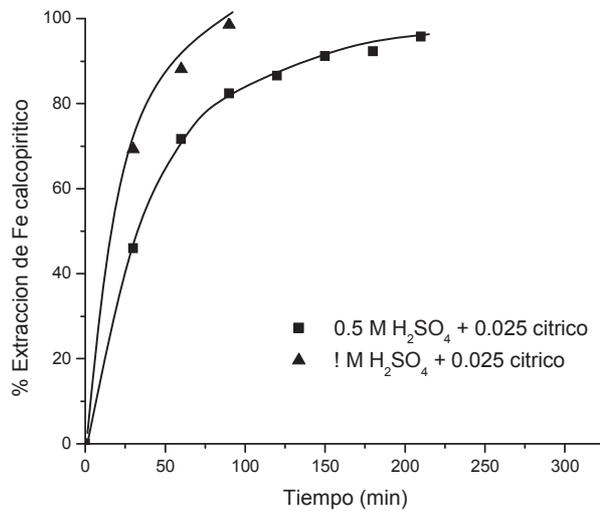


Figura 19 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la reducción electroasistida del concentrado de calcopirita malla -200+300 para tres concentraciones de ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de 0.5 M y 1 M con 0.025 M ácido cítrico.

Para poder confirmar la eliminación de la refractariedad con la transformación de la calcopirita, los demás experimentos de lixiviación comprendieron dos etapas: la transformación (reducción) de la calcopirita, eliminando  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , seguido por una oxidación del residuo sólido para disolver el cobre. Con el propósito de comparación, se establecieron las siguientes condiciones como base para efectuar la reducción electro-asistida de calcopirita en solo ácido sulfúrico: 2.5 g en 250 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M con una corriente constante de 0.7 A y 400 rpm, utilizando el tamaño de partícula de -200 + 300. Los resultados obtenidos a estas condiciones son 83% de extracción de hierro calcopirítico en 5 horas y en el paso oxidativo se obtiene 72% de extracción de cobre.

### 3.3.3. Concentración de complejantes

Se llevaron a cabo experimentos tanto con ácido cítrico como con acético a diferentes concentraciones con la finalidad de optimizar condiciones en cada caso.

En la Figura 20 se muestran las velocidades de extracción de hierro calcopirítico con diferentes concentraciones de ácido acético. Es interesante notar que la velocidad pasa por un máximo con 1 M ácido acético. Este comportamiento probablemente se debe a una modificación en la cinética de las reacciones de recombinación (ecuaciones [22] y [23]) a más elevadas concentraciones, la cual

disminuye la cantidad de hidrógeno monoatómico disponible para reaccionar con la calcopirita.

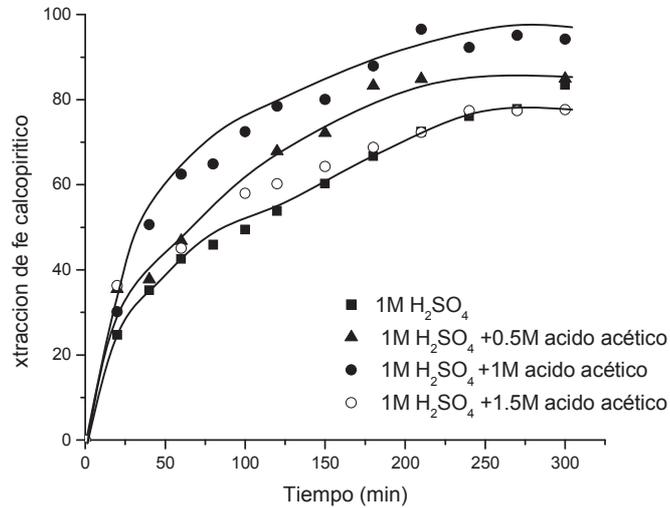


Figura 20 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la electro-reducción del concentrado de calcopirita malla -200+300 para tres concentraciones de ácido acético y en contacto únicamente con ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

También se encontraron las mejores condiciones, variando la concentración del ácido cítrico. En la Figura 221 se observa, que el comportamiento es muy parecido en las tres concentraciones. Sin embargo, la curva para la concentración de ácido cítrico 0.025 M, se encuentra por encima de las otras concentraciones. Es importante mencionar que a concentraciones arriba de 0.05 M, la viscosidad de la solución se eleva a tal grado que seguramente afecta la difusión de los componentes de la solución, además de su posible influencia sobre la disponibilidad de hidrógeno monoatómico. En el paso de oxidación (ver abajo la Tabla 2), la mayor extracción de cobre se da, a una concentración de ácido cítrico 0.025 M, corroborando con esto que la mejor extracción de cobre corresponde a la mayor transformación de la calcopirita.

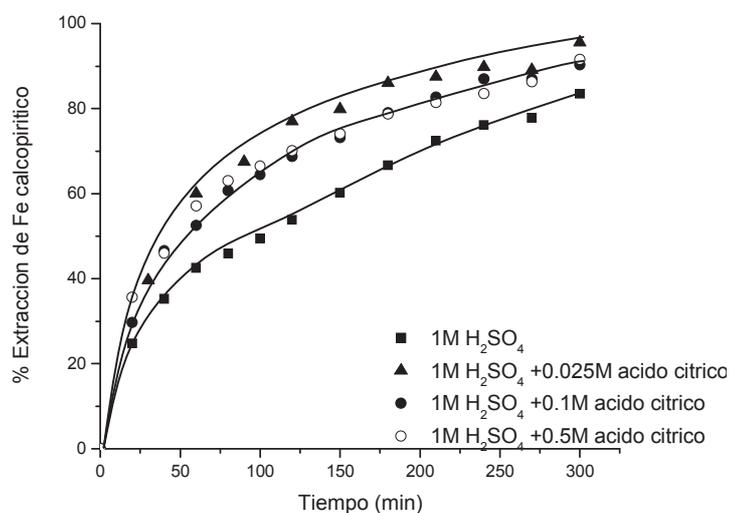


Figura 21 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la electroreducción del concentrado de calcopirita malla -200+300 para tres concentraciones de ácido cítrico y en contacto únicamente con ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M.

En la Figura 22 se compara la remoción del hierro calcopirítico en presencia de cada complejante (las concentraciones que mejor resultaron), tanto del ácido cítrico como del ácido acético. En tiempos de 120 minutos se observa que la extracción de hierro calcopirítico es aproximadamente 25 % mayor para ambos complejantes con respecto a la extracción de hierro con solo ácido sulfúrico. Al final del proceso, es decir en 300 minutos, se alcanza una extracción de 98% tanto con ácido cítrico como con ácido acético.

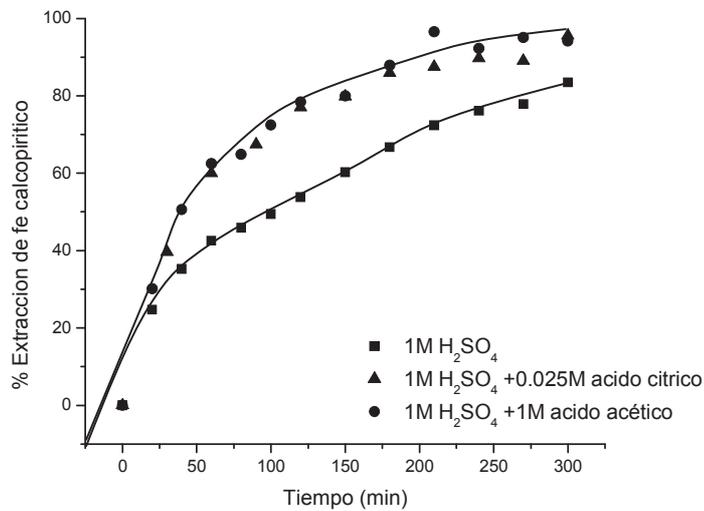


Figura 22 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo durante la electroreducción del concentrado para una sola concentración de ácido sulfúrico. Condiciones: 2.5 g de concentrado de calcopirita en 250 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M.

### 3.3.4. Porcentaje de sólidos.

Como se mencionó anteriormente, la elevación del porcentaje de sólidos afecta negativamente a la velocidad de extracción debido a la formación del pasivante FeS<sub>(s)</sub>. Se muestra en la Figura 23 que el porcentaje de extracción de hierro calcopirítico, con solamente ácido sulfúrico, efectivamente es mucho menor cuando se aumenta la cantidad de sólidos a 100 g L<sup>-1</sup>, alcanzando solo un 79 % en 12 horas, mientras que para 10 g L<sup>-1</sup> se extrae el 100% en 4 horas.

No obstante lo anterior, aunque el porcentaje de extracción de hierro es apreciablemente menor cuando se aumenta la proporción de sólidos, la concentración de hierro disuelta en la solución lixiviante para estos mismos experimentos es muy superior, como se muestra en la Figura 24. Lo anterior impacta favorablemente en la eficiencia de corriente para el proceso de transformación (Figura 25).

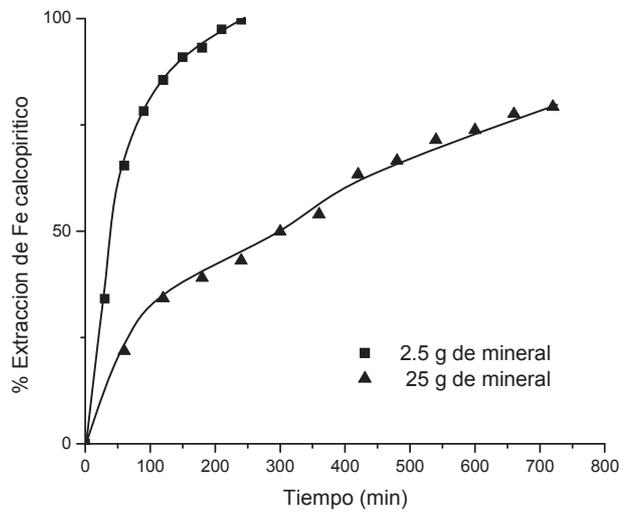


Figura 23 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo en la reducción electro-asistida de un concentrado de calcopirita, malla - 150+300 con dos cantidades de mineral. Condiciones: 2.5 g ó 25 g en 250 mL de  $H_2SO_4$  1 M con 0.7 Aa 400 rpm.

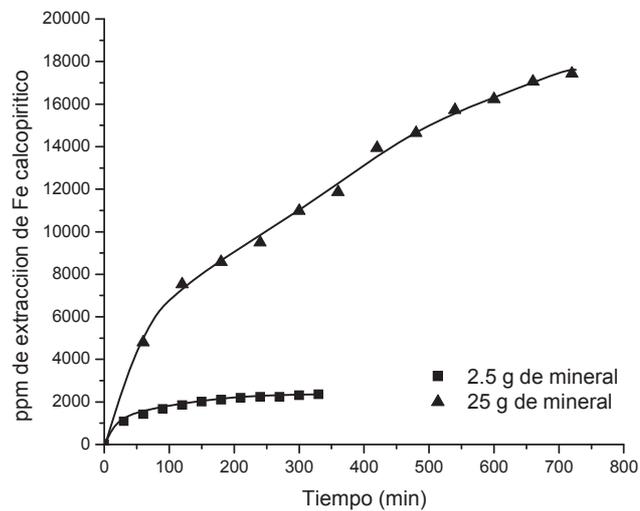


Figura 24 – Extracción de hierro calcopirítico(en ppm) versus tiempo en la reducción electro-asistida de un concentrado de calcopirita malla - 150+300 con dos cantidades de mineral. Condiciones: 2.5 g ó 25 g en 250 mL de  $H_2SO_4$  1 M con 0.7 Aa 400 rpm.

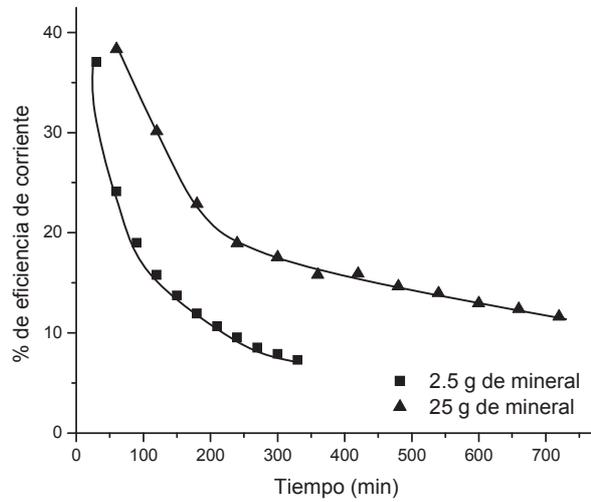


Figura 26 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo en la reducción electro-asistida de un concentrado de calcopirita malla - 150+300 con dos cantidades de mineral. Condiciones: 2.5 g o 25 g en 250 mL de  $H_2SO_4$  1 M con 0.7 A a 400 rpm.

En la Figura 25 se muestran los resultados cuando se aumenta el porcentaje de sólidos a 100 gramos por litro, comparando el efecto de adicionar el complejante orgánico con la reducción sin complejante. Los resultados son indudablemente muy buenos ya que los complejantes están cumpliendo su función de despasivar la superficie, complejando con el ion hierro para disminuir los efectos negativos de los productos ya mencionados. Se observan extracciones de hierro calcopirítico del 79%, 93.5% y 99% para  $H_2SO_4$ , ácido cítrico y ácido acético, respectivamente. Como era de esperarse, se puede observar en la Tabla 2 que la lixiviación de cobre en la etapa oxidativa también era superior para el ácido acético.

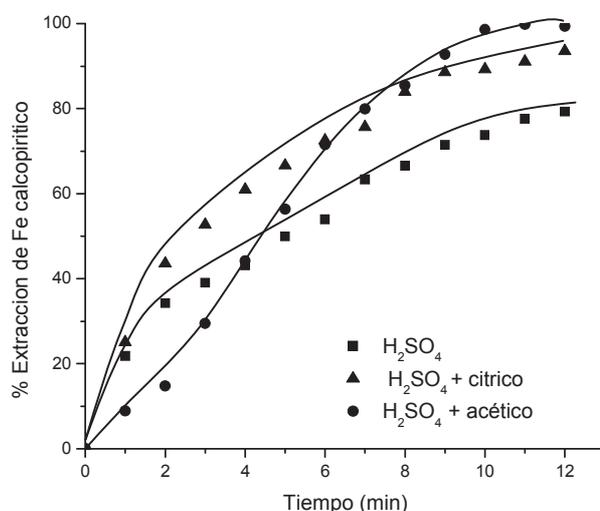
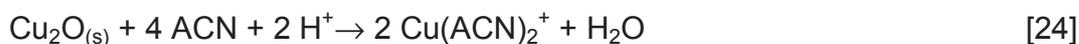


Figura 26 – Extracción de hierro calcopirítico versus tiempo en la reducción electro-asistido de un concentrado de calcopirita mallas - 150+300 en ácido sulfúrico solo y con la adición de dos complejantes: ácidos cítrico y acético. Condiciones: 25 g en 250 mL con 1.5 Aa 400 rpm.

### 3.3.5. Oxidaciones de los Residuos

Posteriormente a la reducción electro-asistida, se contactaron los residuos sólidos, que contenía el cobre en forma de calcopirita sin reaccionar, calcocita (Cu<sub>2</sub>S) y cuprita (Cu<sub>2</sub>O), con una solución oxidante a temperatura ambiente. Dicha solución consistió de un complejante específico, acetonitrilo (ACN), para el ion cuproso (Cu(I)), un oxidante (sulfato cúprico) y ácido sulfúrico. Las reacciones involucradas en esta etapa son las siguientes:



La reacción de cuprita (ecuación [24]) con el ácido es muy rápida, mientras que la oxidación de la calcocita (ecuación [25]) se lleva a cabo de manera más lenta. Por lo tanto, se puede considerar que el cobre que se disuelve en 20 minutos ó menos, mayoritariamente proviene de la cuprita. La parte restante del cobre extraído en tres horas corresponde a la lixiviación de calcocita, dado que la calcopirita es totalmente refractaria a estas condiciones de temperatura y presión. En la Tabla 2 se presentan las extracciones de cobre en una muestra de residuos

seleccionados. Se puede observar en dicha tabla que la lixiviación de cobre en la etapa oxidativa está directamente relacionada con el grado de reducción (transformación) de la calcopirita y que también las extracciones de hierro y de cobre fueron superiores para los sistemas con ácidos carboxílicos.

**Tabla 1.** Porcentajes de extracción de hierro en la reducción electro-asistida y de cobre en la lixiviación oxidativa.

Condiciones	Reducción		% de extracción de Fe	Oxidación % Cu lixiviado	
	Ac. Cítrico, M	Ac. Acético, M		20 min	180 min
2.5 g concentrado en 250 mL de 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> durante 5 hrs	-	-	83.5	52	72
	-	0.5	83	41	73
	-	1.0	94	68	81
	-	1.5	76.6	55	72
	0.025	-	95.6	70	98
	0.1	-	95.6	68	92
	0.5	-	91	68	82
25 g concentrado en 250 mL de 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> durante 12 hrs	-	-	79.2	27	67
	-	1.0	99.4	52	88
	1.00	-	93.6	52	81

Cabe mencionar que los resultados obtenidos en la etapa de oxidación también proporcionan información acerca de la naturaleza de los productos y ayudan para determinar las condiciones óptimas de cantidad de agente complejante en la etapa de reducción electro-asistida. Es interesante notar que los complejantes, en la

mayoría de los casos, facilitan la formación de ambas fases, especialmente el paso más lento: la transformación de la calcopirita a calcocita.

### 3.4. Caracterización de los Residuos.

Para indagar más acerca de los productos que quedan en la fase sólida, se empleó la técnica de rayos-X. Para poder analizar los residuos de electro-reducción y oxidación, fue necesario realizar la caracterización del concentrado de calcopirita sin lixiviar. Se encontraron principalmente las siguientes fases: calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), sulfuro de hierro ( $\text{FeS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) y esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), como se muestra en la Figura 27.

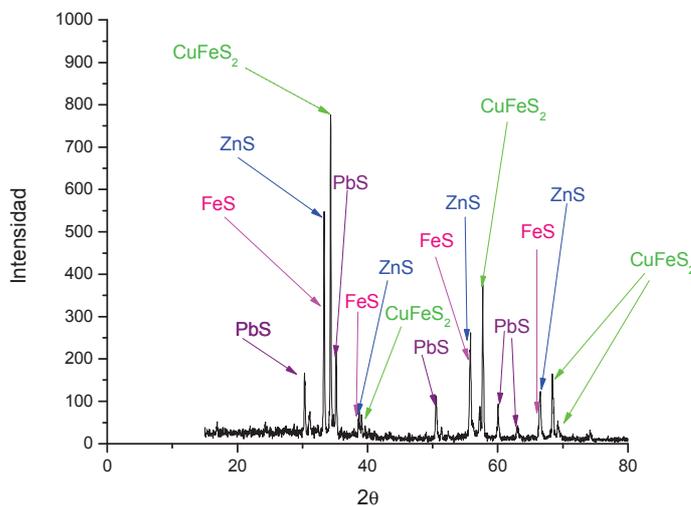


Figura 27 – Difractograma de rayos-X para el mineral concentrado de calcopirita sin tratar.

Una vez realizada la caracterización del mineral concentrado sin lixiviar por difracción de rayos-X, se llevó a cabo la caracterización de los residuos sólidos de las tres reducciones electro-asistidas reportadas en la Figura 26 con 25 gramos de concentrado en 250 mL de solución:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ácido cítrico y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + ácido acético (Figuras 28 A, B y C, respectivamente). En los tres casos es evidente que la galena ( $\text{PbS}$ ), la esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) y el sulfuro de hierro, permanecen en su estado original; únicamente se transforma la calcopirita en el proceso. Este aspecto de selectividad es de suma importancia para el tratamiento de este tipo de concentrados de sulfuros mixtos, que se encuentran con cada vez mayor frecuencia y que son el causante de muchas dificultades en los esquemas actuales de procesamiento. Un proceso tan selectivo constituye una gran ventaja.

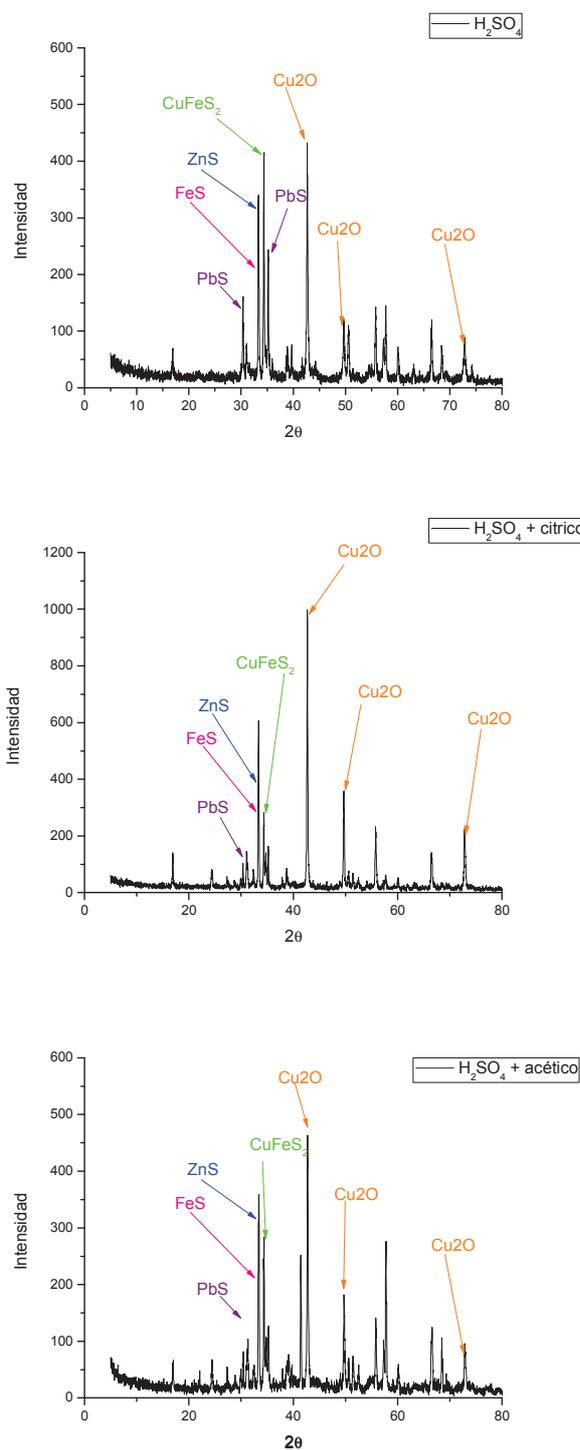


Figura 28 – Difractograma de rayos-X para el residuos sólidos de experimentos de la Figura 25: A)  $H_2SO_4$ , B)  $H_2SO_4 + \text{ácido cítrico}$  y C)  $H_2SO_4 + \text{ácido acético}$ .

Otra característica que se deriva de los difractogramas es que solamente aparece la cuprita como producto de la reducción. De lo anterior se infiere que la reacción intermedia a la calcocita debe ser el paso controlante y el paso subsecuente a cobre metálico, y luego a cuprita, rápidamente.

Una vez sujeto a la oxidación en soluciones ácidas de acetonitrilo, donde se remueve el cobre que haya sido transformado en la etapa reductiva, el difractograma (Figura 29) de este segundo residuo es muy parecido al concentrado original. Este resultado es similar para todos los experimentos, lo cual era esperarse dado que se mostró anteriormente que la operación combinada de reducción-oxidación es selectiva para la calcopirita.

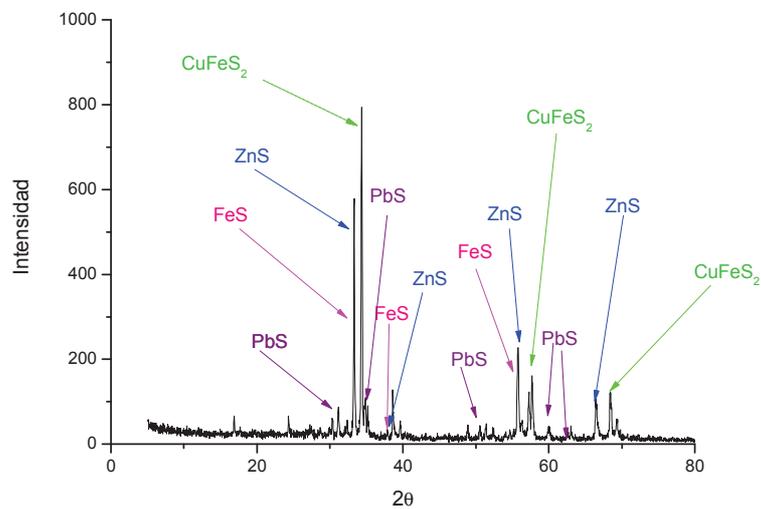


Figura 29 – Difractograma típico de rayos-X para el residuo sólido de la oxidación posterior a la reducción electro-asistida, del concentrado de calcopirita.

Para encontrar las diferencias entre los sistemas con y sin complejantes para el ion ferroso, se llevaron a cabo experimentos a las mismas condiciones, empleando calcopirita casi pura (Kidd Creek). Se muestra su difractograma en la figura 30, en donde se puede observar sus picos característicos:

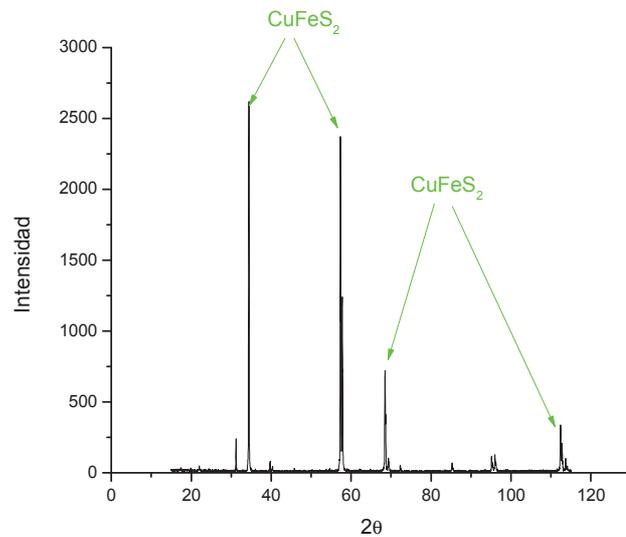


Figura 30 – Difractograma de rayos-X para calcopirita pura.

En las Figuras 31, 32 y 33 se pueden observar los difractogramas de los residuos de la reducción electro-asistida (en rojo) y compararlos con el de la calcopirita pura. En todos aparece la formación tanto de la digenita (una forma de calcocita ligeramente oxidada) como cuprita, además de la disminución de los picos correspondientes a la calcopirita sin reaccionar. Vale la pena destacar que, a pesar de sujetar el sólido a las mismas condiciones y tiempo de reducción, se alcanza un menor grado de transformación de la calcopirita cuando se encuentra sin las otras fases minerales. Este fenómeno catalítico por otras fases minerales, conocido como el efecto galvánico, ha sido documentado por varios autores en la literatura y constituye una ventaja cinética en los procesos que utilizan menas industriales (Cruz, y col., 2005; Eghbalnia, 2010).

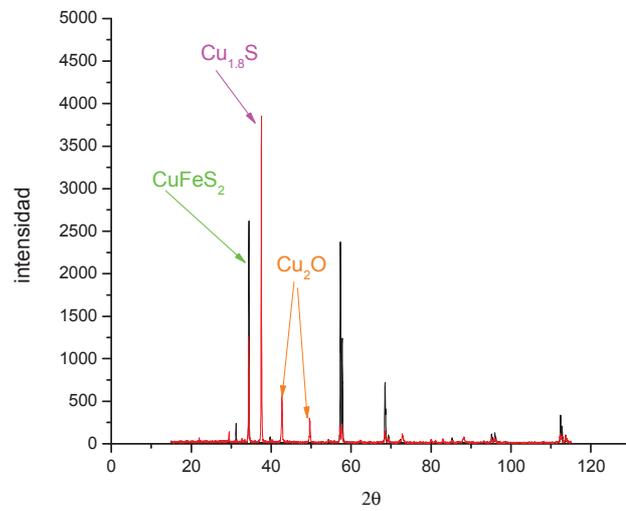


Figura 31 – Difractograma de rayos-X para el residuo sólido de la reducción electro-asistida de calcopirita pura únicamente con ácido sulfúrico 1 M.

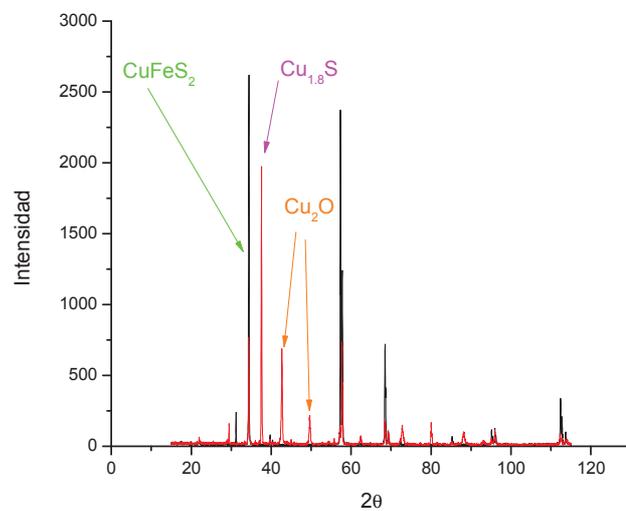


Figura 32 – Difractograma de rayos-X para el residuo sólido de la reducción de calcopirita pura con ácido sulfúrico 1 M y ácido cítrico 0.025 M.

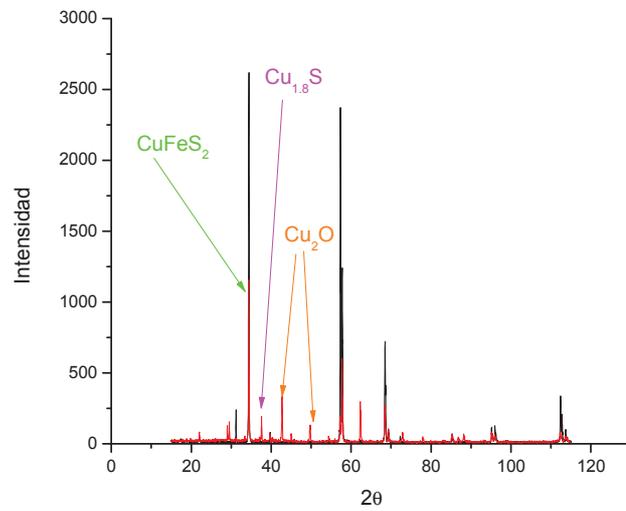


Figura 33 – Difractograma de rayos-X para el residuo sólido de la reducción de calcopirita pura con ácido sulfúrico 1 M y ácido acético 1 M.

Otra característica importante es que, mientras en ácido sulfúrico solo y con ácido cítrico, la cantidad de digenita es sensiblemente mayor que de la cuprita, sucede lo contrario cuando el ácido acético está presente. Entonces, es probable que el ion acetato de alguna forma modifique la cinética relativa de las dos reacciones en serie. Valdría la pena realizar estudios electroquímicos para averiguar de qué manera se está modificando la cinética de las reacciones.

## **CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.**

Cuando se llevó a cabo la reducción electro-asistida del concentrado de calcopirita, adicionando agentes complejantes de ion ferroso, específicamente los iones citrato y acetato, se observa una mejoría notable en cuanto a la velocidad de reacción de la calcopirita. Los resultados experimentales mostraron que, usando ácido acético o cítrico, la velocidad de reducción es más rápida, incluso con proporciones de hasta de  $100 \text{ g L}^{-1}$ . En una oxidación posterior, se obtienen disoluciones de cobre mayores al 70 % en menos de una hora a temperatura ambiente, mientras que el mismo pretratamiento sin complejantes resulta en extracciones apreciablemente menores. Esta diferencia es más evidente con mayores proporciones de mineral.

El producto principal de la reducción del concentrado mixto de sulfuros, es el cobre metálico, que se transforma espontáneamente a cuprita cuando el residuo entra en contacto con el aire. Lo anterior implica que la reacción de calcopirita a calcocita es el paso lento en la cinética, mientras la reducción a cobre metálico es rápida. En cambio cuando se aplica a la calcopirita pura el mismo tratamiento, se detecta cantidades apreciables de sulfuros de cobre, además de una cinética más lenta.

## REFERENCIAS:

AmmouChokroum, M., Sen, P.K., Fouques, F., 1979. Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium; kinetics, stoichiometry and reaction mechanism. In: Laskowski, J. (Ed.), Proc. 13th Int. Mineral Processing Congress. Polish Scientific Publishers, Wroclaw, 527-557.

Antonijevic, M.M., Z.D. Jankovic and M.D. Dimitrijevic, 2004, Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid, Hydrometallurgy, 71: 329.

Applod, H., 1982, Tecnología de los metales, editorial Reverté, 1982

Arce, E M. and I. González. 2002, A comparative study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite, Chalcocite and Bornite in Sulfuric Acid Solution International Journal of mineral processing, 67:17.

Ballester, A., Gonzalez, F., Blazquez, M.L., Mier, J.L., 1990. The influence of various ions in the bioleaching of metal sulfides. Hydrometallurgy 23, 221– 235.

Biegler, T and Swift, D.A, 1976. The electrolytic reduction of chalcopyrite in acid solution, Journal. Applied Electrochemistry 6: 229.

Biegler, T., and D.C. Constable. 1977, Continuous Electrolytic Reduction of a Chalcopyrite Slurry. , Journal. Applied Electrochemistry, 7(2):175.

Biegler, T., Constable, D.C., 1976, "Upgrading and Activation of Chalcopyrite Concentrates by Slurry Electrolysis", IMM Transactions, Section C, C85, 23-29.

Biegler, T., y Constable, D.C., 1975, Cathodic Electrolysis of Sulphide Minerals. Australian Patent # 495175.

Brown, T., Burdge, J.R., Burstein, B.E. y LeMay, H.E., 1982, "Química la ciencia central", 5a edición, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, Mexico, D.F.

Dreisinger, D., 2006, Copper leaching from primary sulfides: option for biological and chemical extraction of copper, Article in Press, Hydrometallurgy.

Dreisinger, D., Abed, N., 2002, "A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis", Hydrometallurgy, 66, 37-57.

Dutrizac, J.E., 1981. The dissolution of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride media. Metall. Trans. B 12, 371-378.

Elsherief, A.E., A. E. Saba and S.E. Afifi. 1995, Anodic Leaching of Chalcoite with periodic cathodic reduction. Minerals Engineering, 8 (9):967.

Fuentes-Aceituno, J.C., 2010, Estudio del Mecanismo de Reacción de la Lixiviación Reductiva Electro-Asistida de Calcopirita. Tesis de Doctorado en Ciencias de Ingeniería Química. UAM-Iztapalapa.

Gerlach, J. and E Kuzeci.1983, Application of carbon paste electrodes to elucidate hydrometallurgical dissolution Processes with special regard to Chalcocite and Covelite, hydrometallurgy, 11:345.

Habashi F. 1999. Textbook of Hydrometallurgy.2<sup>nd</sup> Edition.Métalurgie Extractive Québec, Canada.. 253, 307, 311.

Hirato, T., Majima, H., Awakura, Y., 1987.The leaching of chalcopyrite with ferric sulphate. Metall. Trans . B 18, 489-496.

Hiroyoshi, N., Hirota, M., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 1997.A case of ferrous sulfate addition enhancing chalcopyrite leaching. Hydrometallurgy 47, 37–45.

Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2000.A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. Hydrometallurgy 57, 31–38.

Hiroyoshi, N., Miki, H., Hirajima, T., Tsunekawa, M., 2001.Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. Hydrometallurgy 60, 185–197.

Hiskey.J.B.and M.E. Wadsworth, 1975, Galvanic Convesion of chalcopyrite, Metall. Trans. 6B:183.

Lapidus, G.T., Doyle, F.M., 2006, “Reductive Leaching of Chalcopyrite by Aluminum“, ECS Transactions, 3(2), 189-196.

Lázaro B. Rodríguez T. “Aplicación de electrodos de pasta de carbono en el estudio de la recuperación no contaminante de cobre”. Tesis. 1994

Lázaro, I. Martínez-Medina, I. Rodríguez, E. Arce and I. González (1995) .The use of carbón paste electrodes.

Linge, H.G., 1976. A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration.Hydrometallurgy 2, 51-64.

López-Juárez A., Rivera-Santillán R. E., Gutiérrez-Arenas N. 2005. Comportamiento electroquímico de electrodos masivos de Calcopirita biolixiviados con bacterias mesófilas a 35°C en presencia de Ag(I). Memorias del XIX congreso 20.de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. EF-11, 1-14

López-Juárez A., Rivera-Santillán R. E., Gutiérrez-Arenas N. 2006. Electrochemical behavior of massive chalcopyrite bioleached electrodes in presence of silver at 35 °C. Hydrometallurgy 83, 63-68.

National Institute for Standards and Technology (NIST) Standard Reference Database 46, versión 8.0, "Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes" (2002).

Nava D., González I., 2006 a. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochimica Acta* 51, 5295-5303

Parker, A.J., Paul, R., Power, G.P., 1981. Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *J. Electroanal. Chem.* 118, 305-316.

Peters, E., 1976. Direct leaching of sulfides: chemistry and applications. *Metallurgical Transactions B* 505–517.

Price, D.W., Warren, G.W., 1986, The influence of silver ion on the electrochemical response of chalcopyrite and other mineral sulfide electrodes in sulfuric acid, *Hydrometallurgy* 15, 303-324.

Shirts, M.B., J.K. Winter, P.A. Bloom and G.M. Potter. 1974, Salt Lake City Metall. Res. Cent., U.S. Bur. Mines, Salt Lake city, U.T, USA. U.S., Bur Mines, Rep Invest.

Skoog, D.A., Holler, J. y Nieman, T., 2001, Principios de análisis instrumental, 5a edición, Editorial Mc Graw Hill, pp. 219-239.

Sohn, H.J., M.E. Wadsworth, 1980, Reduction of chalcopyrite with SO<sub>2</sub> in the presence of cupric ions, *JOM*, 32(11): 18.

Sohn, H.Y. y Wadsworth, M.E., 1986, "Cinetica de los procesos de la metalurgia extractiva", Editorial Trillas, pp. 167-290.

Third, K.A., Cord-Ruwisch, R., Watling, H.R., 2000. The role of iron oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching. *Hydrometallurgy* 57, 225–233.

Warren, G. W., Wadsworth, M.E., El-Raghy, S. M., 1982. Anodic behavior of chalcopyrite in sulfuric acid, In *Hydrometallurgy : Research, Dev. Plant Pract., The Minerals, Metals and Materials society of AIME*, 261-275.

Warren, G.W. 1978. Ph. D. Thesis, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, UT.

Watling, H.R. 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy* 84, 81-108

Yahya A., Barrie J.D., 2002, Bioleaching of pyrite at low pH and redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. *Hydrometallurgy* 63, 181-188.

## ANEXO

Balance hidrometalúrgico para la lixiviación electro-asistida y la lixiviación oxidativa.

Experimento con 25 gramos de mineral concentrado de calcopirita en 250 ml de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.5 M y ácido cítrico 1 M durante 12 hrs.

Tiempo hrs	ppm Fe	ppm reales de Fe
0	0	0
1	24.779	4955.8
2	43.081	8616.2
3	52.112	10422.4
4	60.262	12052.4
5	65.841	13168.2
6	71.72	14344
7	74.794	14958.8
8	82.943	16588.6
9	87.534	17506.8
10	88.238	17647.6
11	90.012	18002.4

12

92.481

18496.2

$$18496.2 \frac{mgrFe}{l} * \frac{0.25l}{25gr_{\text{mineral}}} * \frac{1gr}{1000mgr} = 0.184962 \frac{grFe}{gr_{\text{mineral}}} \text{ (ley del mineral)}$$

### Digestión

$$24.09762 \frac{mgrFe}{l} * \frac{0.1l}{0.1gr_{\text{residuo}}} * \frac{13.215gr_{\text{residuo}}}{25gr_{\text{mineral}}} * \frac{1gr}{1000mgr} = 0.012738 \frac{grFe}{gr_{\text{mineral}}} \text{ (ley del residuo)}$$

$$Fe_{\text{total}} = \text{Ley del mineral} + \text{Ley del residuo}$$

$$Fe_{\text{total}} = 0.01892 \frac{grFe}{gr_{\text{mineral}}} + 0.012738 \frac{grFe}{gr_{\text{mineral}}} = 0.01977 \frac{grFe}{gr_{\text{mineral}}}$$

% de Extracción de hierro calcopiritico al final = 93.53%

Experimento con 1 gr de mineral reducido en 100 ml de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M, 20 ml de acetonitrilo y 2.5 gr de sulfato de cobre durante 3 hrs.

Tiempo min	ppm Cu	ppm reales de Cu
0	54.79	5479
20	79.504	7950.4
40	89.026	8902.6
60	84.851	8485.1
90	89.539	8953.9
120	84.888	8488.8
150	93.75	9375
180	96.609	9660.9

$$(9660.9 - 5479) \frac{mgrCu}{l} * \frac{0.1l}{1gr_{residuo}} * \frac{13.215gr_{residuo}}{25gr_{mineral}} * \frac{1gr}{1000mgr} = 0.22105 \frac{grCu}{gr_{mineral}} \text{ (ley del mineral)}$$

### Digestión

$$119.4 \frac{mgrCu}{l} * \frac{0.1l}{0.1gr_{residuo}} * \frac{0.8214gr_{residuo}}{1gr_{residuo}} * \frac{13.215gr_{residuo}}{25gr_{mineral}} * \frac{1gr}{1000mgr} = 0.0518 \frac{grCu}{gr_{mineral}} \text{ (ley del residuo)}$$

$$Fe_{total} = \text{Ley del mineral} + \text{Ley del residuo}$$

$$Cu = 0.22105 \frac{grCu}{gr_{\text{mineral}}} + 0.0518 \frac{grCu}{gr_{\text{mineral}}} = 0.2729 \frac{grCu}{gr_{\text{mineral}}}$$

% de Extracción de cobre al final = 81 %