



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

**“ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN
DE LA LIXIVIACIÓN REDUCTIVA
ELECTRO-ASISTIDA DE CALCOPIRITA “
TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.
POR: JUAN CARLOS FUENTES ACEITUNO.
DIRECTORA:DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE.**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Septiembre. 2010

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en las siguientes instituciones académicas:

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

Área de Ingeniería Química, laboratorio de hidrometalurgia.
México, D.F. (México)

The University of California- Berkeley

Department of Materials Science and Engineering.
Berkeley, California. (U.S.A.).

Con la colaboración muy especial de la **Dra. Fiona M. Doyle** a quien agradezco su total apoyo y consejos para intentar entender a la naturaleza la cual es intrigante y muy compleja. Gracias por cambiar mi visión de la ciencia.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT por la beca de posgrado otorgada en esta investigación.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por todas las facilidades proporcionadas para hacer investigación en todos los sentidos.

A la Dra. Gretchen Lapidus por todos sus consejos, discusiones y ayuda en la presente investigación.

A mi amigo Bryan Leyda por todas las discusiones realizadas desde el punto de vista de la física (tipo Einsteiniana) acerca de la existencia o no del hidrógeno naciente. Por sus valiosos consejos que también cambiaron mi forma de ver la ciencia, y gracias por darme la mano cuando más lo necesitaba, estoy agradecido como un universo en expansión!

Muy sinceramente al jurado revisor:

- Dra. Elsa Miriam Arce Estrada.
- Dra. Laura Galicia Luis.
- Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine.
- Dr. Eliceo Sosa Hernández.
- Dr. Roel Cruz Gaona.

Les agradezco sus valiosas aportaciones que ayudaron a enriquecer mi trabajo de investigación, además por todo su apoyo incondicional.

DEDICATORIA

A mi hijo Carlitos y amada Rosy por soportar mis locuras científicas y personales además de ser la fuente de mi inspiración.

Al mejor ingeniero científico que he conocido, mi padre, quien para hacer ciencia no necesita un laboratorio, sólo su mente y una cubeta, te admiro eres grande.

A la nueva científica de la casa, mi madre, quien se esfuerza por lograr lo que muchos ingenieros químicos deseamos, eres incansable.

A mi hermano por su apoyo cuando más lo necesitaba.

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
PUBLICACIONES	3
INTRODUCCIÓN	4
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	6
1.1. Métodos hidrometalúrgicos de extracción de cobre a partir de calcopirita	6
1.2. Procesos oxidativos	6
1.3. Procesos reductivos	7
1.3.1. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita	11
1.3.1.1. Efecto del porcentaje de sólidos	14
1.3.1.2. Efecto del ión ferroso	16
1.3.1.2.1. Efecto del ión ferroso, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno	17
1.3.1.3. Efecto de la intensidad de corriente	20
1.3.1.4. Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄	21
1.3.1.4.1. Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ , a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno	22
1.3.1.5. Efecto de la temperatura	25
1.3.1.5.1. Efecto de la temperatura, a nivel microelectrólisis, en el mecanismo de formación de hidrógeno	26
1.4 Hipótesis	29
1.5 Objetivo	29
1.5.1 Objetivos Particulares	29
CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
2.1. Metodologías para evaluar el efecto de las reacciones anódicas sobre el proceso de reducción de calcopirita en un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica	32
2.1.1. Metodología para la caracterización electroquímica de las fases puras de calcopirita y calcocita y el concentrado de calcopirita empleando la técnica de electrodos de pasta de carbón	33
2.1.2. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado calcopirita con y sin membrana de separación	34
2.1.3. Metodología para el pre-tratamiento químico y anódico del mineral concentrado de calcopirita	36
2.1.4. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita y de los residuos obtenidos en los pre-tratamientos de la sección 2.1.3	37
2.1.5. Metodología para la caracterización de los residuos sólidos de los pre-tratamientos y lixiviación	37

mediante la técnica electroquímica de los electrodos de pasta de carbón	
2.1.6. Metodología para el estudio de oxidación del ión ferroso en soluciones ácidas sobre DSA®	37
2.2. Metodologías para identificar el principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó hidrógeno monoatómico) en la reducción electro-asistida de calcopirita	38
2.2.1. Metodología para las pastas de carbón conteniendo un concentrado de calcopirita (CP-CC) colocadas, como sensores, en distintas posiciones dentro de la celda electrolítica para determinar el lugar de interacción de la calcopirita con el agente reductor	38
2.2.2. Metodología para el estudio electroquímico de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales catódicos	39
2.2.3. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita empleando distintos materiales catódicos	40
2.3. Metodologías para determinar las reacciones que ocurren en la partícula mineral de calcopirita	42
2.3.1. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida de un concentrado de calcopirita y calcopirita ó calcocita pura empleando diferentes materiales catódicos	42
2.3.2. Metodología para la caracterización de los residuos sólidos mediante la técnica electroquímica de los electrodos de pasta de carbón y por la difracción de rayos-X	43
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1. Efecto de las reacciones anódicas sobre la velocidad y los productos de reacción en la reducción electro-asistida de calcopirita	45
3.1.1. Caracterización electroquímica de los minerales de calcopirita y calcocita puros y del concentrado de calcopirita	46
3.1.2. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en un reactor electrolítico sin separación de compartimentos catódico y anódico	52
3.1.3. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en un reactor electrolítico con los compartimentos anódico y catódico separados	54
3.1.4. El papel del ión ferroso en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita	57
3.1.5. Conclusiones	69

3.2. Identificación del principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó hidrógeno monoatómico)	70
3.2.1. Sitio de interacción del principal agente reductor (electrones ó hidrógeno monoatómico) con la partícula mineral de calcopirita	71
3.2.1.1. Caracterización electroquímica de las superficies modificadas de las CP-CC colocadas en diferentes posiciones en la vecindad del cátodo de aluminio	71
3.2.1.2. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita empleando un cátodo de aluminio aislado con una membrana porosa	75
3.2.2. Estudio Electrocinético de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales catódicos variando la velocidad de agitación, acidez y temperatura	79
3.2.3. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita con distintos materiales catódicos variando la velocidad de agitación, acidez y temperatura en régimen galvanostático	90
3.2.4. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita en régimen potencioestático con distintos materiales catódicos	94
3.2.5. Análisis termodinámico	102
3.2.6. Conclusiones	103
3.3. Determinación de las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita	105
3.3.1. Caracterización Electroquímica (CPEs) y por Difracción de Rayos-X de los residuos secos obtenidos a diferentes tiempos de reacción	106
3.3.2. Caracterización por Difracción de Rayos-X de los residuos secos obtenidos en la lixiviación reductiva del mineral concentrado de calcopirita, calcopirita pura y calcocita pura	113
3.3.3. Caracterización por Difracción de Rayos-X de los residuos húmedos obtenidos en la lixiviación reductiva de calcocita pura	119
3.3.4. Análisis termodinámico de las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral	123
3.3.5. Conclusiones	125
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	126
BIBLIOGRAFÍA	129
ANEXO	I

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Reducción catódica de la calcopirita	10
Figura 2	Esquema de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita	13
Figura 3	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 H ₂ SO ₄ a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A	15
Figura 4	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 ₂ SO ₄ a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A	16
Figura 5	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 ₂ SO ₄ a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente	17
Figura 6	Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 19.6 cm ² de área activa, y un contraelectrodo de grafito, con 0.1M Fe ²⁺ , empleando una solución 1M de H ₂ SO ₄ a temperatura ambiente y velocidad de rotación de 1200rpm	19
Figura 7	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 ₂ SO ₄ a 400rpm y temperatura ambiente	21
Figura 8	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 H ₂ SO ₄ a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente	22
Figura 9	Curvas de polarización catódica aplicando pulsos de potencial durante 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco	23

ÍNDICE DE FIGURAS

	de aluminio de 19.6 cm ² de área activa, y un contraelectrodo de grafito, utilizando tres concentraciones de H ₂ SO ₄ y una velocidad de rotación: 1200rpm	
Figura 10	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 H ₂ SO ₄ a 400rpm y una corriente constante de 0.7A	25
Figura 11	Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 19.6 cm ² de área activa, y un contraelectrodo de grafito, a tres temperaturas, utilizando una solución 1M de H ₂ SO ₄ y una velocidad de rotación de 1200rpm	27
Figura 12	Esquema del equipo empleado para caracterización electroquímica de los residuos de lixiviación por los electrodos de pasta de carbón CPE-M. Donde: (1) CPE-M, (2) contraelectrodo de grafito, (3) SSE, (4) celda electroquímica, (5) nitrógeno, (6) potencióstato y (7) baño de control de temperatura	33
Figura 13	Esquema de la lixiviación reductiva electroasistida, a) celda sin dividir, b) celda separada con una membrana aniónica	35
Figura 14	Equipo utilizado para los pre-tratamientos del concentrado de calcopirita, a) tratamiento químico, b) tratamiento anódico	36
Figura 15	Esquema del equipo usado para, a) la modificación de la superficie de CP-CC, b) la caracterización electroquímica de la CP-CC modificada	39
Figura 16	Esquema de la celda de tres electrodos empleada para estudiar la generación de hidrógeno sobre distintos sustratos. Donde: (1) electrodo de disco rotatorio de aluminio, cobre ó carbón vítreo, (2) contra-electrodo de grafito, (3) SSE, (4) celda electroquímica, (5) nitrógeno, (6) potencióstato y (7) baño de control de temperatura	40
Figura 17	Esquema del equipo empleado para los experimentos de lixiviación reductiva electroasistida. A) Celda dividida usada para régimen galvanostático. B) Celda dividida utilizada para régimen potencióstático. C) Celda sin dividir con el cátodo de aluminio aislado. Donde: (1) cátodo de aluminio, cobre ó RVC, (2) ánodo de DSA, (3) agitadores mecánicos, (4) membrana	41

ÍNDICE DE FIGURAS

	aniónica, (5) baño de control de temperatura, (6) fuente de poder, (7) SSE y (8) potencióstato	
Figura 18	Esquema de las etapas experimentales para determinar el mecanismo de reacción de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita	44
Figura 19	Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón (sin mineral) en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP (-278 mV vs SSE) hacia dirección a) positiva y b) negativa	47
Figura 20	Voltamperograma cíclico para una pasta de carbón conteniendo 20% en peso de calcopirita pura en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP (-190 mV vs SSE) hacia dirección A) negativa y B) positiva	47
Figura 21	Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón conteniendo 20% en peso de calcocita pura en 1.7 M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP (-355 mV vs SSE) hacia dirección a) negativa y b) positiva	49
Figura 22	Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbon conteniendo 20% en peso del concentrado de calcopirita (CP-CC) en 1.7 M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20mVs ⁻¹ a partir del OCP (-221 mV vs SSE) hacia dirección a) negativa y b) positiva	50
Figura 23	(A) Voltamograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón conteniendo 20% en peso del concentrado de calcopirita (CP-CC) en 1.7 M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20mVs ⁻¹ a patir del OCP (-230 mV vs SSE) hacia dirección positiva. (B) Ampliación del voltamograma cíclico en un intervalo entre -485 y 150 mV	51
Figura 24	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica sin membrana de separación, para tres potenciales impuestos sobre el cátodo de aluminio, usando como ánodo DSA. Condiciones del experimento: 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ a 25°C, agitando a 400 rpm	53
Figura 25	Voltamogramas cíclicos para las pastas de carbón con los residuos obtenidos de las reducciones electro-asistidas mostradas en la Figura 24 (a, b y c). Se empleó como electrolito una solución 1.7 M H ₂ SO ₄ a 25°C, El potencial se barrió a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP para a, b	54

ÍNDICE DE FIGURAS

	y c (-320, -350 y -398 mV vs SSE) hacia dirección positiva	
Figura 26	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con ó sin membrana aniónica entre compartimiento anódico y catódico. Las condiciones de ambos experimentos son: 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C, imponiendo un potencial de -1.15 V vs SSE sobre el cátodo de aluminio y agitando a una velocidad de 400 rpm	55
Figura 27	Voltamogramas cíclicos para los electrodos de pastas de carbón conteniendo los residuos de la Figura 26 (a y b) en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP de a y b (-417 and -398 mV vs SSE) en dirección positiva	56
Figura 28	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica sin membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL 1M H ₂ SO ₄ (con y sin ión ferroso) a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A	58
Figura 29	(A) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con y sin membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL 1M H ₂ SO ₄ (con y sin ión ferroso) a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A, (B) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con los residuos de A en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP	59
Figura 30	(A) Voltamperograma cíclico de la pasta de carbón con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento anódico con 0.1M Fe ²⁺ , en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado anódicamente. Se usaron 250 mL 1M H ₂ SO ₄ a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A	61
Figura 31	Extracción de hierro durante una lixiviación ácida de calcopirita. Se usaron 2.5 g del	62

ÍNDICE DE FIGURAS

	concentrado de calopirita y se agitó continuamente en 250 mL de una solución 1M H_2SO_4 a 25°C	
Figura 32	(A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento anódico sin hierro, en 1.7M H_2SO_4 a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP	63
Figura 33	(A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el mineral pre-tratado con ácido y con el residuo del pre-tratamiento anódico sin hierro, en 1.7M H_2SO_4 a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado anódicamente. Se usaron 250 mL 1M H_2SO_4 a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A	64
Figura 34	(A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento químico con 0.1M Fe^{3+} , en 1.7M H_2SO_4 a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado químicamente. Se usaron 250 mL 1M H_2SO_4 a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A	65
Figura 35	(A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el residuo del pre-tratamiento químico con 0.1M Fe^{2+} y aire, en 1.7M H_2SO_4 a 25°C, hacia dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de residuo pretratado químicamente. Se usaron 250 mL 1M H_2SO_4 a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A	66
Figura 36	(A) Voltamperogramas cíclicos para DSA con área geométrica de 0.196 cm^2 y contra-electrodo de grafito, a una velocidad de barrido	67

- de 20 mVs⁻¹ en un límite de potencial de -800 mV a 1000 mV, para una solución 1M H₂SO₄ conteniendo (0, 0.1, 0.2 y 0.38 M Fe²⁺) a temperatura ambiente
- Figura 37 (A) Voltamograma cíclico obtenido en la celda II (Figura 15B) para un CP-CC después de haber estado sumergida durante diez minutos cerca del ánodo de la celda I (Figura 15A). El potencial en el cátodo de aluminio se controló en (a) -1.00 ó (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7M H₂SO₄ a 25°C, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva 20 mVs⁻¹ a partir del OCP (-250 mV vs SSE). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 150 mV 72
- Figura 38. (A) Voltamograma cíclico obtenido en la celda II (Figura 15B) para una CP-CC después de haber estado sumergida durante diez minutos cerca del cátodo de la celda I (Figura 15A). El potencial en el cátodo de aluminio se controló en (a) -1.00 ó (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7M H₂SO₄ a 25°C, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva 20 mVs⁻¹ a partir del OCP (-255 mV vs SSE). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 200 mV 73
- Figura 39 (A) Comparación de los voltamogramas cíclicos para la CP-CC (a) sin reducción y (b) después de haber estado 10 minutos en contacto físico con el cátodo de aluminio a -1.00 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7 M H₂SO₄ a 25°C, escaneando el potencial en dirección positiva a 20 mVs⁻¹ a partir del OCP de a y b (-250 y -350 mV vs SSE, respectivamente). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 200 mV 74
- Figura 40 Comparación de los voltamogramas cíclicos obtenidos para la CP-CC puestas en contacto durante diez minutos con el cátodo de aluminio a (a) -1.00 V y (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7 M H₂SO₄ a 25°C, escaneando el potencial en dirección positiva a 20 mVs⁻¹ a partir del OCP de a y b (-430 y -350 mV vs SSE, respectivamente) 75

-
-
- | | | |
|-----------|---|----|
| Figura 41 | Extracción de hierro durante (a) una lixiviación ácida de calcopirita en 1 M H ₂ SO ₄ y (b) un tratamiento electro-asistido de calcopirita, en el cual el cátodo de aluminio estuvo sometido a -1.15 V vs SSE y aislado eléctricamente de las partículas de calcopirita mediante un filtro Millipore®. En ambos experimentos se usaron 2.5 g del concentrado de calopirita y se agitó continuamente en 250 mL de una solución 1M H ₂ SO ₄ a 25°C | 76 |
| Figura 42 | Extracción de hierro durante (a) la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita con un cátodo de aluminio esponja a -1.15 V vs SSE, (b) la lixiviación de calcopirita empleando una esponja de aluminio sin corriente y (c) la lixiviación ácida de calcopirita en 1 M H ₂ SO ₄ . En todos los experimentos se usaron 2.5 g del concentrado de calcopirita agitados continuamente en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C | 78 |
| Figura 43 | Forma esquemática de una curva de polarización típica para una reacción electroquímica (ó acto elemental) particular sobre un amplio dominio de potencial a 25°C | 80 |
| Figura 44 | Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para electrodos de disco rotatorio con tres diferentes materiales: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo a diferentes velocidades de rotación: 1200, 1600, 2000 y 2500 rpm. En todos los experimentos se empleó una solución acuosa 1M H ₂ SO ₄ a 25°C. Los pulsos de potencial se aplicaron comenzando desde el OCP hacia dirección negativa, esto se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente | 83 |
| Figura 45 | Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) a distintas concentraciones de H ₂ SO ₄ para tres electrodos de disco rotatorio: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo. En todos los experimentos se empleó una temperatura de 25°C y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa | 85 |

Figura 46	Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) a distintas temperaturas para tres electrodos de disco rotatorio: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo. En todos los experimentos se empleó una solución 1M H ₂ SO ₄ y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa	88
Figura 47	Comparación de las curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para tres electrodos de disco rotatorio: Aluminio (Al), Cobre (Cu) y Carbón Vítreo (C-V). En todos los experimentos se empleó una solución 1 M H ₂ SO ₄ a 25°C y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa	89
Figura 48	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes velocidades de agitación. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ a 25°C empleando una corriente constante de 0.7 A. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	91
Figura 49	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes materiales catódicos. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C, con una corriente de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de los diferentes materiales y un ánodo de DSA, dividida con una membrana aniónica	92
Figura 50	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de solución ácida a 25°C, con una corriente constante de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 51	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes temperaturas. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ , con una corriente constante de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	94
Figura 52	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes materiales catódicos imponiendo un potencial controlado de -1.15V vs SSE. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de diferentes materiales y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	96
Figura 53	Comportamiento de la corriente vs tiempo para los experimentos de lixiviación mostrados en la Figura 52 (modo potencioestático a -1.15V vs SSE)	97
Figura 54	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, imponiendo en un cátodo de aluminio diferentes potenciales. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	98
Figura 55	Comportamiento de la corriente vs (A) tiempo y (B) extracción de hierro calcopirítico para los experimentos de la Figura 54	99
Figura 56	Comportamiento de la corriente vs tiempo para la lixiviación reductiva (A) con 2.5 g del concentrado de calcopirita, a -1.15V vs SSE sobre el cátodo de aluminio, en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ a 25°C con 600 rpm; y (B) sin concentrado de calcopirita empleando la misma licor, obtenida en A, sujeta a las mismas condiciones de potencial catódico, temperatura y agitación. En ambos experimentos se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA dividida por una membrana aniónica	100
Figura 57	Comportamiento del voltaje de celda vs tiempo para los experimentos mostrados en la Figura 56	101
Figura 58	Cuantificación de la extracción de hierro calcopirítico, como hierro total y ión ferroso vs tiempo, imponiendo en el cátodo de aluminio -	106

ÍNDICE DE FIGURAS

	1.15V vs SSE. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C a 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	
Figura 59	Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, a corriente constante de 0.7 A. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	107
Figura 60	Difractograma de Rayos-X para el concentrado de calcopirita fresco a 25°C	108
Figura 61	Difractogramas de Rayos-X a 25°C para residuos sólidos secos, del experimento mostrado en la Figura 59, retirados a (A) 1 h , (B) 3 h. y (C) 5 h	109
Figura 62	Caracterización Electroquímica de muestras sólidas secas retiradas del reactor a 1, 3 y 5h. (A) Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPEs-M para 1, 3 y 5h. (B) Comparación de los voltamperogramas cíclicos para CPEs-M con las mismas muestras sólidas en un intervalo de potencial extendido de -0.5 a 0.7 V vs SSE. Los voltamperogramas se realizaron en 1.7M H ₂ SO ₄ a 25°C, iniciando barridos de potencial en dirección positiva a 20 mVs ⁻¹ a partir del OCP de la muestra a 1, 3 y 5 h (-0.411, -0.426 y -0.429 V vs SSE, respectivamente)	110
Figura 63	Diagrama de Pourbaix para el sistema de Cu-O a 25°C elaborado en el programa Medusa	111
Figura 64	Difractogramas de Rayos-X a 25°C para los residuos sólidos de la figura 49, usando diferentes materials catódicos (A) cobre y (B) RVC	115
Figura 65	(A) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, a una corriente constante de 0.7 A. Se colocaron 1.4878 g de calcopirita pura en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica. (B) Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido de A	116
Figura 66	Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido obtenido al reducir 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y	117

	una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Para la reducción se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica	
Figura 67	(A) Extracción de cobre vs tiempo; para el residuo sólido proveniente de la lixiviación reductiva del concentrado de calcopirita, de la Figura 59, en 250 mL del licor ácido resultante a 25°C, en ausencia de una corriente aplicada y con una velocidad de agitación de 600 rpm. (B) Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido final de A después de la lixiviación ácida	119
Figura 68	Difractograma de Rayos-X a 25°C para diferentes períodos de tiempo después de la filtración: (A) 20 min y 1 h, (B) 24 h. Para generar el residuo sólido húmedo se redujeron 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Se empleó para la reducción una celda electrolítica, dividida con una membrana aniónica; que contenía un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA	121
Figura 69	Difractogramas de Rayos-X a 25°C de los residuos recientemente filtrados y aislados del aire ambiental con papel parafilm®. (A) Difractograma para el parafilm® y portamuestra de Pt. (B) Difractograma para el residuo a los 20 min y 1 h después de ser filtrado. Para generar el residuo sólido húmedo, se redujeron 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL de 1M H ₂ SO ₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Se empleó en la reducción una celda electrolítica dividida con una membrana aniónica; que contenía un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA	122

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	ΔG_{rxn}^0 a 25°C para la reducción de calcopirita a calcocita considerando al hidrógeno monoatómico ó molecular como el principal agente reductor	102
Tabla 2.	ΔG_{rxn}^0 a 25°C para las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita	124
Tabla 3.	ΔG_{rxn}^0 a 25°C para las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita suponiendo que el hidrógeno molecular es el agente reductor.	124

RESUMEN

RESUMEN

La lixiviación reductiva electro-asistida de la calcopirita es un proceso novedoso, el cual consiste en reducir el mineral refractario calcopirita a fases de cobre como la Cu_2S , mediante el hidrógeno monoatómico producido electrolíticamente en el cátodo de una celda sin membrana aniónica de separación, en soluciones acuosas de ácido sulfúrico a condiciones ambientales. Sin embargo, aún existe controversia en la naturaleza del mecanismo de reducción, principalmente en tres aspectos; (1) el sitio de la reacción de reducción, (2) la identidad del principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó hidrógeno monoatómico) y (3) las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral. Para determinar el lugar de la reacción de reducción y la identidad del agente reductor, se emplearon cátodos de diferentes materiales (aluminio, cobre y carbón vítreo), variando la acidez y la temperatura de la solución en una celda electrolítica, con y sin membrana aniónica de separación para las lixivaciones, así como electrodos de pasta de carbón con concentrado de calcopirita ó calcopirita y calcocita puras para caracterizar los productos en los residuos sólidos. Los electrodos de pasta carbón con calcopirita colocados en varias posiciones del reactor, mostraron que la calcopirita se reduce solamente cuando está en contacto físico con el cátodo. El análisis de; las pendientes Tafel y los coeficientes de transferencia de carga de las curvas de polarización catódica con estos materiales, las velocidades de reducción de calcopirita en las lixivaciones y la respuesta de la corriente vs tiempo para las lixivaciones en régimen potencioestático; mostraron que el principal agente reductor en este proceso es el hidrógeno monoatómico que se genera en la superficie del cátodo. Se soportaron los resultados anteriores con un análisis termodinámico de los intermediarios participantes en la reacción. Además, se encontró que el aluminio es el material más eficiente para producir hidrógeno monoatómico, seguido por el cobre y el carbón vítreo.

Para conocer las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral, se caracterizaron, mediante la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbón y por Rayos-X, los residuos de las lixivaciones con cada uno los materiales catódicos a distintos tiempos de reacción y condiciones de la solución. Se encontró que la reducción de calcopirita ocurre por etapas consecutivas hasta producir cobre metálico, siendo éste último susceptible a la oxidación con el aire generando cuprita.

ABSTRACT

The electro-assisted reductive leaching of chalcopyrite is a novel process, in which the chalcopyrite is reduced to a less refractory copper phase (chalcocite) Cu_2S , by the monoatomic hydrogen produced on the cathode of an undivided electrolytic cell, in sulfuric acid solutions at room temperature. However, there is still controversy regarding three important issues relative to the nature of the reduction mechanism; (1) the site where chalcopyrite reduction takes place, (2) the identity of the principal reducing agent (direct electronic transfer or monoatomic hydrogen) and (3) determination of the chemical reactions occurring in the mineral particle. To discover where the reduction leaching of chalcopyrite occurs and the identity of the principal reducing agent, cathodes of different materials were employed (aluminum, copper and vitreous carbon) to carry out reductive leaching, varying the acidity and temperature of the solution, in both divided and undivided electrolytic cells, as well as cyclic voltammeteries using carbon paste electrodes with chalcopyrite concentrate, or pure chalcopyrite and chalcocite for characterizing the copper products in the solid residues. The carbon paste electrodes with chalcopyrite placed as sensors in the different positions of the reactor showed that the chalcopyrite is only reduced when it had physical contact with the cathode. The analysis of the Tafel slopes and the charge transfer coefficients from the cathode polarization curves, of the velocity of the reductive leaching of chalcopyrite and of the response of the current vs time for the reductive leachings at potentiostatic regime; all revealed that the principal reducing agent in this process is the monoatomic hydrogen which is generated on the cathode surface. This result was also supported by a thermodynamic analysis of the participating reaction intermediates. Aluminum was also found to be the most efficient cathode material for producing the monoatomic hydrogen, followed by the copper and the vitreous carbon.

In order to determine the chemical reactions occurring in the mineral particle, solid residues of the electro-assisted reductive leachings, with all of the cathode materials at different reaction times and solution conditions, were characterized by cyclic voltammetry on the carbon paste electrodes and by X-Ray diffraction techniques. It was found that the reduction of chalcopyrite occurs by consecutive steps, eventually producing metallic copper. This last product is very sensitive to oxidation with air, producing cuprite.

PUBLICACIONES

PUBLICACIONES

Esta tesis ha generado las siguientes publicaciones internacionales con arbitraje:

Fuentes-Aceituno, J.C., G.T. Lapidus and F.M. Doyle. 2008, A Kinetic Study of the Electro-assisted Reduction of Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 92(1-2):26.

Fuentes-Aceituno, J.C., G.T. Lapidus-Lavine and I. González. 2008, Electrochemical Characterization of the Solid Products Formed in the Electro-assisted Reduction of Chalcopyrite. *Hydrometallurgy 2008, Proceedings of the Sixth International Symposium*. Courtney A. Young, Patrick R. Taylor, Corby G. Anderson and Yeonuk Choi, Ed. U.S.A., pp. 664-670.

Fuentes-Aceituno, J.C., G.T. Lapidus, F.M. Doyle and J-C Lee. 2008, A Qualitative Study on the Nature of Electro-assisted Chalcopyrite Reduction on Different Electrode Materials. *Hydrometallurgy 2008, Proceedings of the Sixth International Symposium*. Courtney A. Young, Patrick R. Taylor, Corby G. Anderson and Yeonuk Choi, Ed. U.S.A., pp. 671-679.

INTRODUCCIÓN

“La vida y el universo se mueven tan rápido que uno tiene que moverse aún más rápido”

Juan Carlos Fuentes Aceituno

INTRODUCCIÓN

El cobre ha sido uno de los metales más utilizados por el hombre desde tiempos antiguos y ha tenido aplicaciones comunes en la construcción de herramientas, utensilios, cables, monedas, etc. Recientemente sus aplicaciones más importantes se encuentran en la industria de la electrónica, en la fabricación de circuitos integrados, donde se está reemplazando el uso de la plata y del aluminio.

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)^[1], un mineral que actualmente se procesa mediante su fundición en hornos de reverbero (pirometalurgia). Debido a que los procesos a elevada temperatura son intensivos en energía e infraestructura, desde hace 40 años se investigan formas de extraer el cobre empleando medios hidrometalúrgicos (disolución en medios acuosos), utilizando sobre todo 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 electrodeposito. Básicamente existen dos tipos de procesos para la lixiviación: los oxidativos y los reductivos. Los procesos oxidativos han sido empleados para extraer al cobre de los concentrados de calcopirita. Sin embargo, la calcopirita solamente se disuelve en condiciones extremas^[2], en medios muy oxidantes a temperaturas altas, con la consecuente elevación de los costos de operación y producción de desechos tóxicos. Dichas condiciones se deben al conocido efecto de pasivación del mineral, el cual causa que la reacción se detenga debido a la formación de sulfuros intermedios en condiciones no extremas de presión y temperatura^[3].

Por otro lado, se ha visto la posibilidad de emplear pre-tratamientos reductivos, ó mejor conocida como lixiviación reductiva, para llevar a cabo la transformación de la calcopirita a otras fases de cobre con menor susceptibilidad a la pasivación, (empleando agentes reductores)^[4] ó por la reducción electrolítica directa, debido a que los sulfuros de cobre poseen propiedades semiconductoras^[5]. Los procesos reductivos transforman la calcopirita, a sulfuros de cobre de más fácil extracción como la calcocita, sin la necesidad de emplear condiciones extremas de presión y temperatura. Generalmente, en estos procesos reductivos no se presenta el mismo grado de pasivación. Se han empleado como agentes reductores a metales, como el 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 (H_2S). Abatiendo estas desventajas, los procesos reductivos pudieran ser una alternativa a los procesos oxidativos.

Se ha considerado como una alternativa a estos procesos reductivos, que emplean metales como agentes reductores, al proceso de reducción en celdas electrolíticas ó lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita^[8,9]. De manera general este proceso consiste en generar electroquímicamente una especie de hidrógeno reactiva conocida como hidrógeno monoatómico, la cual es capaz de reducir la calcopirita a calcocita.

En investigaciones independientes, se ha encontrado que el hidrógeno monoatómico, producido en la superficie de algunos metales, es una especie de hidrógeno muy reactiva^[6,7]. Recientemente se ha considerado como una posibilidad que el hidrógeno monoatómico formado sobre aluminio y hierro sea el responsable de reducir la calcopirita a calcocita^[8,9]. Al respecto, se ha buscado una alternativa de producir esta especie de hidrógeno reactiva electrolíticamente (lixiviación reductiva electro-asistida), para evitar tanto el consumo excesivo de metales u otros agentes reductores, así 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 lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita ha sido poco investigado. Si bien es cierto, que varios autores han estudiado el proceso de reducción de la calcopirita empleando celdas electroquímicas^[9,10,11,12], aún existe una problemática en determinar cuál es el agente reductor en este proceso y dónde se lleva a cabo dicha reacción. Por un lado, la reducción de calcopirita ha sido atribuida a una transferencia electrónica directa^[10,11,12], mientras que otros autores la atribuyen posiblemente a la interacción de la calcopirita con el hidrógeno monoatómico formado en la superficie del cátodo^[8,9]. Para entender el mecanismo y encontrar las condiciones más favorables para operar el reactor, es importante conocer la identidad y la naturaleza del principal agente reductor, y si esta especie reactiva es capaz de difundir o no en la solución. De esta manera, se podría proponer una configuración adecuada del reactor.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

“La ciencia es interminable gracias a los errores constantes del hombre”

Juan Carlos Fuentes Aceituno

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

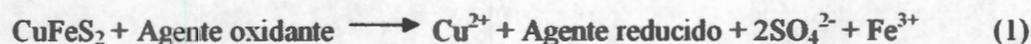
1.1. Métodos hidrometalúrgicos de extracción de cobre a partir de calcopirita

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^{2+} y Fe^{3+}) y el sulfuro a una de sus formas oxidadas (S^0 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , etc.), mediante un agente oxidante. En cambio, en los reductivos, la calcopirita es transformada a alguna especie de cobre como la calcocita (Cu_2S), que puede tratarse más fácilmente por algún método convencional de extracción de cobre, como la cianuración ó en medios ácidos ó amoniacales. De esta manera, se logra evitar la pasivación, que es un fenómeno común en los procesos oxidativos directos.

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.

1.2. Procesos oxidativos

Los procesos oxidativos consisten en emplear un agente para oxidar la calcopirita hasta cobre en forma iónica^[2], como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



Para llevar a cabo la disolución de la calcopirita a Cu^{2+} , es necesario emplear un agente oxidante para oxidar el 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^[13], lo cual constituye una de las principales limitaciones de los procesos oxidativos (pasivación). Para eliminar esta desventaja se ha probado, con limitado éxito, diferentes agentes oxidantes como el ión férrico, peróxido de hidrógeno y oxígeno a elevada presión^[2,14]. Como alternativa se han empleado microorganismos, como la *Acidithiobacillus ferrooxidans*, 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^[13].

1.3. 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^[3]. Después, los iones sulfuro y cuproso pueden ser oxidados con mayor facilidad y el cobre se libera como ión cúprico en solución, sin necesidad de emplear elevadas cantidades de energía.

De manera general los procesos reductivos de calcopirita pueden ser representados por el siguiente esquema de reacción:



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 agentes reductores^[3,8,15,16,17]: H₂, SO₂, Cu, Fe, Pb y Al metálicos. Es importante notar también, que en estos procesos a diferencia de los oxidativos, la pasivación de la superficie del mineral, sería menor debido a la estabilidad del ion sulfuro en solución.

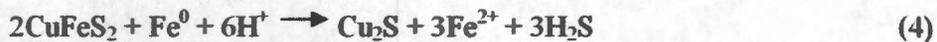
El cobre metálico es uno de los agentes reductores que han sido empleados para reducir la calcopirita, en soluciones de ácido sulfúrico o clorhídrico^[4,15,17]. Según Shirts et al.^[4], la reacción global que ocurre es la siguiente:



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^[4]. A pesar de la estequiometría, la relación molar óptima de Cu⁰:CuFeS₂ fue 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 involucra la formación de un par galvánico. El intervalo de temperatura óptima fue desde 65° hasta 90°C. Otros autores encontraron mayores conversiones a más altas temperaturas^[15,17].

Con base en lo descrito se aprecian algunas ventajas y desventajas de emplear la reducción de calcopirita usando metales. La principal ventaja es que la reacción no genera hidrógeno como en el caso de otros agentes reductores^[4]. Sin embargo, para obtener una conversión considerable de calcopirita, se necesita al menos el 100% de cobre en exceso en relación con la estequiometría de la reacción. Además, la temperatura representa un consumo energético elevado y se generan emisiones tóxicas del gas ácido sulfhídrico.

Se ha estudiado 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^[3]:

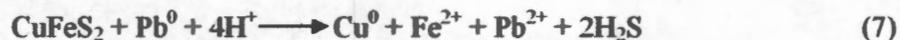
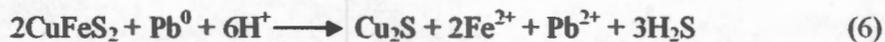


Como se puede apreciar, cuando se emplea como agente reductor al hierro, se tiene como reacción competitiva la generación de hidrógeno.

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 durante una hora. La relación molar óptima de Fe^0 : CuFeS_2 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 Fe^0 : CuFeS_2 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 múltiples ventajas, entre las cuales se encuentran el bajo costo del hierro, la gran disponibilidad de éste^[3] 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, se presentan desventajas similares al caso del cobre, en cuanto a la emisión de gases tóxicos y consumo energético.

Otro metal empleado para reducir la calcopirita es el plomo, cuyas reacciones son^[4]:



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

Las extracciones del hierro en calcopirita ó 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^[4]. La condición óptima para obtener el 97% de extracción de hierro, fue con 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 molecular y no se pasiva el mineral cuando se emplea como medio electrolítico al ácido clorhídrico. También se observa una relación equimolar Pb⁰: CuFeS₂, lo que representa una disminución considerable en masa del agente reductor, a diferencia de los otros metales discutidos.^[4] 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 H₂S; además, no se han podido resolver los problemas del alto consumo de reactivos y las bajas conversiones de calcopirita a calcocita a temperaturas moderadas^[3]. 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. Sin embargo, se conoce poco sobre los mecanismos de reacción, lo que impide una mejor comprensión de los fenómenos involucrados. Uno de los trabajos más destacados es el de Biegler et al^[18], quienes propusieron reducir electrolíticamente electrodos de calcopirita en medio ácido como se muestra en la Figura 1.

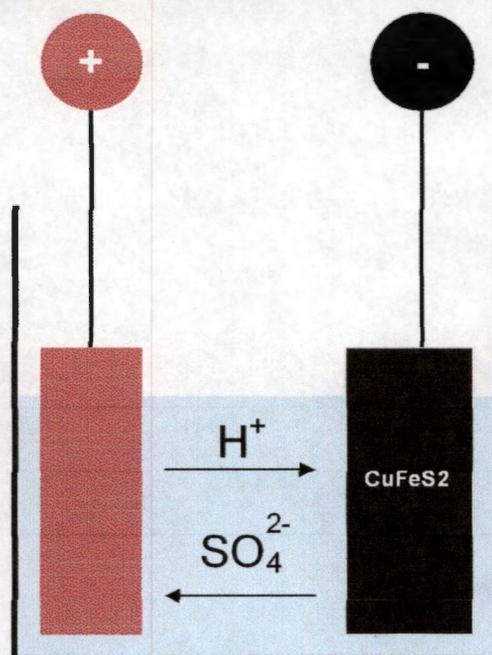
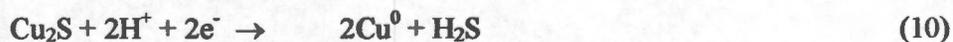
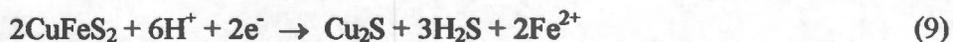
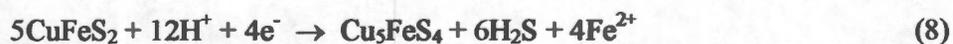


Figura 1. Reducción catódica de la calcopirita.

Biegler y Swift propusieron reducir el electrodo de calcopirita en una solución de H_2SO_4 2M a 25°C . Estos autores encontraron que al emplear una corriente de 3.0 A 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.^[18]

Las reacciones que proponen 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)^[18].

Este método muestra varias ventajas comparado con el uso de los agentes reductores mencionados anteriormente: la facilidad de controlar los productos de la reducción, el proceso se lleva a cabo a temperatura ambiente y no se necesitan más

reactivos que el ácido. Sin embargo, una desventaja que limita la aplicabilidad del método es que el uso y construcción de electrodos de calcopirita resultaría más complejo al tener que construirlos a partir del mineral.

Por eso Biegler y Constable ^[11,12], 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, mediante el uso de una celda electrolítica, en donde probaron el efecto de diferentes materiales catódicos (cobre, carbón, acero inoxidable y plomo) sobre la velocidad de reducción de la lechada de calcopirita. Dos de las observaciones más destacadas de este trabajo son que la velocidad de reducción de la calcopirita depende del material catódico empleado, además de que el material catódico no se disuelve en el medio electrolítico, facilitando su reuso. Por otra parte, al igual que al trabajo anterior de Biegler y Swift^[18], los autores concluyeron que el agente reductor responsable de la reducción de calcopirita es la transferencia electrónica directa del material catódico hacia el mineral. Sin embargo, la única diferencia radica en que el producto de la reducción en todos los experimentos fue la calcocita.

Hasta el momento, después de haber descrito estos sistemas reductivos, 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 ^[10,11,12], no se ha resuelto el problema de la producción de H₂S.

Por otro lado, recientemente en nuestro laboratorio retomamos la idea de Biegler et al ^[10,11,12] de emplear una celda electrolítica para efectuar la reducción de la calcopirita. A diferencia de Biegler, se pensó que la reducción de la calcopirita se lleva a cabo por el hidrógeno monoatómico generado en el cátodo de la celda electrolítica. Es decir, el hidrógeno monoatómico es la especie reductora, y la corriente eléctrica solamente asiste el proceso mediante la producción de dicha especie. A este proceso se le conoce como la lixiviación reductiva electro-asistida de la calcopirita^[9].

1.3.1. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita

Actualmente, uno de los retos más importantes en el estudio de reducción de la calcopirita es determinar los mecanismos de reacción de la lixiviación reductiva de calcopirita. Por un lado, Biegler et al.^[10,11,12 y 18] propusieron que el agente reductor es el electrón transmitido directamente al mineral mediante el contacto con el electrodo catódico. Por otro lado, Lapidus y Doyle y Fuentes ^[8,9] propusieron que el agente reductor es el hidrógeno monoatómico formado en la superficie del electrodo catódico.

El hidrógeno monoatómico, $H\bullet$, es una especie de hidrógeno muy reactiva^[6,7] que se genera en la superficie de un metal cuando este se oxida por la acción de un ácido^[8] ó cuando se lleva a cabo una electrólisis de soluciones ácidas sobre electrodos de ciertos metales^[19]. Si bien es cierto, que el hidrógeno monoatómico es un agente reductor poderoso empleado para efectuar procesos de hidrogenación electrocatalítica de moléculas orgánicas^[6], existe evidencia de que éste también puede actuar como agente reductor de partículas semiconductoras suspendidas en medios electrolíticos ácidos^[20,21]. Aunada a esta evidencia, Lapidus y Doyle^[8] propusieron que la reducción de calcopirita en medios ácidos se lleva a cabo por la interacción del hidrógeno monoatómico con la calcopirita.

Recientemente, Fuentes-Aceituno et al^[9] propuso emplear una celda electrolítica sin separar los compartimentos catódico y anódico, pero a diferencia del grupo de Biegler, empleó un ánodo de DSA® (placa de titanio recubierto con óxido de rutenio) y un cátodo de aluminio que genera la especie de hidrógeno monoatómico adsorbido, con el fin de emplear esta especie para reducir la calcopirita^[9]. La lixiviación reductiva electro-asistida se llevó a cabo en medio ácido de 1 M H_2SO_4 a temperatura ambiente. Se pasó corriente al sistema para llevar a cabo la reducción, tal y como se muestra en el esquema experimental (Figura 2). Se añadió el mineral a la solución y se agitó vigorosamente.

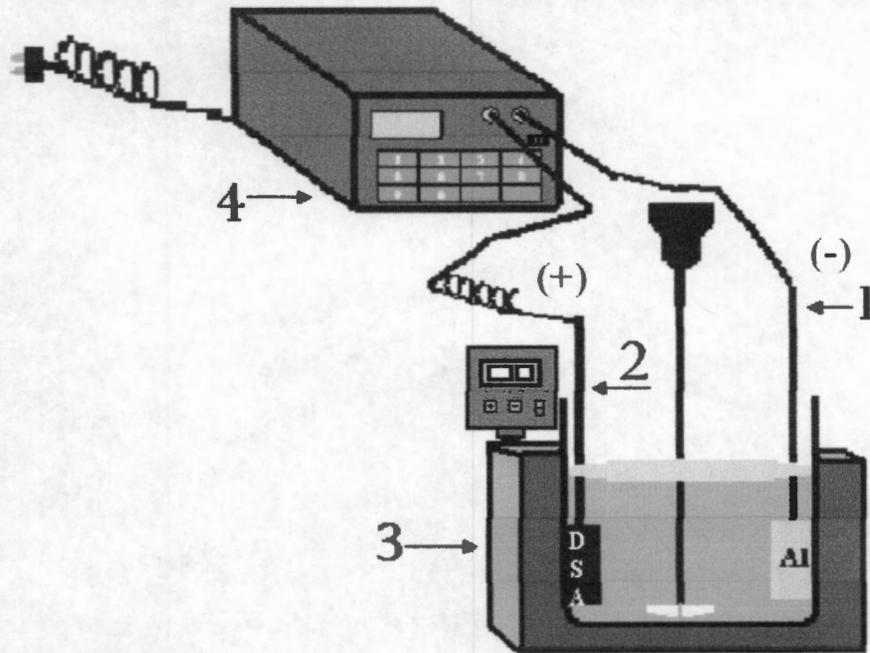


Figura 2. Esquema de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, donde 1) cátodo de aluminio, 2) ánodo de DSA, 3) baño de temperatura y 4) fuente de poder.

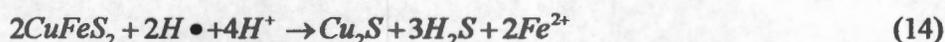
Las reacciones principales que probablemente ocurren en este sistema son las siguientes:

Reacción catódica – formación de hidrógeno monoatómico 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 ($M-H_{ads}$). Después, se lleva a cabo la recombinación química (ecuación 12) ó electroquímica (ecuación 13) a hidrógeno molecular



Reacción en solución ó sobre la superficie del electrodo – Es importante mencionar que existen estas dos posibilidades para la interacción del hidrógeno monoatómico con la partícula de calcopirita. La primera posibilidad se asocia al transporte de la partícula de calcopirita hacia la superficie del cátodo que es el

lugar donde se forma el hidrógeno monoatómico. Por otro lado la segunda posibilidad está relacionada con el fenómeno de difusión del hidrógeno monoatómico hacia la solución, de esta manera interaccionaría las partículas de calcopirita, cabe señalar que el fenómeno de difusión del hidrógeno monoatómico en soluciones ácidas fue descubierto hace 26 años por Kruger^[39]. Sin embargo, la idea del hidrógeno monoatómico difusivo contradice la otra teoría del hidrógeno monoatómico adsorbido mencionada en los textos de Krishtalic^[22] y Greef^[31]. Por ello sería importante determinar cuál de las dos teorías es la correcta, ya que permitiría esclarecer la naturaleza del mecanismo de reducción de calcopirita



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



Reacción inversa – la reducción del ión férrico al ión ferroso, mediante el consumo del hidrógeno monoatómico.



Sin embargo, no se ha demostrado experimentalmente de manera concluyente este tipo de mecanismo de reacción.

Los autores estudiaron el efecto de la acidez y temperatura de la solución, la concentración de ión ferroso y la cantidad de mineral sobre la velocidad de reducción de calcopirita. A continuación se presentan estos resultados:

1.3.1.1. 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 3 se observó 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 alcanzó su máxima conversión en menos de 200 minutos, para la prueba con 12.5 gramos, sólo alcanzó el 70% en 600 minutos. No obstante lo anterior, es importante recordar que se está generando el reactivo, el hidrógeno monoatómico, 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, la eficiencia de la corriente para la reacción, tal y como se muestra en la Figura 4.

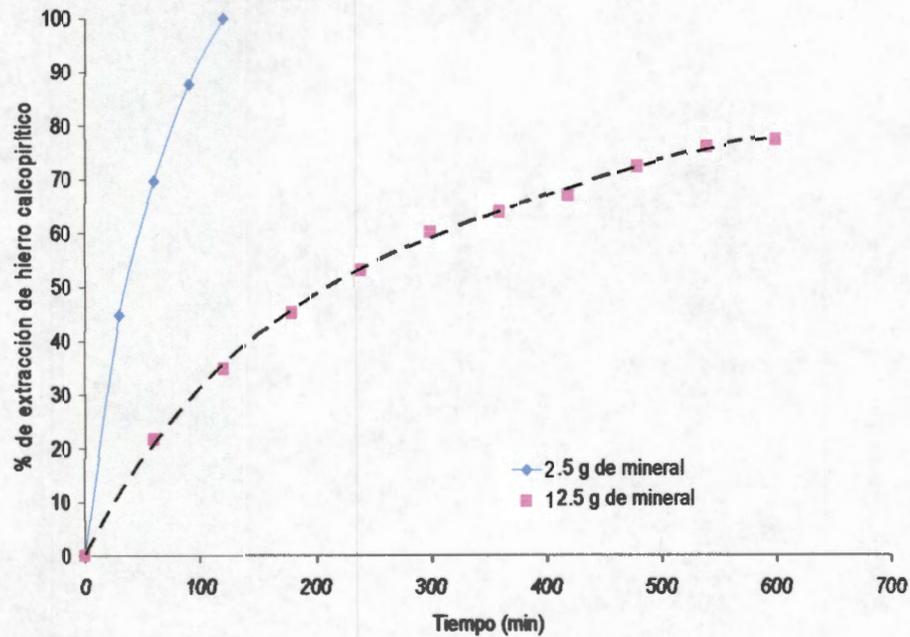


Figura 3. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado para dos cantidades de mineral tamizado entre -300+400 mallas en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A.

En la Figura 4 se ve que a pesar de que el proceso con 12.5 g de concentrado no alcanzó el 100% de conversión, este sistema fue más eficiente en consumo de corriente en los primeros 200 minutos, debido a que la presencia de más concentrado en la solución permitió que se aprovechara mejor el hidrógeno monoatómico para reducir la calcopirita. Sin embargo, conforme avanzó el proceso de electrolixiviación la eficiencia disminuyó de un 33 a un 15% en 600 minutos. Esto se debió probablemente a que en la solución estuvo apareciendo más ión ferroso y éste de alguna manera estuvo 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 anteriormente, 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.

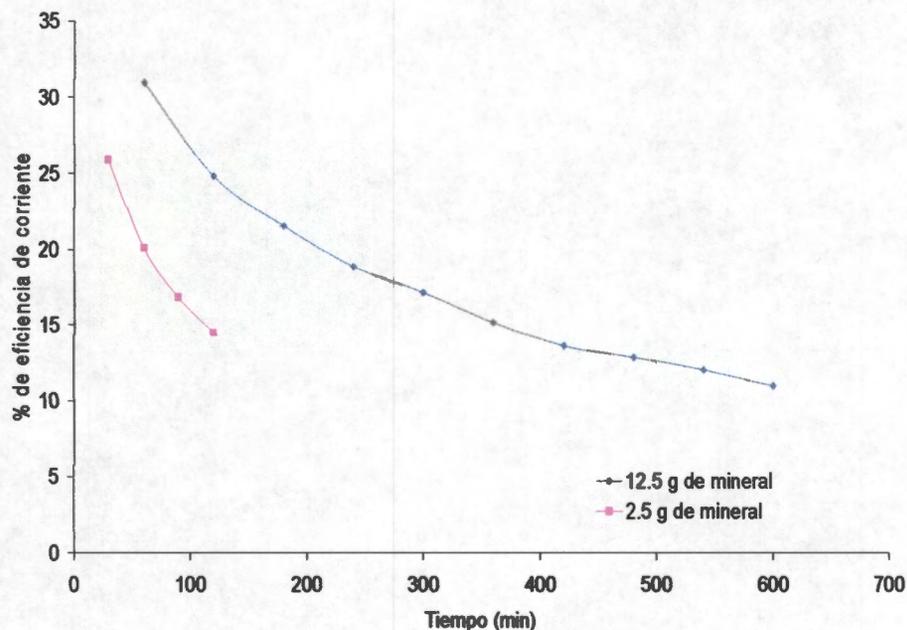


Figura 4. Curvas de eficiencia de corriente vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado para dos cantidades de mineral tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente a corriente de controlada de 0.7A.

1.3.1.2. Efecto del ión ferroso

Para probar que el ión ferroso afecta a la lixiviación reductiva de calcopirita, en la presente sección se llevó a cabo un experimento de lixiviación reductiva adicionando inicialmente una cantidad de $FeSO_4$ a la solución lixivante. La Figura 5 presenta los resultados de agregar este aditivo sobre la extracción de hierro calcopirítico. Se observó un efecto considerable en la velocidad de reacción en donde en un tiempo de 120 minutos sólo se alcanzó el 60% de extracción, en comparación con el otro experimento, sin ión ferroso, donde se alcanzó el 100%. Dado que en el material anódico no se oxida considerablemente el ión ferroso a férrico, fue importante evaluar el efecto del ión ferroso sobre la producción del hidrógeno naciente.

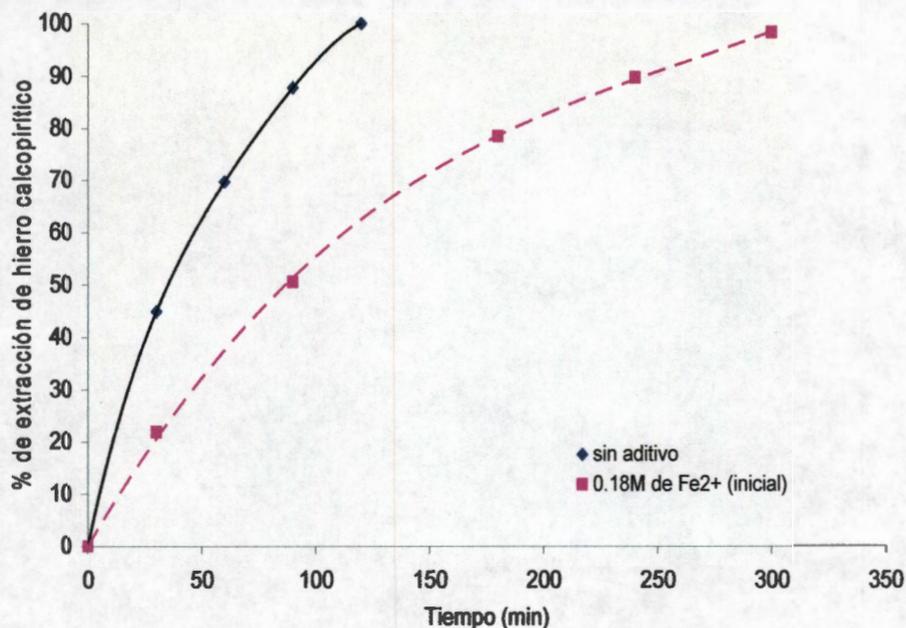


Figura 5. Extracción de hierro vs tiempo con aditivos empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, utilizando 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente.

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

Los experimentos de lixiviación reductiva mostraron que la presencia de elevadas cantidades de ión Fe²⁺ disminuyó la velocidad de reducción de la calcopirita. Por eso, era 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 puro, por medio de un estudio cualitativo de polarización (pendientes de Tafel).

En la Figura 6 se presentan las curvas de polarización catódica, en donde se graficó el logaritmo natural de la corriente (Log I) contra el sobre-potencial (π), representado por la diferencia del potencial impuesto y el potencial de circuito abierto ($E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$), para una concentración 1M H₂SO₄ y para una solución 1M H₂SO₄ con 0.1M Fe²⁺, 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 encontró 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 monoatómico (ecuación 12), se ha reportado que tiene una pendiente de Tafel de 0.03V^[19] y para el caso de la desorción electroquímica (ecuación 13), se ha encontrado que la pendiente de Tafel es de 0.06V^[22].

En la Figura 6, 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 18 y 19, respectivamente:



Conforme se dió más energía al sistema se llegó a un valor crítico de sobre-potencial de -0.15V en donde la reacción catódica (Ecuación 18) fue más importante. Entonces, cuando se analizaron las líneas en la zona donde solamente la contribución de la reacción de reducción es importante, se observaron 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 H₂SO₄, 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 monoatómico. Posteriormente a un sobre-potencial más negativo a -0.27V se forma el hidrógeno molecular (ver recta 1M H₂SO₄ 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 fue muy cercano al valor de -0.06V (para un control por recombinación electroquímica) reportado en la literatura^[22].

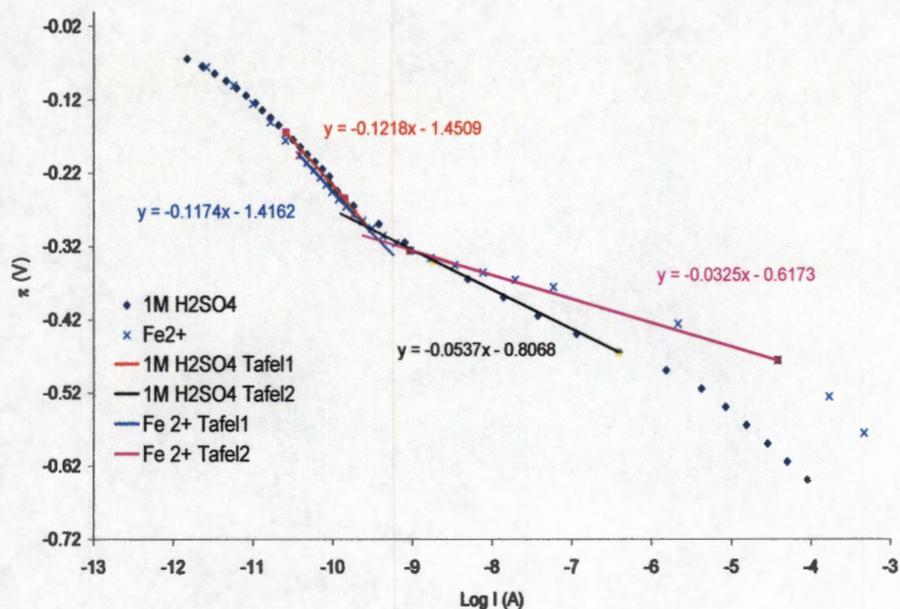


Figura 6. Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 19.6 cm^2 de área activa, y un contraelectrodo de grafito, con 0.1 M Fe^{2+} , empleando una solución 1 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente y velocidad de rotación de 1200 rpm .

Por otra parte, el efecto del ión Fe^{2+} muestra que la formación del hidrógeno monoatómico se llevó a cabo en un intervalo de sobre-potencial de -0.15 V a -0.32 V ; 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 -0.032 V , (Figura 6). De acuerdo con la literatura este valor indica que se estuvo 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 molecular 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 6, fue necesario comparar los sobre-potenciales de la microelectrólisis de la misma figura, con el impuesto en el experimento de lixiviación (Figura 5). 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 5, correspondió a -1.2 V vs SSE y por otra parte, el potencial de trabajo en el mismo electrodo de aluminio reticulado al pasar corriente es de -1.7 V vs SSE. Entonces, se obtiene un sobre-potencial (π) en este electrodo de aluminio reticulado de -0.5 V . Con este valor se puede ver en la Figura 6 que el proceso de lixiviación reductiva se estuvo operando en una zona donde

ya se estaba formando hidrógeno molecular. Si bien es cierto, que en esta región existe la formación del hidrógeno molecular cuya cinética es el paso determinante, 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 serían necesarios otros tipos de experimentos. No obstante, es interesante notar en la Figura 6 que, por los valores de la corriente ($\log i$), el ión ferroso cataliza la generación de hidrógeno molecular. Al comparar este resultado con el experimento de lixiviación reductiva de la Figura 5, se nota que al poner ión ferroso en la solución, la extracción de hierro calcopirítico fue más tardada probablemente debido a que 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. De acuerdo con el principio de Van Hoff^t, su presencia en exceso puede disminuir la fuerza motriz para la reacción 14.

1.3.1.3. 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, provocó que la reacción de reducción de calcopirita sea más lenta. Para aumentar la conversión de calcopirita en la electrolixiviación, sería necesario tener más hidrógeno monoatómico en la superficie del cátodo (aluminio) y una de las maneras de lograr una mayor cobertura del hidrógeno monoatómico es suministrando más intensidad de corriente al sistema. En la Figura 7 se muestran electrolixivaciones 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 utilizó 0.7A. Por otro lado, para el caso del sistema a 1A, se ve que la velocidad de reacción aumentó desde el principio del experimento y se logró 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 fue 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 monoatómico, está relacionada directamente con la intensidad de corriente que se suministra al sistema.

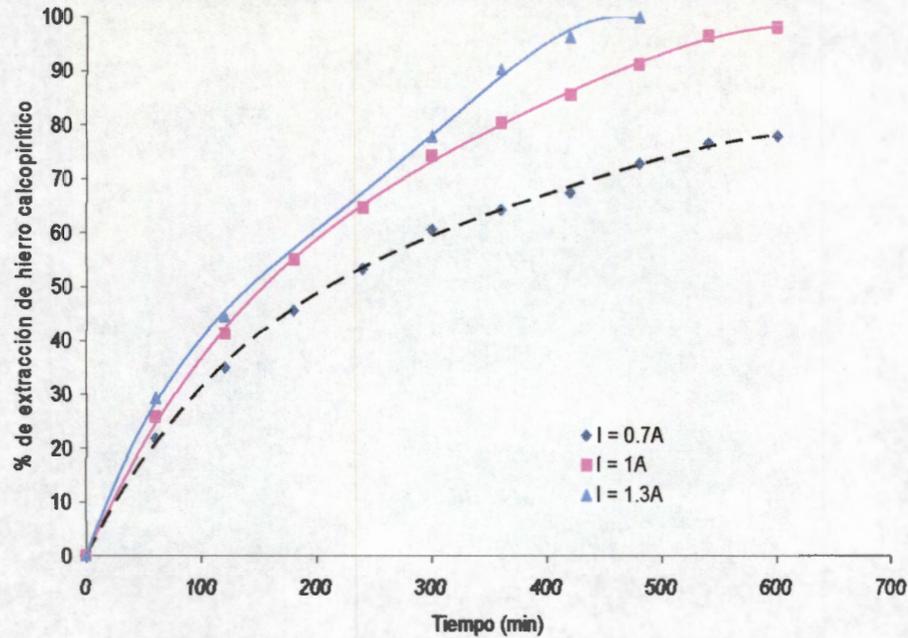


Figura 7. Curvas de extracción de hierro vs tiempo para tres intensidades de corriente utilizando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, empleando 12.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H_2SO_4 a 400rpm y temperatura ambiente.

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 mayor en los costos de operación del proceso, puede acelerar la reacción de recombinación del hidrógeno monoatómico para formar hidrógeno molecular (ecuación (13)).

1.3.1.4. Efecto de la concentración de H_2SO_4

Un parámetro de solución que fue 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 8, se ve que para una concentración 1M H_2SO_4 , se tuvo la mayor velocidad de extracción de hierro, alcanzando el 100% en 120 minutos. Para una concentración de 0.5M, se nota que la velocidad de extracción disminuyó desde los primeros minutos del experimento alcanzando sólo el 70% en 120 minutos, posteriormente se llegó al 100% en 250 minutos. Esto se debió, probablemente, a que con la disminución de la concentración se produzca menos hidrógeno monoatómico 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 disminuyó. Este comportamiento se atribuyó, posiblemente, a que el incremento de ácido favorece el mecanismo de desorción electroquímica (Ecuación (13)), por lo que esta reacción indeseable estuvo disminuyendo la cantidad de hidrógeno disponible para efectuar la reducción de calcopirita.

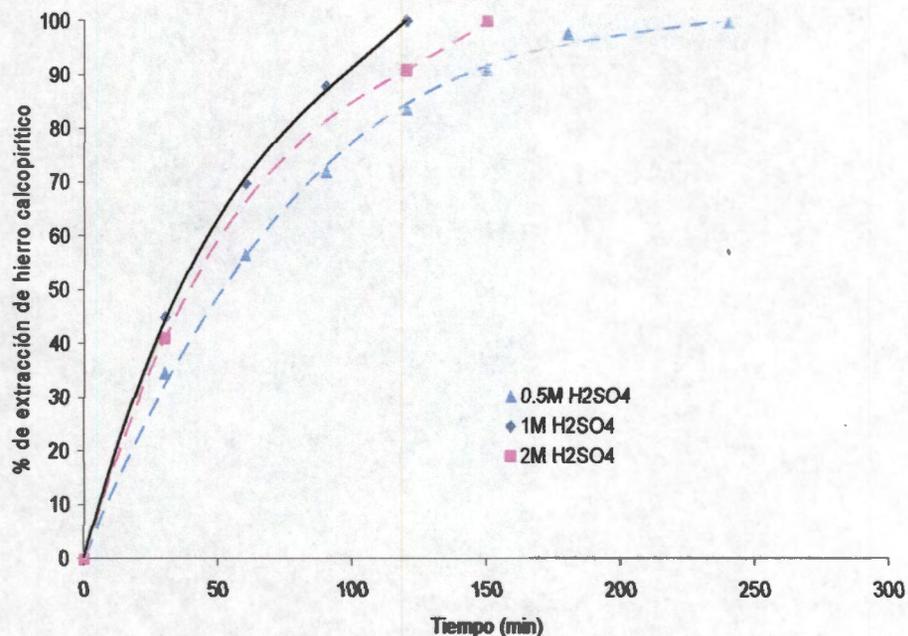


Figura 8. Extracción de hierro vs tiempo empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en tres concentraciones de H₂SO₄ a 400rpm a una corriente constante de 0.7A y temperatura ambiente.

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

Así pues, se estudió de manera cualitativa el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la formación del hidrógeno monoatómico sobre un electrodo de trabajo tipo disco de aluminio. En la Figura 9 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 $E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$; en donde E_{aplicado} 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 trabajo de aluminio, fue de -1.33 V, -1.337 V y -1.359 V vs SSE

respectivamente.

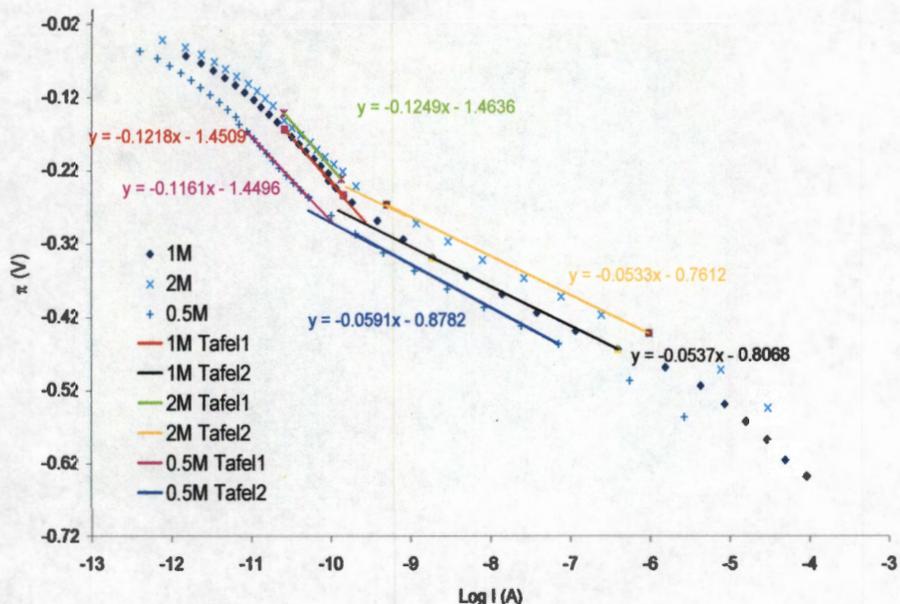


Figura 9. Curvas de polarización catódica aplicando pulsos de potencial durante 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 19.6 cm² de área activa, y un contraelectrodo de grafito, utilizando tres concentraciones de H₂SO₄ y una velocidad de rotación: 1200rpm.

De la Figura 9 se pueden apreciar varias zonas, como se mencionó en la sección 1.3.1.2.1, 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 20 y 21 respectivamente:



En donde conforme se fue dando más energía al sistema se llegó a un valor crítico de sobre-potencial de -0.15V en donde la reacción catódica (Ecuación 20) fue más importante. Entonces, cuando se analizaron las rectas en la zona donde solamente la contribución de la reacción de reducción es importante, se observaron dos regiones bien marcadas para las tres concentraciones: Tafel 1 a bajos valores de sobre-potencial 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 fue la formación del hidrógeno monoatómico 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 fue la formación del hidrógeno monoatómico; 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 representó la formación del hidrógeno monoatómico con una pendiente de -0.117V. Aparentemente para las tres concentraciones la formación del hidrógeno monoatómico se llevó a cabo más o menos en la misma región de potencial. Sin embargo, la diferencia radica en el potencial de recombinación del hidrógeno monoatómico a molecular. Para una concentración de 1M, el potencial al cual se forma el hidrógeno molecular se encontró 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 correspondió al valor de -0.06V (para un control por recombinación electroquímica) reportado en la literatura^[22]. Para el caso de una concentración de 2M, la desorción del hidrógeno monoatómico se llevó a cabo en un sobre-potencial más positivo (-0.23V). Para una concentración de 0.5M esta desorción se efectuó 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 electrolixivaciones 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 formó el hidrógeno molecular más fácilmente, que en el caso de 1M y al formarse el hidrógeno molecular, se tuvo menos disponibilidad del hidrógeno monoatómico. Ahora si se comparan los sobre-potenciales de las lixivaciones reductivas representadas en la figura 8 con los de la figura 9. Se tiene lo siguiente: para las lixivaciones reductivas de la figura 8 se tuvieron, para cada concentración de 0.5M, 1M y 2M H₂SO₄, los siguientes sobre-potenciales: -0.55 V, -0.5 V y -0.42 V. Al leer estos sobre-potenciales en la figura 9, se puede observar que las lixivaciones reductivas se operaron en la región donde ya aparece el hidrógeno molecular, sin embargo estas pendientes de Tafel que dan un valor cercano a -0.06, correspondieron a un control por desorción electroquímica del hidrógeno monoatómico tal y como está reportado en la literatura^[22]. Lo que quiere decir que existe hidrógeno monoatómico pero aparece hidrógeno molecular también, lo que probablemente hace que disminuya la eficiencia del proceso, dado a que se tiene la reacción parásita de recombinación del hidrógeno. Sin embargo, para que estos resultados sean contundentes, como se mencionó anteriormente, se tendrían que realizar más pruebas para entender cabalmente el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno.

1.3.1.5. 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 10, en donde para una temperatura de 25°C, se alcanzó una extracción de hierro del 100% en 120 minutos. Para el caso de la temperatura de 40°C, representada por cuadros rosas, se observó 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 percibió el efecto contrario, alcanzándose el 100% de extracción en 180 minutos. Este comportamiento podría deberse a dos causas: cambios en la cobertura de hidrógeno monoatómico ó en la cinética de la reducción de calcopirita. El primer fenómeno se pudo constatar con el estudio cualitativo de la formación de hidrógeno monoatómico, en microelectrólisis, que se detalla en la siguiente sección.

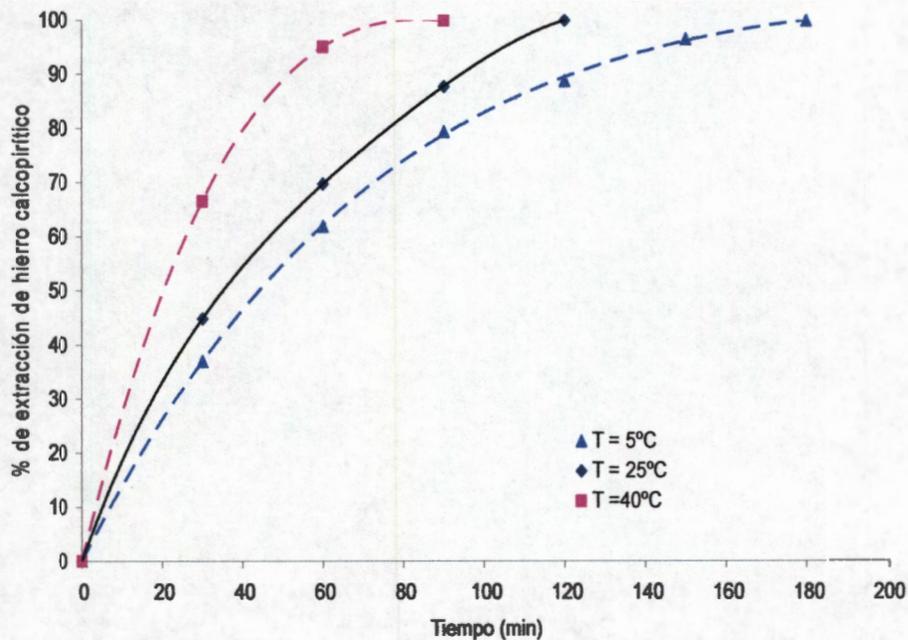


Figura 10. Extracción de hierro vs tiempo a tres temperaturas, empleando como ánodo DSA y como cátodo aluminio reticulado, para 2.5 g de concentrado tamizado entre -300+400 mallas, en 250 ml de una solución 1M H₂SO₄ a 400rpm y una corriente constante de 0.7A.

1.3.1.5.1. 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 había visto la manera en que dicho parámetro afecta a la generación del hidrógeno monoatómico. Por ello, se estudió el efecto de la temperatura sobre el mecanismo de evolución de hidrógeno. En la Figura 11, 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 surgió desde -0.28V a -0.50V; si continua avanzando hacia potenciales más negativos, a partir de un sobre-potencial de -0.50V se apreció un cambio de pendiente de -0.117V a -0.066V (ver Tafel 2) que indica la evolución del hidrógeno molecular por la recombinación electroquímica del hidrógeno monoatómico. Lo anterior implicó 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 provocó que se tuviera menos disponibilidad del agente reductor (posiblemente hidrógeno monoatómico) y consecuentemente, afectó 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 10) se llevó a cabo en un sobre-potencial de -0.6 V, por lo que al leer este sobre-potencial en la Figura 11, se puede apreciar que la lixiviación se operó en la región donde también se tuvo generación de hidrógeno molecular, es decir, se estuvo operando en la zona 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^[22].

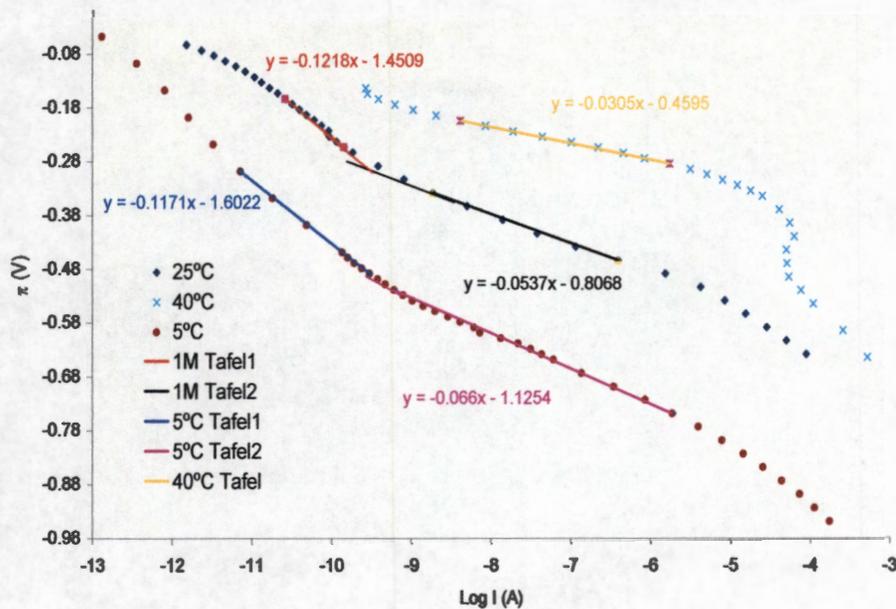


Figura 11. Curvas de polarización catódica para pulsos de potencial de 5 segundos, empleando como electrodo de trabajo un disco de aluminio de 19.6 cm^2 de área activa, y un contraelectrodo de grafito, a tres temperaturas, utilizando una solución 1M de H_2SO_4 y una velocidad de rotación de 1200rpm.

A 25°C el comportamiento fue idéntico al ya discutido en la Figura 9 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 aumentó el sobre-potencial, la formación del hidrógeno monoatómico fue 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 aumentó la temperatura la reducción de los protones aumentó, teniendo como consecuencia, probablemente, una mayor cobertura del hidrógeno monoatómico. Este hecho explica porque en la lixiviación reductiva a 25°C de la Figura 10 se alcanzó el máximo de conversión de calcopirita en un tiempo menor al de 5°C .

Finalmente, a 40°C , el mecanismo cambia totalmente, es decir, se aprecia que la recta de color amarillo, tiene un pendiente de Tafel de -0.03V ; este valor correspondió 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 molecular 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 10. Sin embargo, se debe tener presente que

también se está produciendo hidrógeno molecular y este representaría una menor eficiencia del proceso.

En resumen en el trabajo anterior se encontró que el aumento en temperatura favorece el mecanismo de recombinación química y que el cambio de la concentración de ácido sulfúrico provoca cambios en el potencial de recombinación del hidrógeno monoatómico. Adicionalmente los autores encontraron que la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita está controlada por la reacción de reducción de la calcopirita.

Hasta el momento sólo se han explorado los parámetros de solución que afectan de manera global a la velocidad de reducción de la calcopirita. Sin embargo, no se conoce de manera contundente cuál es el agente reductor, y por tanto, el mecanismo de reducción; adicionalmente no se han encontrado las condiciones óptimas para maximizar la conversión de calcopirita a calcocita o posiblemente hasta cobre. De ahí la importancia de conocer primeramente la identidad del agente reductor, y el mecanismo de las reacciones que ocurren en el sistema de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita.

1.4. Hipótesis

Al llevar a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita (CuFeS_2), con distintos materiales catódicos tales como; aluminio, cobre y carbón vítreo reticulado, ésta se reducirá a la fase de calcocita (Cu_2S), por la acción del hidrógeno monoatómico (ó especie de hidrógeno reactiva) que se forma en la superficie de cada uno de los materiales catódicos a ciertas condiciones de potencial eléctrico, temperatura y pH. Conforme se aumente la concentración de hidrógeno monoatómico en dicha superficie, la calcocita podrá ser reducida hasta cobre metálico (Cu). Lo anterior facilita la disolución del hierro contenido en la calcopirita y todo el ión sulfuro.

1.5. Objetivo

El propósito del presente proyecto es determinar el mecanismo de reducción de calcopirita involucrado en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida. De esta manera se podrían encontrar las condiciones más favorables a las que se tendría que operar el reactor en esta etapa del proceso de recuperación de cobre.

1.5.1. Objetivos particulares

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

- Determinar la naturaleza de los productos en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida y el efecto de las reacciones anódicas sobre la formación de estos productos. Es de vital importancia conocer esto, para excluir las reacciones que no se deban a la reducción de la calcopirita. Por eso, se llevará a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita empleando un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica de separación,
- Encontrar la identidad y entender la naturaleza del agente reductor. Para ello es necesario determinar dónde se lleva a cabo la reacción de reducción de calcopirita, explorar el intervalo de potencial en el que se forma el hidrógeno monoatómico sobre distintos materiales catódicos (aluminio, cobre y carbón vítreo), mediante microelectrólisis, a diferentes condiciones de temperatura y acidez de la solución. Estos estudios permitirán conocer el material catódico

más eficiente para producir hidrógeno monoatómico. En caso de que éste último fuera el agente reductor de la calcopirita, se realizará la lixiviación reductiva electro-asistida, empleando cátodos de diferentes materiales, tales como aluminio, cobre y carbón vítreo, controlando tanto el potencial eléctrico así como la corriente, a diferentes condiciones de acidez y temperatura de la solución.

- Determinar las reacciones que ocurren en la partícula mineral de calcopirita. Para ello es necesario caracterizar los productos sólidos de su reducción electro-asistida en diferentes tiempos, así como a distintas condiciones de corriente, acidez y temperatura con cada uno de los diferentes materiales catódicos. La caracterización se realizará por la técnica de voltamperometría cíclica con electrodos de pasta de carbón y difracción de rayos-X. El conocimiento del principal agente reductor así como de los productos de reducción, permitirán plantear el mecanismo de reducción de calcopirita en este proceso. Por último, se propone realizar un análisis termodinámico de la energía libre Gibbs para cada reacción para confirmar teóricamente el mecanismo propuesto.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

“El espacio y el tiempo son tranquilidad, sin embargo no lo es el hombre contenido en ellos”

Juan Carlos Fuentes Aceituno

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se detallarán las diferentes metodologías empleadas en este proyecto de investigación. El trabajo experimental se dividió en tres etapas: (2.1) la determinación del efecto de las reacciones anódicas sobre la reducción de calcopirita en un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica, (2.2) la identificación del principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó por hidrógeno monoatómico) y (2.3) la determinación de las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral de calcopirita.

Cabe señalar que para los experimentos de lixiviación se emplearon minerales de alta pureza de calcopirita (Wards Scientific, 99%) y calcocita (Wards Scientific, 99%), así como un mineral concentrado de sulfuro de cobre de la mina Sabinas en Zacatecas, México (proporcionado por el Grupo Servicios Industriales Peñoles, S.A. de C.V.) con la siguiente composición mineralógica: 60-62% de calcopirita, 12-14% de sulfuro de hierro, 10% de esfalerita y 6% de galena. Los porcentajes de cobre y hierro en el concentrado son del 21 y 24% respectivamente. Es importante mencionar que tanto el mineral concentrado como las fases puras de cobre, fueron tamizadas en húmedo hasta obtener un tamaño de partícula de -300+400 mallas, las cuales, se dejaron secar y se almacenaron para su uso posterior.

El ácido sulfúrico (H_2SO_4) que se utilizó en todos los experimentos es grado reactivo marca J.T. Baker (99.2% pureza). En todos los experimentos se empleó agua desionizada.

Se usaron los siguientes electrodos:

Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita. Como cátodos se emplearon placas porosas de aluminio (99%), cobre (puro) y carbón vítreo RVC (puro) reticulados (0.09m x 0.035m x 0.01m) con 10 poros por pulgada (ppi) suministrado por Energy Research and Generation, Inc. Como ánodo se usó una placa de titanio recubierto de óxido de rutenio (DSA®), proporcionado por ElTech, con área geométrica de 8 cm².

Microelectrólisis. Como electrodos de trabajo se emplearon: discos rotatorios de aluminio (99%), carbón vítreo puro, cobre puro y un electrodo de (DSA®), todos con un área geométrica de 0.196cm². Se emplearon una barra de grafito (Alfa Aesar

99.999%) como contraelectrodo y un electrodo de referencia de sulfatos Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄(saturado) o SSE (Radiometer Analytical).

Para la preparación de los electrodos de pasta de carbón se empleó polvo de grafito (Alfa Aesar 99.99%, 2-15 μ), y 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.

Se utilizaron un potencióstato/galvanostato PAR 273 y un PAR 2273 para los estudios de microelectrólisis. Para las lixiviaciones electroasistidas se empleó una fuente de poder BK Precision y un baño para controlar la temperatura Haake®. El equipo analítico consistía en un espectrómetro de absorción UV/VIS Perkin Elmer, un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 220FS y un difractor de rayos-X Siemens Difraktometer Kristalloflex.

2.1. Metodologías para evaluar el efecto de las reacciones anódicas sobre el proceso de reducción de calcopirita en un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica bajo distintas condiciones de óxido-reducción

En esta sección se usaron los electrodos de pasta de carbón para evaluar el efecto de las distintas condiciones de óxido-reducción presentes en el reactor con base en una caracterización de material tratado empleando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. Para ello el trabajo experimental se dividió en seis etapas: (2.1.1.) el uso de electrodos de pasta de carbón para caracterizar electroquímicamente fases de sulfuro de cobre puras así como; el mineral concentrado de calcopirita fresco, (2.1.2.) la lixiviación reductiva electro-asistida del mineral concentrado de calcopirita con y sin membrana aniónica de separación, (2.1.3.) el pre-tratamiento de un mineral concentrado de calcopirita empleando diferentes aditivos como los iones ferroso, férrico o con oxígeno. Así como el pre-tratamiento del mineral en el compartimiento anódico del reactor de reducción, (2.1.4.) la lixiviación reductiva electro-asistida de los residuos obtenidos en los pre-tratamientos, (2.1.5.) el uso de electrodos de pasta de carbón para caracterizar electroquímicamente los residuos, obtenidos en los pre-tratamientos y en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida, y (2.1.6.) la realización de voltamperogramas cíclicos sobre un electrodo de DSA® empleando soluciones de ácido sulfúrico con distintas concentraciones del ión ferroso.

2.1.1. Metodología para la caracterización electroquímica de las fases puras de calcopirita y calcocita y el concentrado de calcopirita empleando la técnica de electrodos de pasta de carbón

La técnica de los electrodos de pasta de carbón se empleó para caracterizar las fases de cobre producidas en el proceso de reducción electro-asistido. Se construyeron electrodos de pasta de carbón (CPE-M) usando muestras del concentrado de calcopirita sin ningún tratamiento. También se hicieron electrodos de pasta de carbón empleando calcopirita y calcocita de alta pureza. Es importante mencionar que las pastas de carbón con los minerales puros se emplearon para obtener las señales electroquímicas características de estas fases, y por tanto ser usadas como estándares.

El procedimiento para preparar el electrodo de pasta de carbón con especie electro-activa se describe a continuación: se mezclaron en un mortero de Agata 0.4 g de polvo de grafito con 0.1 g de especie electro-activa (concentrado de calcopirita fresco, residuo ó fases puras de calcopirita y calcocita). Posteriormente se incorporaron 0.15 mL de aceite de silicón hasta obtener una pasta homogénea (Lázaro, et. al., 1995)^[23] y finalmente se colocó la pasta homogénea en la jeringa de polietileno y se compactó usando el émbolo de la jeringa.

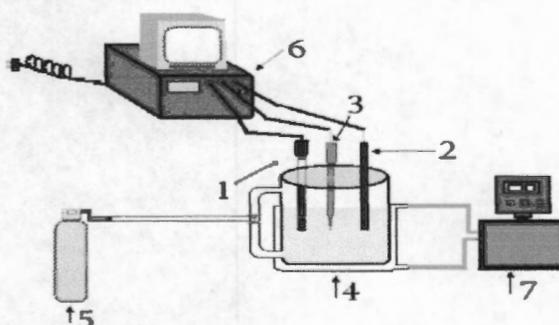


Figura 12. Esquema del equipo empleado para caracterización electroquímica de los residuos de lixiviación por los electrodos de pasta de carbón CPE-M. Donde: (1) CPE-M, (2) contra-electrodo de grafito, (3) SSE, (4) celda electroquímica, (5) nitrógeno, (6) potenciostato y (7) baño de control de temperatura.

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). Para ello, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos con capacidad de 70 mL, 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) (Radiometer Analytical), una barra de grafito como contra-electrodo (Alfa Aesar, 99.99%) y un electrodo de trabajo (CPE-M) (ver Figura 5). Se vertió en la celda, 50 mL de una solución 1.7 M H_2SO_4 (medio electrolítico) a 25°C, es importante mencionar que se decidió usar esta concentración de ácido sulfúrico porque es la que se ha empleado por otros autores como Nava et.al.^[25,26], de esta manera las señales que se obtuvieron con los electrodos de pasta de carbón pudieron ser comparadas con las del trabajo de Nava et.al.^[25,26]. Posteriormente se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos para desplazar el O_2 y CO_2 disueltos en la solución. Después de este tiempo, se introdujo la CPE-M en la celda y se conectó a un potencióstato/galvanostato PAR 2273. Se realizaron voltamperogramas barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} , a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hasta la descomposición del medio, tanto en dirección negativa como en positiva aplicando distintos potenciales de inversión (E_λ). Es importante destacar que para cada voltamperograma, se renovó la superficie de la CPE-M, expulsando la superficie modificada sobre un papel filtro empleando el émbolo de la jeringa. De esta manera se removieron los productos formados. Después se pulió la superficie nueva en un papel de carburo de silicio de 1200.

2.1.2. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado calcopirita con y sin membrana de separación

Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en una celda electrolítica tipo batch con y sin membrana aniónica (reinforced Ionac MA-7500), la cual se utilizó para separar el compartimiento catódico del anódico. Esta celda electrolítica se muestra en la Figura 13, y consistía de los siguientes accesorios: un vaso de precipitados de 1 L, un agitador mecánico (Caframo) con impulsor de teflón y una fuente de poder (BK Precision). Los electrodos que se emplearon en esta celda fueron: un cátodo de aluminio reticulado y un ánodo de DSA con las dimensiones ya mencionadas anteriormente.

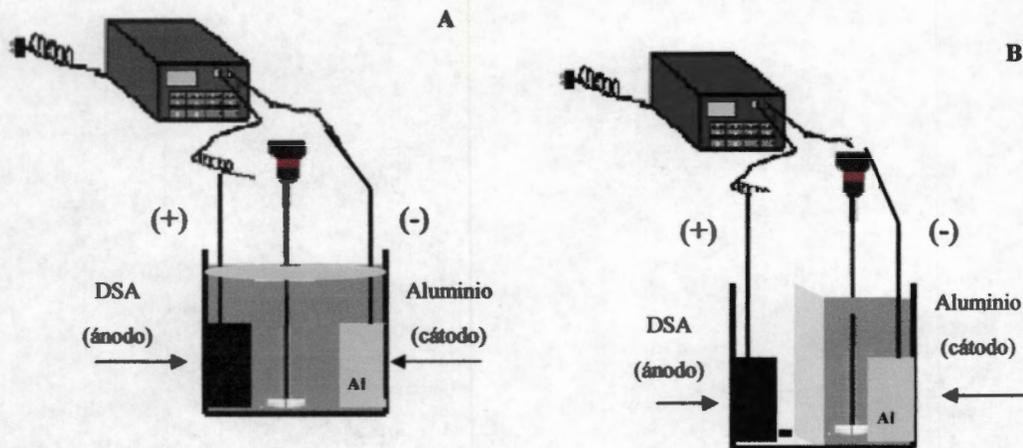


Figura 13. Esquema de la lixiviación reductiva electro-asistida, a) celda sin dividir, b) celda separada con una membrana aniónica.

De manera general, el procedimiento consistió en cargar 2.5 g del concentrado de calcopirita en una celda electrolítica sin dividir (vaso de precipitados de 1L), posteriormente se vertieron 250 mL de una solución 1M H_2SO_4 y se inició la agitación continua a 400 rpm con el fin de tener una lechada homogénea. Después se aplicó un potencial de -1, -1.05 ó -1.15V vs SSE sobre el cátodo de aluminio usando una fuente de poder (BK Precision) y la corriente resultante fue monitoreada durante el experimento. De igual forma se retiraron varias muestras del licor para analizar el hierro (ecuación 14) en un espectrómetro de absorción atómica (Varian SpectrAA 220FS). Una vez que la reacción culminó, se procedió a filtrar y enjuagar con agua desionizada el residuo sólido y posteriormente se dejó secar al aire. Finalmente, una muestra del residuo sólido se digirió en agua-regia y se analizó el hierro y el cobre para completar los balances metalúrgicos. Adicionalmente, una porción del residuo se usó como materia prima para la preparación de la pasta de carbón, cuya técnica de preparación se describe en las secciones siguientes. Es importante mencionar que el procedimiento empleado para las reducciones electro-asistidas del concentrado de calcopirita en la celda dividida (usando membrana aniónica) es el mismo al descrito anteriormente, con la salvedad de que la calcopirita se colocó en el compartimiento catódico.

2.1.3. Metodología para el pre-tratamiento químico y anódico del mineral concentrado de calcopirita

Debido a que uno de los objetivos de la presente investigación es determinar el papel de las reacciones anódicas en el mecanismo de reacción del proceso de reducción electro-asistido, se estudió el efecto de varias variables (presencia de Fe^{2+} , Fe^{3+} y O_2 así como la corriente anódica) sobre la cinética de reducción de la calcopirita. Para ello se realizaron dos tipos de pre-tratamientos oxidativos: el químico (Figura 14-A) para estudiar el efecto del Fe^{2+} , Fe^{3+} y O_2 , y el anódico, empleando la celda electrolítica dividida por una membrana aniónica (Figura 14-B) para estudiar el efecto del contacto del mineral con el ánodo.

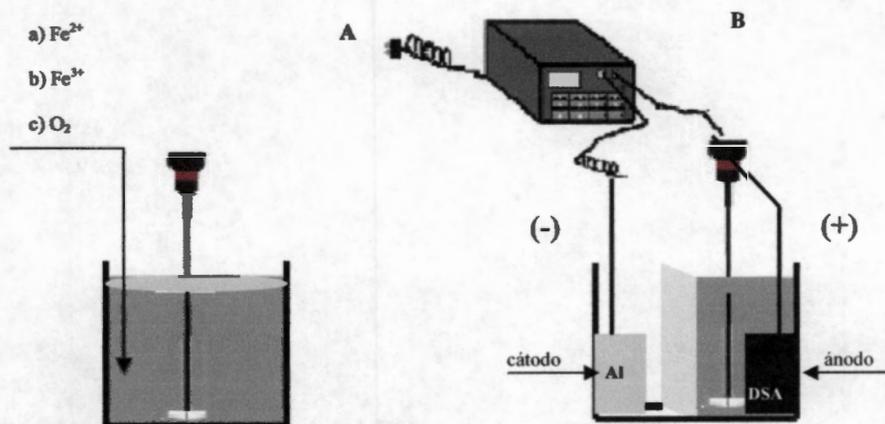


Figura 14. Equipo utilizado para los pre-tratamientos del concentrado de calcopirita, a) tratamiento químico, b) tratamiento anódico.

De manera general el procedimiento para los pre-tratamientos químicos consistió en mezclar, a una velocidad de 400 rpm, 2.5 g del concentrado de calcopirita (-300+400 mallas) con una solución 1M H_2SO_4 y adicionalmente conteniendo aditivos (0.1M Fe^{2+} , 0.1M Fe^{3+} y burbujeando aire) a 25°C. Cabe señalar que durante el tiempo de experimentación se retiraron varias muestras de la solución para realizar el análisis de hierro y cobre mencionado en la sección anterior. Es importante mencionar que el procedimiento usado en el pre-tratamiento anódico (Figura 14-B), es muy similar al explicado anteriormente, con la diferencia de que el concentrado de calcopirita se colocó en el compartimiento anódico sin la presencia de aditivos y que se suministró una corriente constante de 0.7 A.

2.1.4. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita y de los residuos obtenidos en los pre-tratamientos de la sección 2.1.3

De manera general el procedimiento consistió en cargar 2.5 g del concentrado de calcopirita (-300+400 malla) en la celda electrolítica sin dividir. Se adicionaron 250 mL de una solución de ácido sulfúrico 1M con (0 ó 0.1M Fe^{2+}). Se suspendió el concentrado de calcopirita por medio de la agitación mecánica a una velocidad de 400 rpm para formar una lechada (lodo) homogéneo, a una temperatura 25°C. Después se aplicó, por medio de la fuente de poder, una intensidad de corriente 0.7A, para dar inicio a la reacción de reducción de la calcopirita. Cabe señalar que los procedimientos para analizar la cantidad de hierro liberada a la solución (ecuación 14), y para realizar la digestión con agua-regia es mismo al explicado anteriormente. El procedimiento empleado para la reducción electro-asistida de mineral (calcopirita ó residuos pre-tratados) con una celda dividida (usando membrana aniónica, figura 13-B) es el mismo al explicado anteriormente, con la única diferencia de que se colocó el mineral en el compartimiento catódico.

2.1.5. Metodología para la Caracterización de los residuos sólidos de los pre-tratamientos y lixiviación mediante la técnica electroquímica de los electrodos de pasta de carbón

La técnica de los electrodos de pasta de carbón se empleó para caracterizar las fases de cobre producidas en el proceso de reducción electro-asistido. Se construyeron electrodos de pasta de carbón (CPE-M) usando muestras del concentrado de calcopirita antes y después de llevar a cabo la reducción electro-asistida, así como con los residuos sólidos de los pre-tratamientos. El procedimiento para preparar la pasta de carbón así como para llevar a cabo su caracterización electroquímica es igual al descrito anteriormente en la sección 2.1.1.

2.1.6. Metodología para el estudio de oxidación del ión ferroso en soluciones ácidas sobre DSA®

Se empleó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar si el ión ferroso en soluciones ácidas puede ser oxidado a ión férrico en una placa de óxido de rutenio sobre titanio (DSA®).

El procedimiento de manera general consistió en lo siguiente: se preparó una solución de 50 mL de 1 M H_2SO_4 , conteniendo 0, 0.1, 0.2 ó 0.38 M Fe^{2+} a 25°C, la cual se vertió a una celda tres electrodos, similar a la de la Figura 12, que contenía un electrodo de referencia saturado de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ ó (SSE) (Radiometer Analytical) y una barra de grafito como contra-electrodo (Alfa Aesar, 99.99%). Se burbujeó nitrógeno durante 30 minutos para remover gases disueltos del sistema, y finalmente se introdujo el electrodo de DSA® como electrodo de trabajo. Una vez ensamblada la celda, se conectó ésta a un potenciostato/galvanostato 2273, y se realizaron voltamperogramas, a 20 mVs^{-1} , partiendo del potencial de circuito abierto (OCP) hacia dirección positiva hasta diferentes potenciales de inversión (E_λ).

2.2. Metodologías para identificar el principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó hidrógeno monoatómico) en la reducción electro-asistida de calcopirita

El trabajo experimental se dividió en tres etapas: (2.2.1.) el uso de las pastas de carbón conteniendo un concentrado de calcopirita (CP-Cp) colocadas, como sensores, en distintas posiciones relativas al cátodo de aluminio dentro de la celda electrolítica, (2.2.2.) el estudio electroquímico, a nivel microelectrólisis, para la generación de hidrógeno sobre distintos sustratos (aluminio, cobre y carbón vítreo reticulado (RVC)) y (2.2.3.) la lixiviación reductiva electro-asistida de un concentrado de calcopirita, usando los mismos materiales catódicos.

2.2.1. Metodología para las pastas de carbón conteniendo un concentrado de calcopirita (CP-CC) colocadas, como sensores, en distintas posiciones dentro de la celda electrolítica para determinar el lugar de interacción de la calcopirita con el agente reductor

Considerando que uno de los objetivos particulares es investigar la naturaleza de la interacción de la calcopirita con el agente reductor, se elaboraron pastas de carbón empleando un concentrado de calcopirita CP-CC, con una relación del 80% en peso como grafito y 20% como mineral concentrado. El procedimiento para preparar la pasta de carbón es igual al descrito anteriormente.

Una vez que se preparó la pasta de carbón, se sumergió durante 10 minutos en una celda electrolítica I sin dividir (Figura 15-A), la cual contenía 250 mL de una

solución 1 M H_2SO_4 (medio electrolítico) a 25°C , así como un ánodo de DSA de 8 cm^2 y un cátodo de aluminio reticulado (10 ppi) de alta pureza (con las mismas dimensiones geométricas descritas anteriormente). Se controló el potencial en el cátodo de aluminio empleando un potencióstato/galvanostato PAR 2273 a -1.00 ó -1.15 V vs el electrodo de referencia saturado de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (saturado) (SSE). Las superficies de las pastas CP-CC se sumergieron en distintas posiciones en la celda I (cerca del electrodo de aluminio, cerca del electrodo de DSA y en contacto con el electrodo de aluminio).

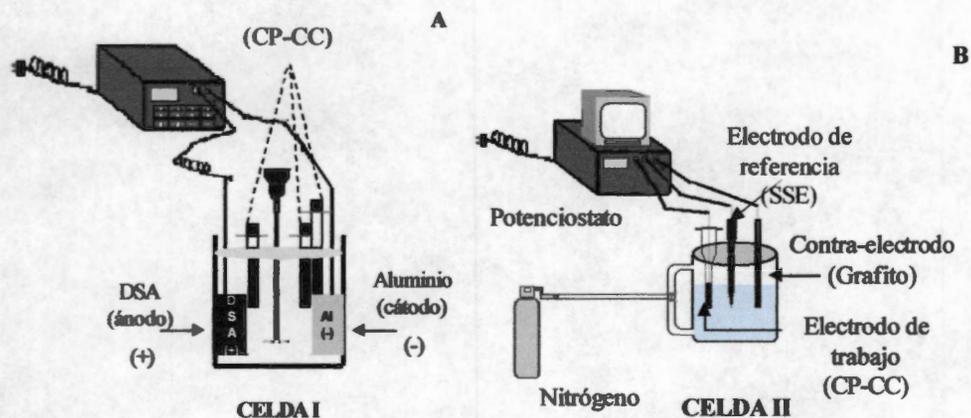


Figura 15. Esquema del equipo usado para, a) la modificación de la superficie de CP-CC, b) la caracterización electroquímica de la CP-CC modificada.

Cumplidos los diez minutos correspondientes al tiempo de reducción en la celda I, se caracterizaron electroquímicamente las superficies modificadas de las CP-CC, empleando una celda electroquímica de tres electrodos (celda II, Figura 15-B) empleando el mismo procedimiento descrito en la sección 2.1.1.

2.2.2. Metodología para el estudio electroquímico de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales catódicos

Con la finalidad de identificar el principal agente reductor en el proceso de lixiviación reductiva, se estudió la naturaleza de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales catódicos a distintas condiciones de acidez y temperatura. Para ello se utilizaron electrodos de disco rotatorio de aluminio (99%), cobre puro ó carbón vítreo puro, en acabado tipo espejo con un área geométrica de 19.6 mm^2 . Para preparar la superficie del electrodo se limpió con una lija de 1200 durante 10 minutos. Posteriormente se pulió en un paño con polvo de alúmina de $0.05\text{ }\mu\text{m}$ húmeda durante

50 minutos y finalmente se enjuagó con agua desionizada.

Una vez acondicionada la superficie del electrodo, se enroscó en un aparato de rotación de electrodos tipo disco (Pine), y se colocó como electrodo de trabajo (WE) en una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 16), con las mismas características a las mencionadas anteriormente. Se emplearon como electrolito soporte 50 mL de 0.5, 1 ó 2M de H_2SO_4 acuoso a 25 ó 40°C, la cual previamente se inertizó con nitrógeno.

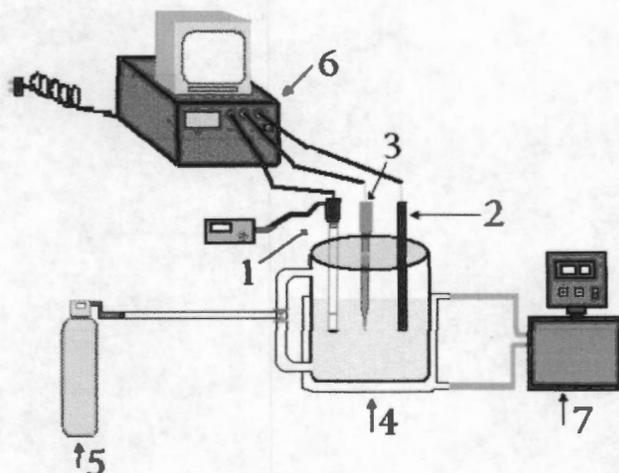


Figura 16. Esquema de la celda de tres electrodos empleada para estudiar la generación de hidrógeno sobre distintos sustratos. Donde: (1) electrodo de disco rotatorio de aluminio, cobre ó carbón vítreo, (2) contra-electrodo de grafito, (3) SSE, (4) celda electroquímica, (5) nitrógeno, (6) potencióstato y (7) baño de control de temperatura.

Una vez ensamblada la celda, se conectó a un potencióstato/galvanostato PAR 2273, en donde se realizaron experimentos de corriente muestreada (cronoamperometrías) a 1200, 1600, 2000 ó 2500 rpm, aplicando pulsos de potencial de 5 segundos, a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hacia dirección negativa, en intervalos de 10 mV, hasta que se obtuvieran mediciones inestables debido a la generación excesiva de hidrógeno molecular en la superficie del electrodo.

2.2.3. Metodología para la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita empleando distintos materiales catódicos

Se realizaron todos los experimentos en una celda electrolítica con los compartimientos anódico y catódico separados por una membrana aniónica (reinforced Ionac MA-7500) (ver Figura 17). De manera particular, la celda comprendió los

siguientes accesorios: un vaso de precipitados con capacidad de 2 L, dos agitadores mecánicos (Caframo®) acoplado a una propela de Teflón®, un baño de control de temperatura (Haake®) y una fuente de poder digital (BK Precision) para experimentos en régimen galvanostático (ver Figura 17-A) ó un potencióstato EG&G PAR 273 para experimentos en régimen potencióstático (ver Figura 17-B). Por otro lado, los electrodos empleados fueron un ánodo de DSA® (titanio recubierto con óxido de rutenio) con área geométrica de 8 cm², un cátodo poroso de aluminio (99%), cobre (puro) ó carbón vítreo reticulado (puro) (0.09m x 0.035m x 0.01m) con 10 poros por pulgada (ppi), y un electrodo de referencia SSE.

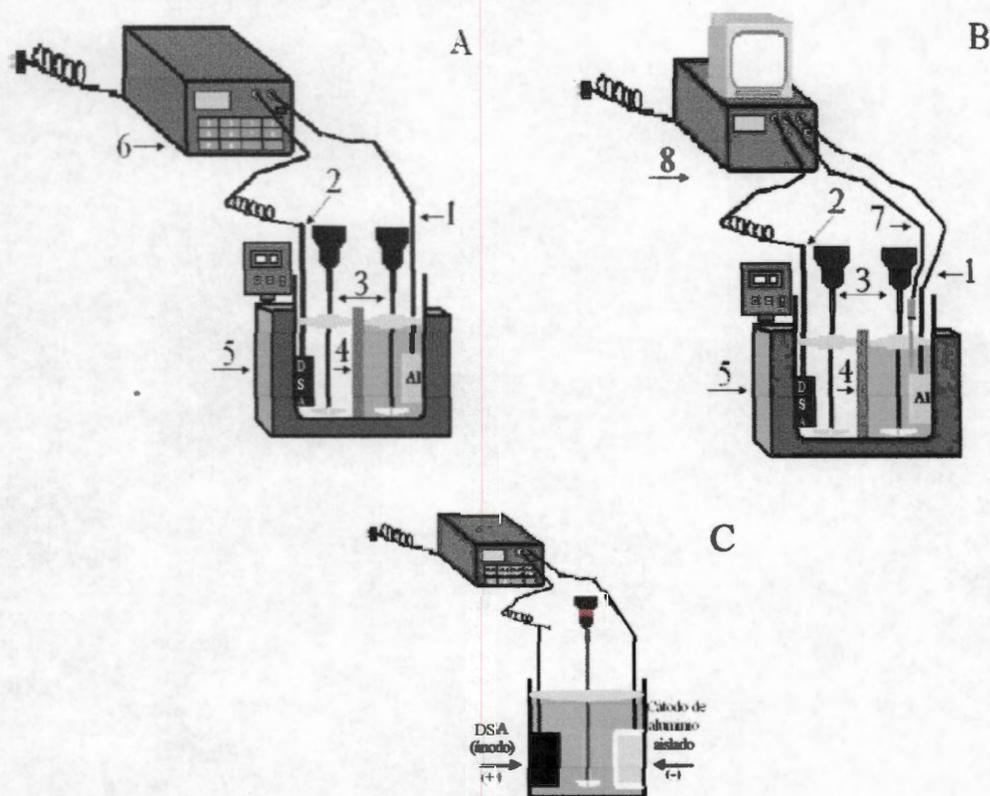


Figura 17. Esquema del equipo empleado para los experimentos de lixiviación reductiva electro-asistida. A) Celda dividida usada para régimen galvanostático. B) Celda dividida utilizada para régimen potencióstático. C) Celda sin dividir con el cátodo de aluminio aislado. Donde: (1) cátodo de aluminio, cobre ó RVC, (2) ánodo de DSA, (3) agitadores mecánicos, (4) membrana aniónica, (5) baño de control de temperatura, (6) fuente de poder, (7) SSE y (8) potencióstato.

De manera general el procedimiento consistió en cargar 2.5 g de un concentrado de calcopirita en el compartimiento catódico de la celda dividida (Figura 17-A ó Figura 17-B), junto con 250 mL de una solución acuosa 0.5, 1 ó 2 M H₂SO₄ a 25 ó 40°C. Cabe mencionar que 250 mL del mismo electrolito se vertieron en el compartimiento anódico del reactor. Posteriormente se agitaron el compartimiento catódico a una velocidad de

100, 400, 500, 600 ó 700 rpm y el anódico a 400 rpm. Una vez suspendido el mineral, por un lado se realizaron experimentos en régimen galvanostático; suministrando una corriente de 0.7A y monitoreando el voltaje de celda y el potencial en el cátodo; y por otro lado, se redujo potencioestáticamente, imponiendo un potencial en el cátodo de -1, -1.05 ó -1.15 V vs SSE y monitoreando la corriente resultante. Durante la electrólisis se retiraron varias muestras del licor de lixiviación para ser analizadas por hierro total en el espectrofotómetro de absorción atómica (Varian, SpectraAA220fs) y por ión ferroso en el espectrómetro de absorción UV/Vis (Perkin Elmer). Una vez concluida la reacción, se filtró y enjuagó el residuo mineral con agua desionizada y se dejó secar.

Por otro lado, se diseñó un experimento de reducción electro-asistida, a corriente controlada de 0.7A, para determinar si el posible agente reductor (hidrógeno monoatómico) puede difundir hacia el seno de la solución, y llevar a cabo la reducción con el mineral, y de esta manera descartar la teoría del hidrógeno monoatómico difusivo de Krueger et.al.^[39]. Para lograrlo, se aisló el cátodo de aluminio de la celda electrolítica (Figura 17-C) del mineral, empleando un saco hecho con un pre-filtro Millipore. Con respecto al procedimiento, éste es muy similar al descrito anteriormente, difiriendo solamente en el uso de una celda sin dividir.

2.3. Metodologías para determinar las reacciones que ocurren en la partícula mineral de calcopirita

Se dividió el trabajo experimental en dos etapas: (2.3.1.) la lixiviación reductiva electro-asistida: de un concentrado de calcopirita y de fases puras de calcopirita y calcocita, usando diferentes materiales catódicos tales como; aluminio, cobre y carbón vítreo reticulado (RVC) y (2.3.2.) el uso de las técnicas de los electrodos de pasta de carbón y la difracción de Rayos-X para caracterizar el concentrado de calcopirita, usado en todos los experimentos de lixiviación, así como los residuos obtenidos a partir de la lixiviación reductiva electro-asistida.

2.3.1. Metodología para lixiviación reductiva electro-asistida de un concentrado de calcopirita y calcopirita ó calcocita pura empleando diferentes materiales catódicos

Se realizaron todos los experimentos en una celda electrolítica con los compartimientos anódico y catódico separados por una membrana aniónica (reinforced Ionac MA-7500), similar al mostrado en la Figura 17-A.

De manera general el procedimiento consistió en cargar 2.5 g de un concentrado

de calcopirita, 1.488 g de calcopirita (pura) ó 0.645 g de calcocita (pura) en el compartimiento catódico de la celda dividida (Figura 17-A), junto con 250 mL de una solución acuosa de 1M H₂SO₄ a 25°C. Se vertieron 250 mL del mismo electrolito en el compartimiento anódico del reactor. Posteriormente se agitaron el compartimiento catódico y el anódico a una velocidad de 600 rpm y 400 rpm respectivamente. Una vez suspendido el mineral, se realizaron experimentos en régimen galvanostático; suministrando una corriente de 0.7A. Durante la electrólisis se retiraron varias muestras del licor de lixiviación para ser analizadas por hierro total en el espectrofotómetro de absorción atómica (Varian, SpectraAA220fs) y por ión ferroso en el espectrómetro de absorción UV/Vis (Perkin Elmer). En el transcurso del mismo experimento se retiraron muestras del residuo sólido a 1, 3 y 5 hr para posteriormente ser caracterizadas con las técnicas de los electrodos de pasta de carbón y por difracción de rayos-X (descritos a continuación). Una vez concluida la reacción se filtró y enjuagó el residuo mineral con agua desionizada y se dejó secar.

2.3.2. Metodología para la Caracterización de los residuos sólidos mediante la técnica electroquímica de los electrodos de pasta de carbón y por la difracción de rayos-X

La técnica de los electrodos de pasta de carbón se empleó para caracterizar las fases de cobre producidas en el proceso de reducción electro-asistido. Se construyeron electrodos de pasta de carbón (CPE), usando muestras de la reducción electro-asistida a 1, 3 y 5 hr. El procedimiento para preparar la pasta de carbón así como para llevar a cabo su caracterización electroquímica es igual al descrito anteriormente en la sección 2.1.1.

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización, por difracción de rayos-X, de dos tipos de residuos: húmedos, es decir retirados inmediatamente del reactor, y secos; los cuales se obtuvieron de la lixiviación reductiva del concentrado de calcopirita, calcopirita (pura) y calcocita (pura). Los datos de la difracción de rayos-X se produjeron usando radiación del tipo Cu K_α con un difractor de rayos-X Siemens Diffraktometer Kristalloflex acoplado a una computadora. Con la finalidad de observar la interacción de los productos de la reducción con el aire, se realizó la difracción de algunos residuos húmedos con y sin aislamiento de la muestra con papel parafilm®.

En resumen, en la Figura 18 se muestra un esquema que representa las etapas experimentales empleadas en esta investigación para determinar el mecanismo de reacción de la lixiviación reductiva electro-asistida de la calcopirita.

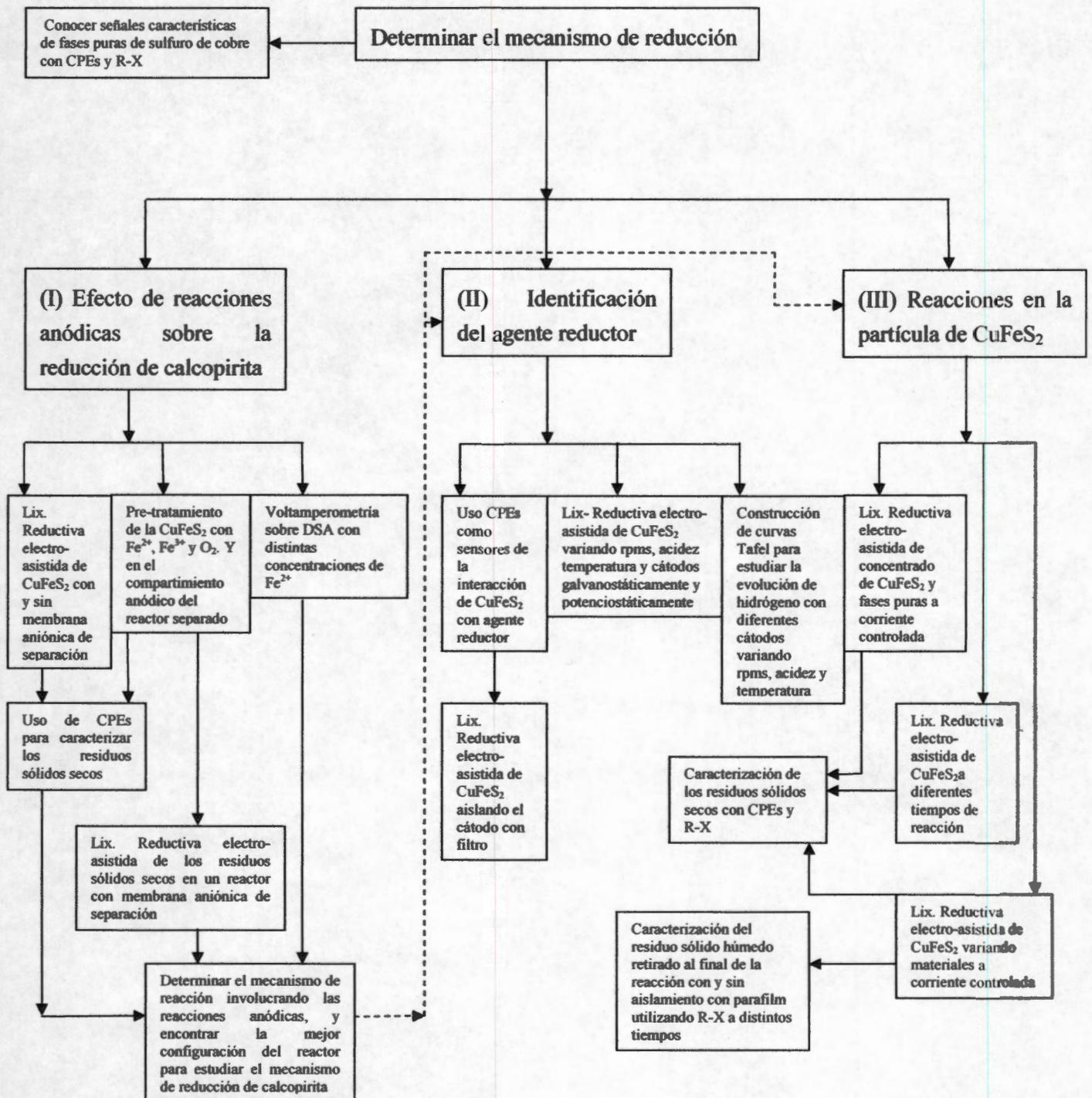


Figura 18. Esquema de las etapas experimentales para determinar el mecanismo de reacción de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

“La búsqueda de la verdad absoluta es como entender la genialidad de Dios así como desaparecer la ignorancia del hombre”

Juan Carlos Fuentes Aceituno

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de entender la naturaleza del mecanismo de reducción de la calcopirita en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida, en este capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos en esta investigación. Primeramente en la sección (3.1.), se muestran los resultados correspondientes al efecto de las reacciones anódicas sobre la velocidad y los productos de reacción en la reducción electro-asistida de calcopirita. Posteriormente en la (3.2.), se presentan los resultados obtenidos para identificar y entender la naturaleza del principal agente reductor (electrones ó hidrógeno monoatómico) en este proceso de lixiviación reductiva. Finalmente en la (3.3.), se muestran los resultados relacionados con la determinación de las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral de calcopirita.

3.1. Efecto de las reacciones anódicas sobre la velocidad y los productos de reacción en la reducción electro-asistida de calcopirita

El propósito de la presente investigación es determinar el mecanismo de reducción de la calcopirita en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida. Con base en los inicios de esta investigación, mostrados en la sección 1.3.1. de los antecedentes, se realizaron varios experimentos para entender el mecanismo de reducción de calcopirita, empleando un reactor electrolítico, sin la separación de los compartimientos catódico y anódico por una membrana aniónica. Se escogió dicha configuración con la intención de aprovechar el ánodo del reactor para oxidar el ácido sulfhídrico, producto de la reducción de calcopirita. De esta manera se podría abatir un problema de contaminación con este gas tóxico. Sin embargo, desde el punto de vista del mecanismo de reducción de calcopirita, no se consideró que las reacciones anódicas podrían tener algún efecto sobre la velocidad y los productos sólidos de reacción en la reducción electro-asistida de calcopirita.

Por ello, en esta sección, primero se analizan los productos sólidos generados, a diferentes potenciales aplicados en un cátodo de aluminio, en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, empleando un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica de separación. Para este fin, se construyeron electrodos de pasta de carbón con la especie electroactiva (concentrado de calcopirita), antes y después de su lixiviación. Los voltamperogramas de los electrodos de pasta de carbón se comparan con los de las fases minerales puras.

3.1.1. Caracterización electroquímica de los minerales de calcopirita y calcocita puros y del concentrado de calcopirita

Para poder determinar los productos sólidos formados al llevarse a cabo la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita en un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica de separación, es importante identificar las señales electroquímicas características de los electrodos de pasta de carbón con calcopirita pura (CP-Cp), con calcocita pura (CP-Ch) y con el concentrado de calcopirita (CP-CC), como estándares de comparación.

En primer lugar, se obtuvieron dos voltamperogramas cíclicos (uno en dirección positiva y otro en dirección negativa) para el electrodo de pasta de carbón sin mineral (CPE), barriendo el potencial en dirección positiva partiendo del potencial de circuito abierto OCP, hasta 900 mV y finalizando el ciclo en el OCP (Figura 19, curva a). De igual forma se hizo en dirección negativa a partir del OCP hasta -1300 mV y cerrando el ciclo en el OCP (Figura 19, curva b). En esta figura se observa solamente la oxidación y reducción del medio acuoso electrolítico; no se observó electro-actividad desde -1300 hasta 800 mV vs SSE. Lo anterior permite atribuir las señales de corriente que ocurran en este intervalo de potencial para los electrodos de pasta de carbón con minerales (CP-Cp, CP-Ch y CP-CC), a las reacciones de reducción y oxidación características de los minerales.

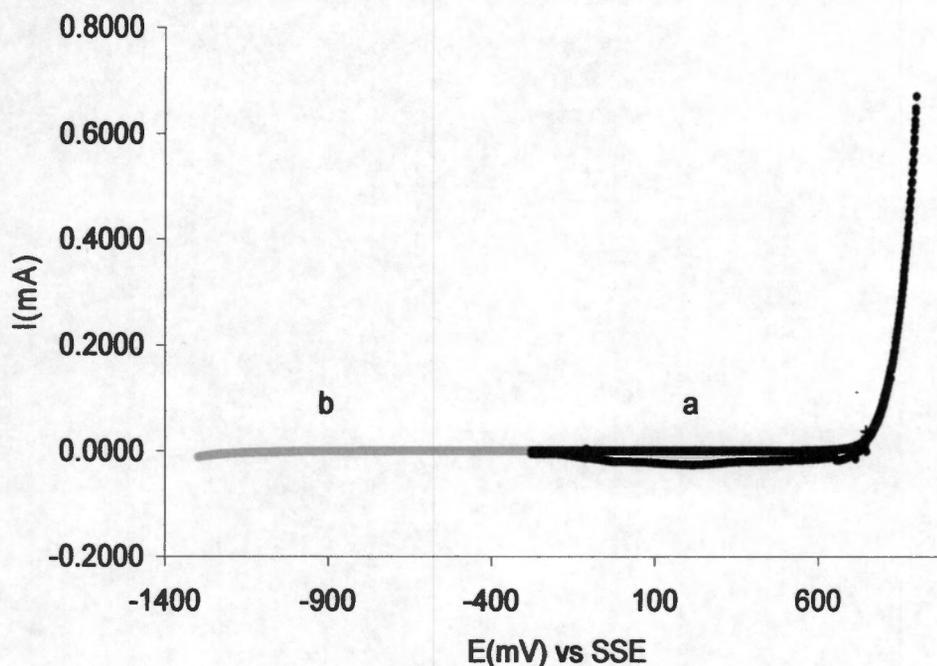


Figura 19. Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón (sin mineral) en 1.7M H_2SO_4 a $25^\circ C$, barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-278 mV vs SSE) hacia dirección a) positiva y b) negativa.

Una vez establecido el intervalo de estudio, se realizaron voltamperogramas cíclicos, en dirección negativa y positiva, para los electrodos de pasta de carbón, conteniendo calcopirita (CP-Cp) y calcocita (CP-Ch) puras (Figuras 20 y 21, respectivamente).

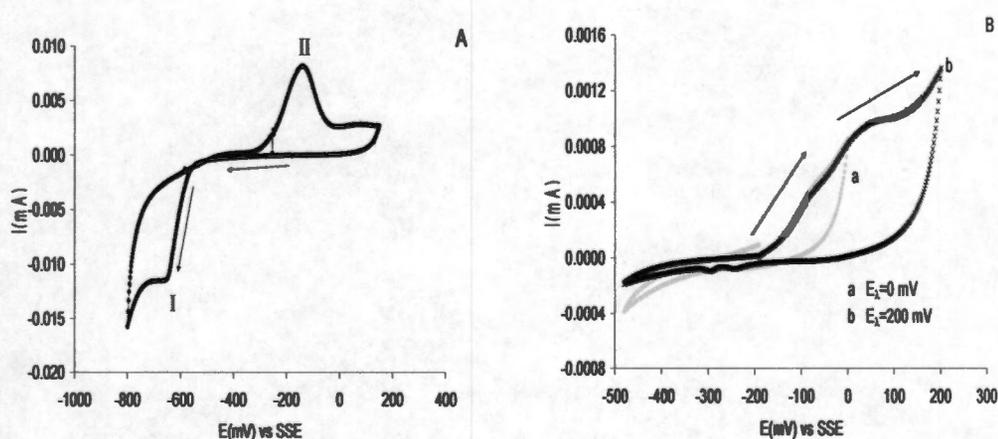


Figura 20. Voltamperograma cíclico para una pasta de carbón conteniendo 20% en peso de calcopirita pura en 1.7M H_2SO_4 a $25^\circ C$, barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-190 mV vs SSE) hacia dirección A) negativa y B) positiva.

Para el electrodo de pasta de carbón con calcopirita pura (CP-Cp), el voltamperograma cíclico en dirección negativa (Figura 20A) mostró la reducción de la calcopirita a calcocita (Figura 20A, pico I). Cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección positiva, aparece la oxidación de calcocita (Figura 20A, pico II). Cabe mencionar que este comportamiento también fue observado por Arce y González (2002)^[24] y por Nava et. al (2008)^[25]. Por otro lado, cuando se inicia el barrido de potencial en dirección positiva, la pasivación de la calcopirita ocurre, evidenciada por los bajos valores de corriente (Figura 20B). Arce y González (2002)^[24] y Nava y González (2006)^[26] atribuyen este comportamiento a la formación de polisulfuros no-estequiométricos. Además, se puede observar en la misma Figura 20B que la pasivación de la calcopirita se incrementa conforme el potencial aplicado es más positivo, constatado por la diferencia en las corrientes de reducción en un potencial de -450 mV vs SSE para las curvas a y b, cuando el barrido de potencial se invirtió a dos potenciales diferentes (E_{λ} en 0 y en 200 mV vs SSE para las curvas a y b, respectivamente).

Por otro lado, en la Figura 21A se muestra el voltamograma cíclico, iniciado en dirección negativa, para el electrodo de pasta de carbón con calcocita pura (CP-Ch). En esta figura, se puede observar un pico de reducción en -1140 mV vs SSE (Figura 21A, pico I), que corresponde a la reducción de calcocita a cobre metálico. Posteriormente, cuando el barrido de potencial se invierte, se pueden apreciar varios picos de re-oxidación (Figura 21A, picos II, III, IV y V), que están relacionados con fases de cobre (Elsherief 2002; Gerlach y Kuzeci, 1983)^[27, 28]. De manera más específica, los picos II y III están asociados con la oxidación del cobre metálico producido en el pico I (Elsherief 2002)^[27]. De manera particular, el pico II corresponde a la producción de calcocita (Nava y González (2006))^[26] tal y como se describe en la siguiente ecuación:



Por otro lado, el pico III corresponde a la oxidación de cobre metálico a cobre iónico (Cu^{2+}) (ver ecuación 23), lo cual coincide con la interpretación de Gerlach y Kuzeci (1983)^[28].



Posteriormente a potenciales más positivos aparecen los picos IV y V que corresponden a la oxidación de fases de sulfuro de cobre. De acuerdo con Gerlach y Kuzeci (1983)^[28] y Nava y González (2006)^[26] estos picos están asociados a la oxidación de calcocita (Cu_2S) y djurleita ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$) a covelita (CuS) y cobre iónico (Cu^{2+}).

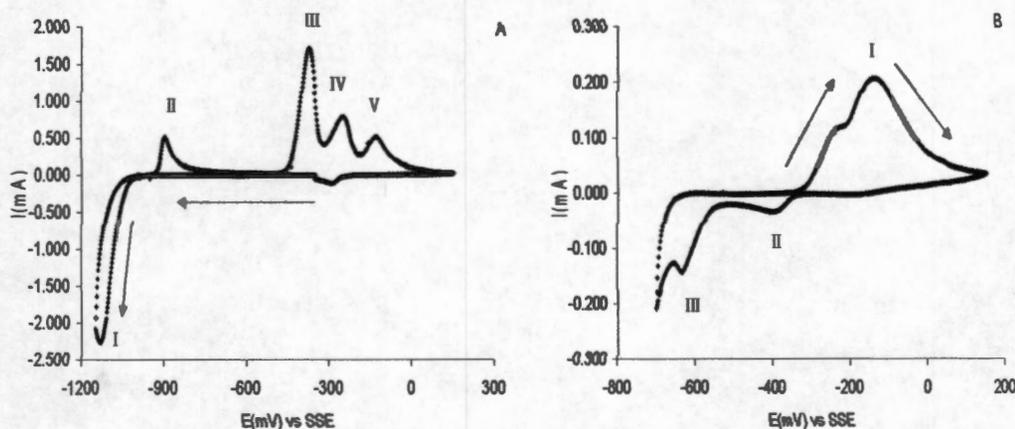


Figura 21. Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón conteniendo 20% en peso de calcocita pura en 1.7 M H_2SO_4 a 25°C , barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-355 mV vs SSE) hacia dirección a) negativa y b) positiva.

Por otro lado, cuando el barrido de potencial se inicia en dirección positiva (Figura 21B), se aprecia un pico de oxidación en -137 mV vs SSE (Figura 21B, pico I). De acuerdo con Gerlach y Kuzeci (1983)^[28] y Elsherief (1995)^[29], este pico I está asociado con la oxidación de calcocita a covelita y cobre iónico tal y como se describe en la siguiente ecuación:



Es importante notar que el pico de oxidación de la calcocita (Figura 21B, pico I) aparece en el mismo potencial que el pico II de la Figura 20A, comprobando una vez más que la reducción de calcopirita a un potencial de -650 mV vs SSE produce calcocita.

Posteriormente, cuando el barrido de potencial en la Figura 21B es invertido hacia dirección negativa, se puede observar que aparecen dos picos de reducción en -401 y -637 mV (picos II y III, respectivamente). De acuerdo con Arce y González (2002)^[24], así como con Gerlach y Kuzeci (1983)^[28], estos picos están relacionados con la reducción de los productos formados en el pico I de la Figura 21B.

Finalmente, en las Figuras 22A y 22B se muestran los voltamogramas cíclicos barriendo el potencial en dirección negativa y positiva para una pasta de carbón conteniendo un concentrado de calcopirita fresco (sin lixiviar). Estos revelaron un comportamiento similar al observado con la calcopirita pura (Figuras 20A y 20B), es decir, cuando se barre el potencial en la dirección negativa, se reduce la calcopirita a calcocita en aproximadamente -650 mV vs SSE (Figura 22A, pico I) y cuando se invierte el barrido de potencial hacia dirección positiva, aparece un pico II (Figura 22A), el cual está relacionado con la oxidación de calcocita, tal y como se observó en la (Figura 20A, pico II) y (Figura 21B, pico I). Por otro lado, el pico de reducción adicional que aparece a un potencial más negativo (figura 22A), probablemente se relaciona con otro sulfuro presente en el concentrado. Si se inicia el barrido de potencial en dirección positiva, se puede apreciar la pasivación de la calcopirita (Figura 22B, pico I), tal y como se observó con la calcopirita pura.

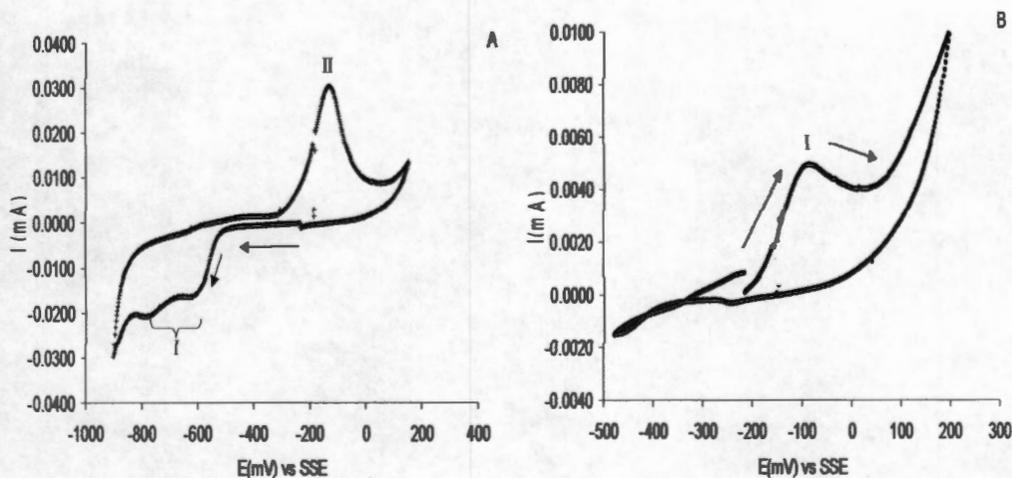


Figura 22. Voltamperograma cíclico para un electrodo de pasta de carbon conteniendo 20% en peso del concentrado de calcopirita (CP-CC) en 1.7 M H_2SO_4 a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-221 mV vs SSE) hacia dirección a) negativa y b) positiva.

De igual forma, en la Figura 23A se muestra el voltamperograma cíclico en dirección positiva para el electrodo de pasta de carbón con el concentrado de calcopirita (CP-CC). A diferencia de la Figura 22, el barrido de potencial se invirtió hasta 800 mV vs SSE. En la Figura 23A se puede observar que se pasiva la calcopirita debido a una capa de polisulfuros no-estequiométricos, la cual es estable en un intervalo de potencial aproximadamente de -200 a 450 mV vs SSE. A potenciales más positivos, se puede observar claramente un pico de oxidación en 500 mV vs SSE que corresponde a la oxidación ó ruptura de la capa pasiva (Figura 23A, pico I). Este fenómeno de pasivación y ruptura concuerda nuevamente con lo visto por Arce y González (2002)^[24] y Nava y González (2006)^[26]. Por otro lado, la Figura 23B es una ampliación, del voltamograma cíclico mostrado en la figura 23A, en un intervalo de potencial entre -485 y 150 mV; de ésta se puede observar un pico II que corresponde al comportamiento característico de pasivación de la calcopirita visto en la Figura 22B. Sin embargo, en un intervalo de potencial comprendido entre -500 y 0 mV vs SSE, se observan dos picos de reducción que no aparecieron en la Figura 22B; esto se debe a que en la Figura 23B se extendió más el dominio de potencial hasta 800 mV vs SSE. Por lo tanto, estos picos se deben a la reducción de especies de cobre y hierro producidas en la ruptura de la capa pasiva entre 200 y 800 mV (Figura 23A, pico I).

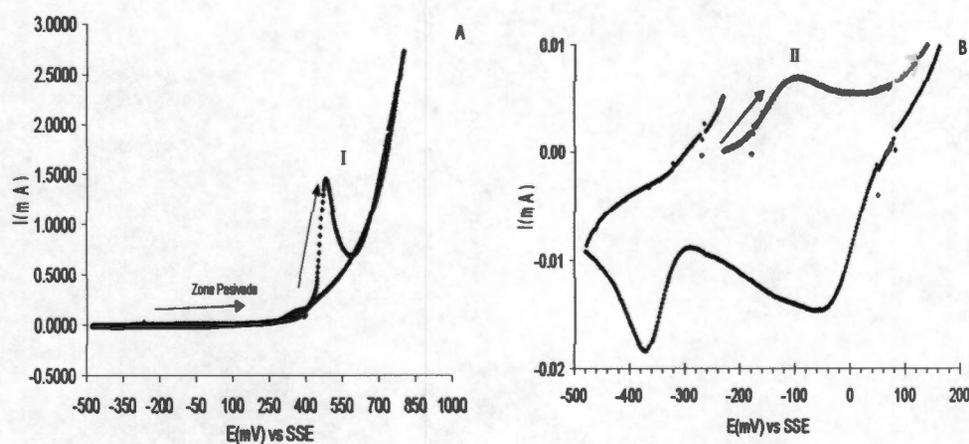


Figura 23. (A) Voltamograma cíclico para un electrodo de pasta de carbón conteniendo 20% en peso del concentrado de calcopirita (CP-CC) en 1.7 M H_2SO_4 a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-230 mV vs SSE) hacia dirección positiva. (B) Ampliación del voltamograma cíclico en un intervalo entre -485 y 150 mV.

3.1.2. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en un reactor electrolítico sin separación de compartimientos catódico y anódico

Una vez conocidas las señales características de oxidación y reducción para los minerales de calcopirita y calcocita puros, así como para el concentrado de calcopirita, se usaron éstas como una referencia para comparar las señales de oxidación, que se obtuvieron con las pastas de carbón de los residuos generados en el proceso de reducción electro-asistida de calcopirita. Se llevaron a cabo reducciones electro-asistidas del concentrado de calcopirita, imponiendo tres potenciales distintos sobre el cátodo de aluminio (-1, -1.05 ó -1.15 V vs SSE), y se caracterizaron electroquímicamente los productos sólidos mediante la técnica de los electrodos de pasta de carbón. En la Figura 24 se muestran las curvas de extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, las cuales reflejan la velocidad con la que se está reduciendo la calcopirita. En esta figura se puede observar que la reducción de calcopirita a un potencial de -1.15 V alcanzó una conversión aproximada del 100% y fue más rápida que el de -1.05 V, en donde a los 180 minutos la conversión fue del 60%; por otro lado, para el caso de -1V, resultó ser la reducción de calcopirita más lenta. Hasta el momento, este efecto no está bien entendido; sin embargo, este fenómeno posiblemente está relacionado con la concentración de hidrógeno monoatómico, el probable agente reductor. Al aplicar potenciales más negativos en el aluminio, se generaría un incremento en la producción de dicho hidrógeno monoatómico el cual reduce a la calcopirita (ecuaciones 11 y 14)^[9]. Cabe señalar que la respuesta en corriente para los experimentos (-1.15, -1.05 y -1V vs SSE) se mantuvo constante en 0.3, 0.12 y 0.03A respectivamente.

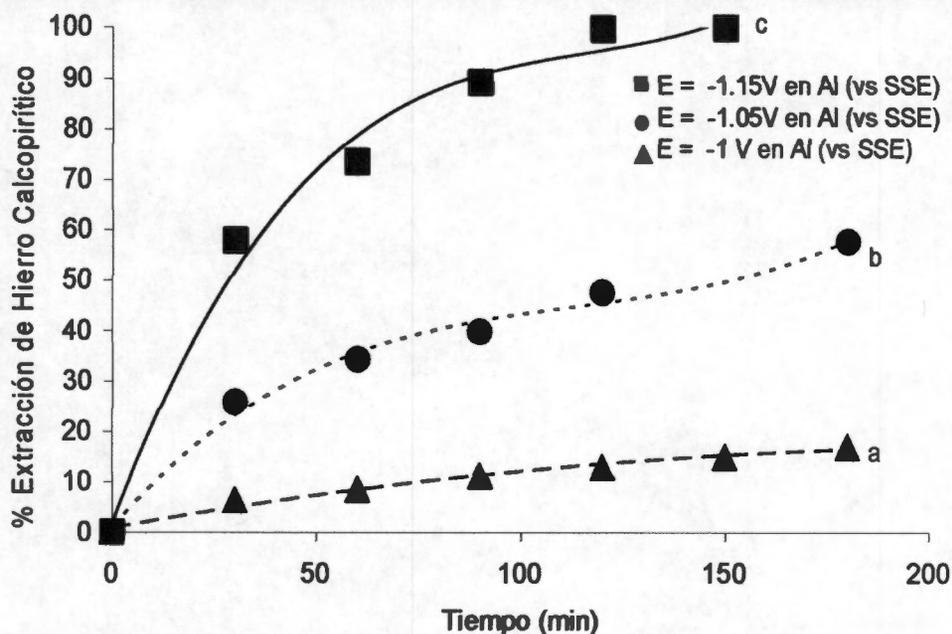


Figura 24. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica sin membrana de separación, para tres potenciales impuestos sobre el cátodo de aluminio, utilizando como ánodo DSA. Condiciones del experimento: 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL de 1 M H₂SO₄ a 25°C, agitando a 400 rpm.

Una vez realizadas las lixiviaciones mostradas en las curvas a, b y c de la Figura 24, se caracterizó electroquímicamente sus residuos sólidos mediante voltametrías cíclicas empleando la técnica de los electrodos de pasta de carbón. En la Figura 25 se muestran las señales de oxidación de dichos residuos. Se nota que los picos I-a, I-b, I-c y II-b corresponden a las señales características de oxidación de la calcocita, tal y como se observó para el voltamperograma de calcocita puro (Figura 21B, pico I). Por otro lado, en la curva c se observa un pico III-c que corresponde a un poco de cobre de metálico que se formó, tal y como se mostró en el voltamperograma de calcocita pura (Figura 21A, pico III) Por tanto, se puede decir que el producto principal en las reducciones electro-asistidas mostradas en la Figura 24 es calcocita. También es evidente que la señal de oxidación de calcocita que presenta la mayor magnitud en corriente corresponde al residuo de la curva (c) en la Figura 25. Este comportamiento era esperado debido a que la más alta conversión (100%) de calcopirita a calcocita se obtuvo en este experimento (curva c, de la Figura 24).

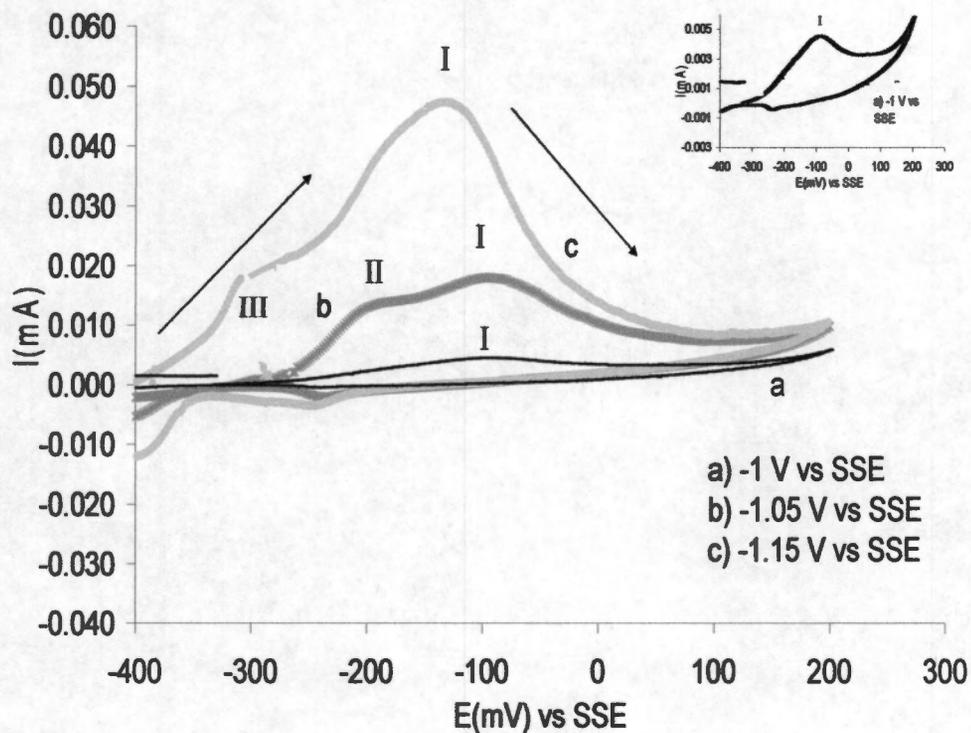


Figura 25. Voltamogramas cíclicos para los electrodos de pasta de carbón con los residuos obtenidos de las reducciones electro-asistidas mostradas en la Figura 24 (a, b y c) . Se empleó como electrolito una solución 1.7 M H_2SO_4 a $25^\circ C$, El potencial se barrió a 20 mVs^{-1} a partir del OCP para a, b y c (-320, -350 y -398 mV vs SSE) hacia dirección positiva.

3.1.3. Lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en un reactor electrolítico con los compartimientos anódico y catódico separados

Hasta el momento las reducciones electro-asistidas de calcopirita, realizadas a distintos potenciales controlados sobre un cátodo de aluminio empleando una celda sin dividir, revelaron que el producto principal es la calcocita. En esta sección se mostrará el comportamiento de la reducción electro-asistida empleando una celda electrolítica con los compartimientos anódico y catódico divididos por una membrana aniónica, colocando el concentrado de calcopirita en el compartimiento catódico. En la Figura 26 se muestran las curvas de extracción de hierro calcopirítico, a un potencial controlado de -1.15 V vs SSE sobre el aluminio, para los casos con y sin membrana de separación. Se puede observar que la extracción de hierro calcopirítico es la misma en los primeros 30 minutos; posterior a este tiempo, la velocidad de reducción de la calcopirita es ligeramente mayor para el experimento con membrana. Sin embargo, ambos experimentos alcanzaron una conversión del 100% en 120 minutos.

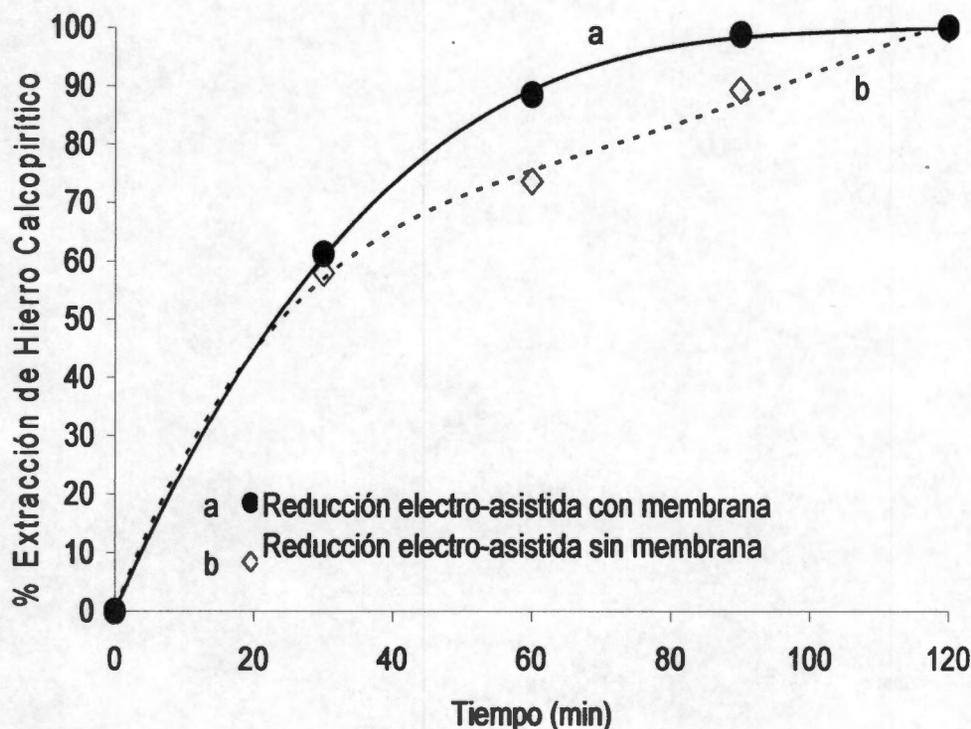


Figura 26. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con ó sin membrana aniónica entre los compartimentos anódico y catódico. Las condiciones de ambos experimentos son: 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL de 1M H₂SO₄ a 25°C, imponiendo un potencial de -1.15 V vs SSE sobre el cátodo de aluminio y agitando a una velocidad de 400 rpm.

El comportamiento mostrado en la Figura 26, sugiere que la reducción electro-asistida de calcopirita llevada a cabo sin membrana aniónica tiene una velocidad de reducción más lenta que el de con membrana después de los 30 minutos. Este efecto podría estar asociado a dos posibilidades con el ión ferroso (producto de la lixiviación de calcopirita) el cual se oxida a ión férrico en el ánodo: la primera podría ser que está consumiendo hidrógeno monoatómico (posible agente reductor) tal como se mostró en la ecuación 17, lo que provoca que exista una menor disponibilidad del agente reductor. Y la segunda posibilidad podría estar relacionada con la pasivación de la calcopirita mediante el ión férrico. Así pues en las secciones posteriores se determinará cuál de las dos posibilidades es la que ocurre. Por otro lado, al caracterizar sus productos sólidos mediante la técnica de los electrodos de pasta de carbón, se encontró que las señales de oxidación son distintas, indicando que los productos formados son diferentes. Se puede observar lo anterior claramente en los voltamperogramas cíclicos de dichos productos

mostrados en la Figura 27 (curvas (a) y (b) para el caso con y sin membrana, respectivamente). Se nota que al barrer el potencial en sentido positivo, los picos I de las curvas a y b no aparecen en el mismo potencial: por un lado, el pico I de la curva (b) aparece a un potencial de -137 mV vs SSE, y corresponde a la oxidación de calcocita. En tanto que el pico I de la curva a (Figura 27) muestra un máximo en un potencial de -313 mV vs SSE. De acuerdo con la Figura 21A, el pico III podría asociarse con la disolución del cobre metálico. Por tanto, el residuo del experimento de lixiviación con la membrana aniónica podría contener mayoritariamente cobre metálico.

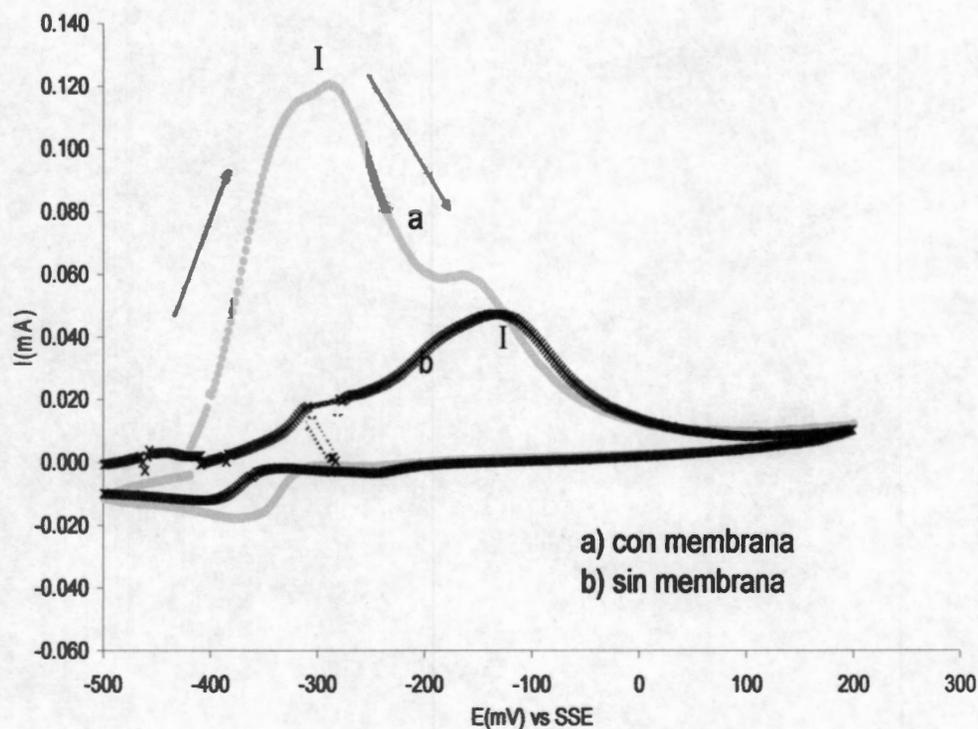


Figura 27. Voltamogramas cíclicos para los electrodos de pasta de carbón conteniendo los residuos de la Figura 26 (a y b) en 1.7M H_2SO_4 a 25°C, barriendo el potencial a 20 mVs^{-1} a partir del OCP de a y b (-417 y -398 mV vs SSE) en dirección positiva.

Hasta el momento se ha visto que al realizar la lixiviación reductiva electroasistida de calcopirita con y sin membrana, genera como productos mayoritarios al cobre metálico (posiblemente) y a la calcocita respectivamente. Estas diferencias en los productos de reacción sugieren que de alguna manera el ánodo del reactor participa, modificando el mecanismo de reducción de calcopirita. Este aspecto se analizará en la siguiente sección.

3.1.4. El papel del ión ferroso en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita

Tal y como ya se había mencionado en trabajos anteriores a esta investigación (sección 1.3.1. antecedentes)^[9], el ión ferroso es nocivo para la lixiviación reductiva de calcopirita, cuando se emplea una celda electrolítica sin membrana de separación a corriente controlada de 0.7A. Lo anterior podría estar asociado con las diferencias en los productos de reacción mostrados en la sección anterior con experimentos a potencial controlado de -1.15V vs SSE, en donde se observó que con una membrana aniónica el producto principal es el cobre metálico, por otro lado cuando se emplea un reactor sin membrana aniónica el producto principal es la calcocita. Si bien es cierto que en los trabajos anteriores se realizaron experimentos galvanostáticos a 0.7A, y en la sección anterior se hicieron experimentos potencioestáticos a -1.15V vs SSE, es importante mencionar que ambos experimentos son muy similares, por tanto el hecho de realizar los siguientes experimentos de lixiviación a 0.7A no tendría ningún problema para explicar el papel nocivo del ión ferroso, más aún se asemejaría a las condiciones que se tendrían en la industria, ya que es bien sabido que en esta escala la manera más económica de controlar un proceso es galvanostáticamente. En la Figura 28 se muestra el efecto de la adición de ión ferroso sobre la velocidad de reducción de calcopirita, sin separación de compartimientos. Se observa que cuando no existe una concentración de ión ferroso al inicio (curva a, Figura 28), se alcanza un 100% de extracción del hierro calcopirítico en 150 minutos; por otro lado, en presencia de 0.1 M Fe²⁺ la extracción de hierro es mucho más lenta. Más aún, si se prolonga el experimento hasta 300 minutos, se extrae solamente el 69% del hierro calcopirítico.

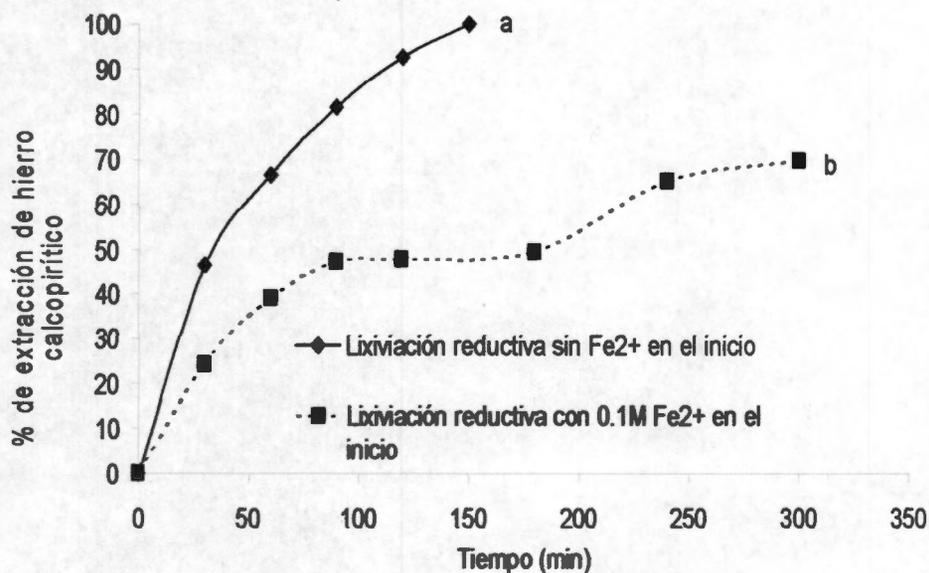


Figura 28. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica sin membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL 1M H₂SO₄ (con y sin ión ferroso) a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A.

Es importante conocer el papel del ión ferroso en el mecanismo del proceso reductivo electroasistido de calcopirita para posteriormente proponer soluciones a esta problemática. Existen dos posibilidades en las que el ión ferroso pudiera estar participando en el mecanismo de reacción: la primera es que el ión ferroso esté asociado a reacciones que ocurren en el cátodo de aluminio, la segunda es que el ión ferroso esté participando en reacciones anódicas que posteriormente pudieran afectar a la reducción de la calcopirita y finalmente, que ambas posibilidades estén ocurriendo en la celda electrolítica sin separación.

Para esclarecer la influencia del ión ferroso, se llevó a cabo la lixiviación reductiva de calcopirita en una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con y sin adición de ión ferroso tanto en el compartimiento catódico como en el anódico. En la Figura 29-A, se puede observar la rapidez de extracción de hierro calcopirítico cuando no hay ión ferroso en el compartimiento catódico desde el principio de la reducción. Se puede apreciar que la velocidad de reducción de calcopirita cuando hay ión ferroso desde el inicio (curva b, Figura 29-A) es ligeramente menor que cuando no hay adición ión ferroso (curva a, Figura 29-A). Posiblemente esta ligera diferencia se deba a que la presencia de altas concentraciones ión ferroso está catalizando la

recombinación química del hidrógeno monoatómico (ecuación 12); es decir, existe menos agente reductor, tal y como se mencionó en las curvas de polarización con ión ferroso del trabajo anterior (sección 1.3.1 de los antecedentes)^[9]. Al caracterizar electroquímicamente los residuos sólidos (Figura 29-B), se puede observar que al ir barriendo el potencial en dirección positiva aparece una señal de oxidación entre -0.35 y -0.3 V vs SSE (ver picos I-a y I-b de la Figura 29-B), que como se mencionó en la sección 3.1.1., ambos corresponden a la disolución de cobre metálico. También, se puede observar que la magnitud en corriente del pico I-b es menor que la del pico I-a, indicando que se tiene menos cantidad de cobre formado en el pico I-b. Posteriormente, al continuar el barrido de potencial a potenciales más positivos, aparece un pequeño pico en -0.15 V vs SSE (pico II-b) que corresponde a la oxidación de un poco de calcocita que hay en este residuo. Cabe señalar que este pico no aparece ó se encuentra enmascarado en el otro residuo (curva a).

Estas diferencias en la caracterización de ambos residuos, muestran que el ión ferroso, en el compartimiento catódico, modifica la cantidad y el tipo de productos obtenidos en la lixiviación reductiva de calcopirita.

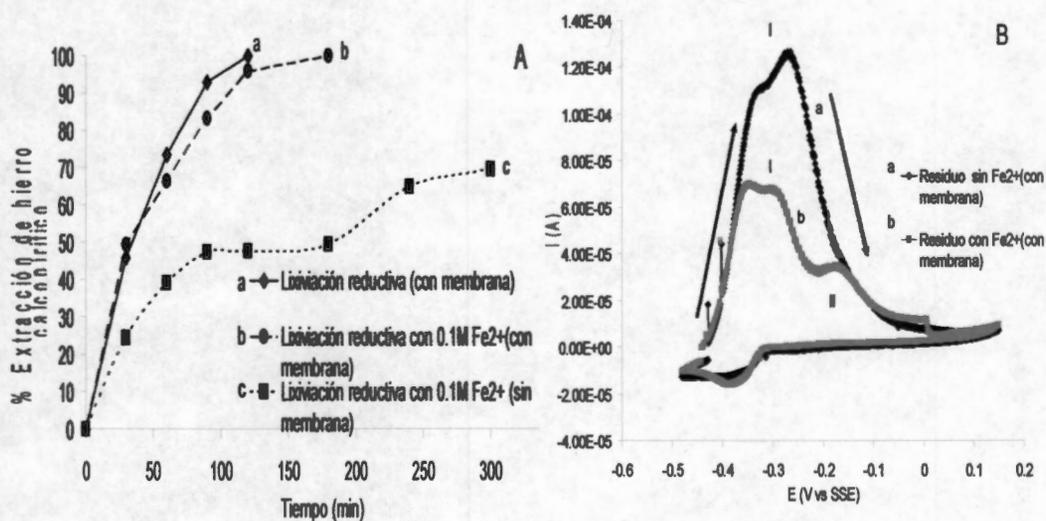


Figura 29. (A) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con y sin membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g del concentrado de calcopirita en 250 mL 1M H₂SO₄ (con y sin ión ferroso) a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A, (B) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con los residuos de A en 1.7M H₂SO₄ a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs⁻¹ a partir del OCP.

Hasta el momento se ha visto en el trabajo anterior (sección 1.3.1. de los antecedentes) que el ión ferroso favorece a la recombinación del hidrógeno monoatómico (posible agente reductor), sin embargo la velocidad de reducción de la calcopirita no disminuye tan cuantitativamente como en el caso de la celda sin membrana de separación (curva c, Figura 29-A). Entonces, se debe considerar que el origen de la diferencia en velocidades con y sin membrana tiene relación con los procesos que se llevan a cabo en el ánodo. Para ayudar a aclarar lo anterior, se realizó un pre-tratamiento anódico de 5 horas, poniendo el mineral concentrado de calcopirita en el compartimiento anódico de la celda electrolítica a 0.7 A, en presencia de ión ferroso; cabe señalar que en la concentración de hierro no se detectó alguna modificación durante todo el experimento. En la Figura 30-A se muestra el voltamperograma cíclico, en dirección positiva, para un electrodo de pasta de carbón conteniendo el concentrado de calcopirita (curva a) y el residuo del pre-tratamiento anódico (curva b). De esta figura se puede observar que, al barrer el potencial en dirección positiva, para el caso del concentrado de calcopirita, se aprecia un pico de oxidación en -0.09 V vs SSE (pico I-a, Figura 30-A) que, como ya se mencionó anteriormente, corresponde a la formación de polisulfuros no-estequiométricos que provocan la pasivación de la calcopirita (Arce y González 2002)^[24]; Nava y González 2006)^[26]. Por otro lado, para el caso del residuo pre-tratado anódicamente, no se aprecia ningún pico de oxidación (curva b, Figura 30-A). De hecho, se ve una zona sin corriente, que es característica de una superficie que se encuentra pasivada (Arce y González 2002)^[24]; Nava y González 2006)^[26]. Es importante destacar que, en este caso, no se ve el pico de oxidación de la calcopirita, porque ésta se oxidó a polisulfuros no-estequiométricos ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$).

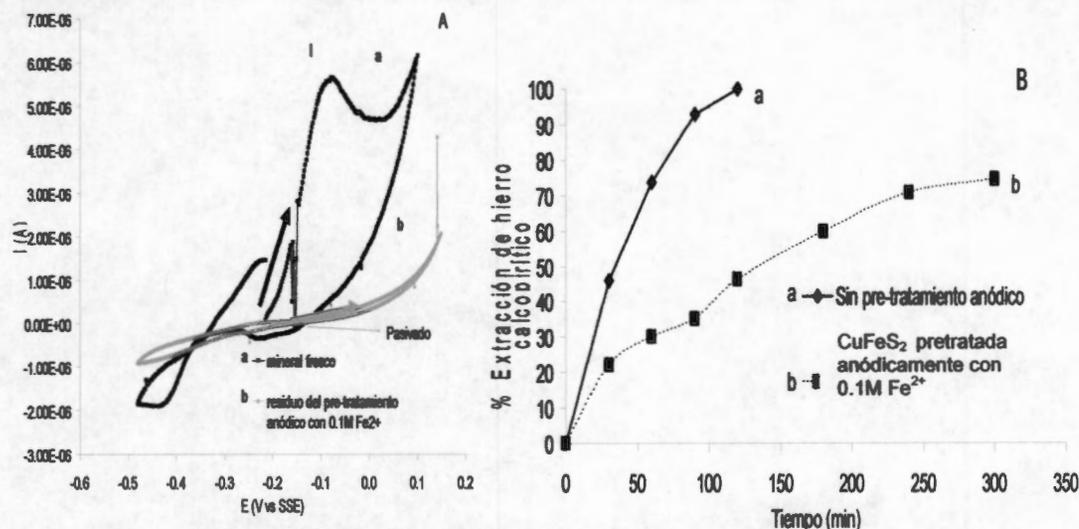


Figura 30. (A) Voltamperograma cíclico de la pasta de carbon con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento anódico con $0.1M Fe^{2+}$, en $1.7M H_2SO_4$ a $25^\circ C$ hacia dirección positiva a $20 mVs^{-1}$ a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado anódicamente. Se usaron 250 mL $1M H_2SO_4$ a $25^\circ C$, 400rpm y corriente constante de 0.7 A.

Al llevar a cabo la lixiviación reductiva del residuo, pre-tratado anódicamente (Figura 30-B), se encontró que la velocidad de extracción de hierro calcopirítico es más lenta (curva b, Figura 30-B) que la del concentrado sin pre-tratar (curva a, Figura 30-B). Más aún, se puede observar que para el caso del residuo pre-tratado (curva b) se alcanzó un 72% de conversión en un tiempo de 300 minutos; este resultado es muy similar al obtenido con la celda sin separación (curva b, Figura 28). Por lo tanto, queda claro que el fenómeno responsable de disminuir considerablemente la velocidad de reducción de la calcopirita, en una celda sin separación, es la pasivación de la calcopirita, la cual está asociada con el ión ferroso y con el ánodo del reactor electrolítico.

Ahora es importante aclarar si se pasiva la calcopirita al tocar el ánodo de DSA (oxidación electrolítica directa), ó por alguna especie oxidante como el ión férrico (oxidación asistida). Cabe señalar que el ión férrico podría ser formado por la oxidación del ión ferroso en el DSA ó por la oxidación del ión ferroso con el oxígeno producido en la superficie del DSA. Por otra parte, el concentrado de calcopirita al entrar en contacto con la solución ácida pudiera liberar un poco de ión ferroso. Por ello, el concentrado de calcopirita se puso en contacto solamente con la solución ácida y se cuantificó el hierro que se liberó. En la Figura 31 se observa que la solución ácida lixivía alrededor del 5% del hierro calcopirítico. Este efecto se puede deber

probablemente al fenómeno de pasivación de la calcopirita en soluciones ácidas, produciéndose el polisulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) y liberándose hierro.

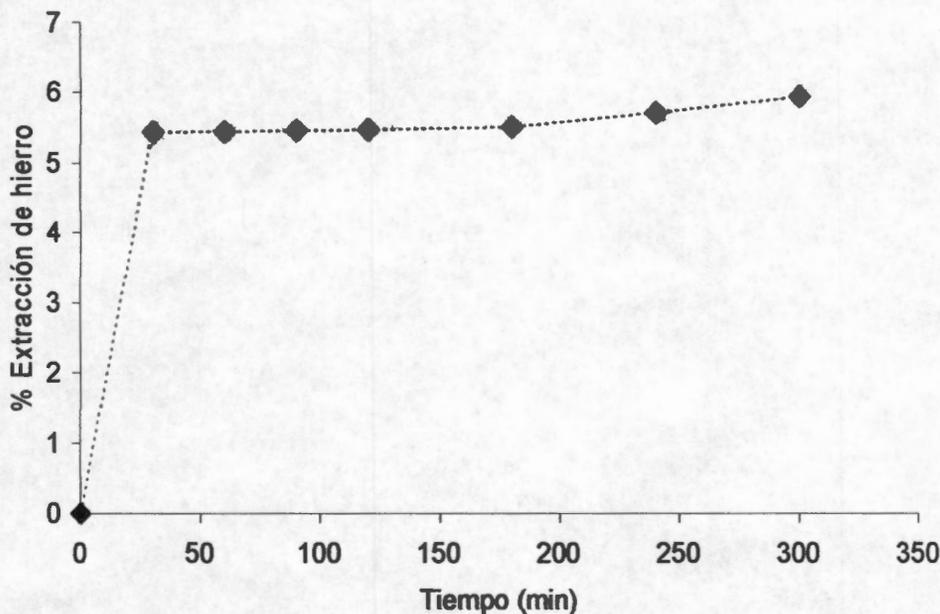


Figura 31. Extracción de hierro durante una lixiviación ácida de calcopirita. Se usaron 2.5 g del concentrado de calopirita y se agitó continuamente en 250 mL de una solución 1M H_2SO_4 a 25°C.

Al llevar a cabo la caracterización electroquímica del sólido remanente del tratamiento con ácido sulfúrico, se puede observar en la Figura 32 que la respuesta en corriente es menor (curva b) que la obtenida con el mineral fresco sin ningún tratamiento (curva a). Esta disminución en corriente quiere decir que el contacto de la calcopirita con el medio electrolítico ácido pasiva en una parte a la superficie de la partícula de calcopirita. Es importante mencionar que esta pasivación provocada por el ácido no podrá ser eliminada en este proceso de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita porque la reducción de calcopirita requiere ácido. Y además el grado de pasivación no se compara con el obtenido en soluciones en presencia de altas concentraciones de hierro como el mostrado en la Figura 30A. Por lo anterior, el concentrado de calcopirita que se empleó en todos los experimentos posteriores es el que queda después de eliminar el ión ferroso soluble por ácido sulfúrico.

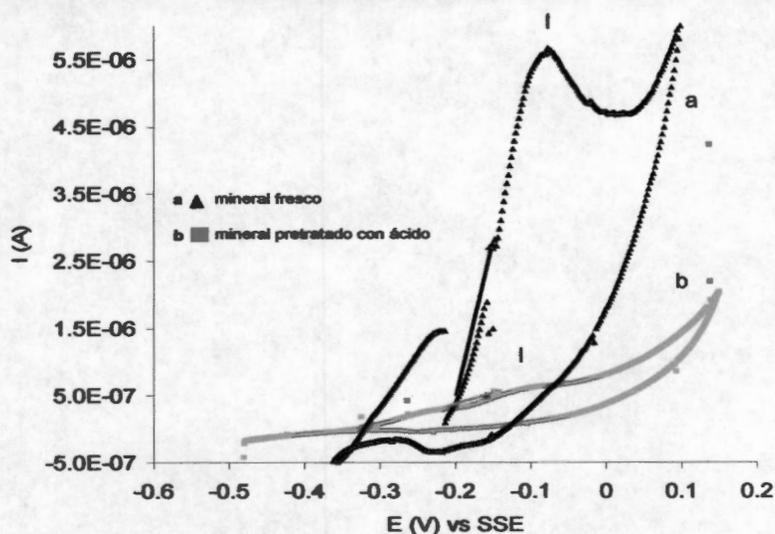


Figura 32. (A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento anódico sin hierro, en 1.7M H_2SO_4 a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP.

Para determinar si la calcopirita se pasiva al tocar el ánodo de DSA (oxidación electrolítica directa), ó por alguna especie oxidante como el ión férrico (oxidación asistida), primero se realizó un pre-tratamiento en el compartimiento anódico a 0.7A de cinco horas con el concentrado de calcopirita, sin la presencia del ión ferroso, con la finalidad de observar si el contacto del concentrado de calcopirita con el ánodo de DSA provoca la pasivación de la calcopirita. En la Figura 33-A se muestra el voltamperograma cíclico, en dirección positiva, para el electrodo de pasta de carbón conteniendo el residuo del pre-tratamiento anódico. Se puede observar que al barrer el potencial en dirección positiva, la respuesta en corriente es ligeramente menor que la del mineral lavado con ácido, esto se debe a que la calcopirita se pasiva más al estar en contacto con el ánodo.

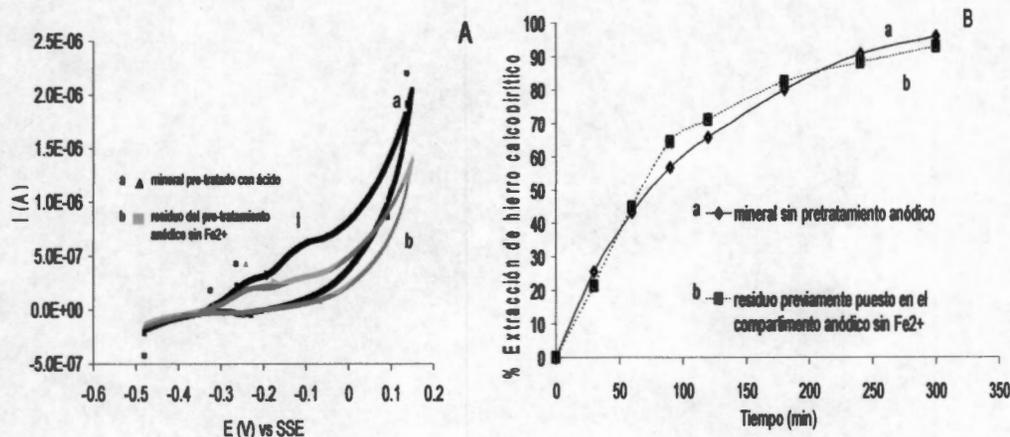


Figura 33. (A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el mineral pre-tratado con ácido y con el residuo del pre-tratamiento anódico sin hierro, en $1.7M H_2SO_4$ a $25^\circ C$ hacia dirección positiva a $20 mVs^{-1}$ a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado anódicamente. Se usaron 250 mL $1M H_2SO_4$ a $25^\circ C$, 400rpm y corriente constante de 0.7 A.

Al llevar a cabo la lixiviación reductiva de este residuo, pre-tratado anódicamente (Figura 33-B), se encontró que la velocidad de extracción de hierro calcopirítico es igual (curva b, figura 33-B) que la del concentrado lavado con ácido (curva a, Figura 33-B), revelando que el grado de pasivación de la calcopirita con el contacto directo con el ánodo de DSA, no afecta a la velocidad de reducción de la calcopirita.

Ahora bien, queda por explorar el efecto del ión férrico en la calcopirita. Para ello, se realizó un pre-tratamiento químico de cinco horas con el concentrado de calcopirita en una solución ácida con $0.1M Fe^{3+}$. En la Figura 34-A se muestra el voltamperograma cíclico, en dirección positiva, para los electrodos de pasta de carbón conteniendo el concentrado de calcopirita (curva a) y el residuo del pre-tratamiento químico (curva b). Se puede observar que al barrer el potencial en dirección positiva, para el caso del concentrado de calcopirita, se aprecia un pico de oxidación en $-1 V$ vs SSE (ver pico I-a, figura 34-A) que corresponde a la formación de polisulfuros no-estequiométricos ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$) que provocan la pasivación de la calcopirita (Arce y González, 2002^[24]; Nava y González, 2006^[26]). Por otro lado, para el caso del residuo pre-tratado químicamente (curva b, Figura 34-A), se ve que la corriente tiende a corriente nula, la cual es característica de una superficie que se encuentra pasivada (Arce y González, 2002^[24]; Nava y González, 2006^[26]).

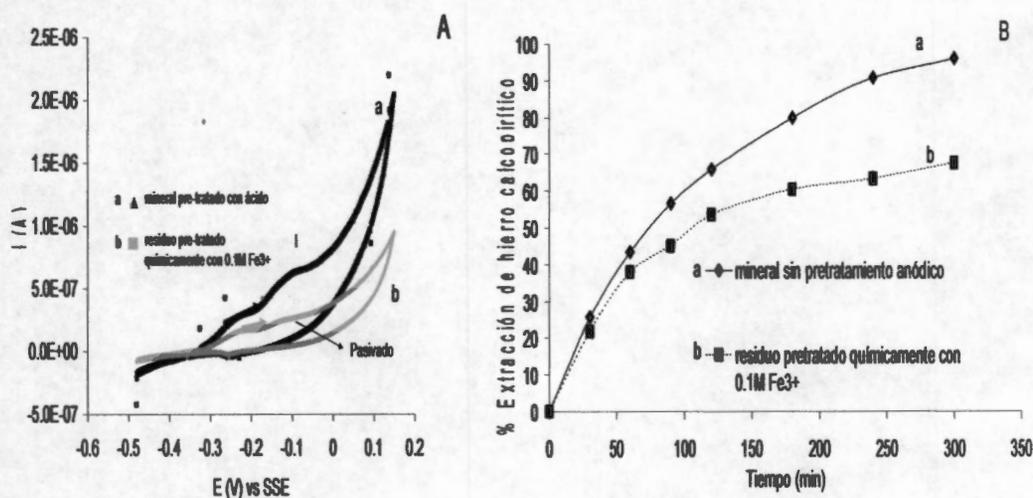


Figura 34. (A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el concentrado de calcopirita y con el residuo del pre-tratamiento químico con 0.1M Fe³⁺, en 1.7M H₂SO₄ a 25°C hacia dirección positiva a 20 mVs⁻¹ a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de muestra de concentrado de calcopirita ó residuo pretratado químicamente. Se usaron 250 mL 1M H₂SO₄ a 25°C, 400rpm y corriente constante de 0.7 A.

Al llevar a cabo la lixiviación reductiva de este residuo, pre-tratado químicamente (Figura 34-B), se encontró que la velocidad de extracción de hierro calcopirítico es menor (curva b, Figura 34-B) que la del concentrado sin pre-tratar (curva a, Figura 34-B). De igual forma al caso de una celda sin separación (curva b, Figura 28) solamente se alcanzó, con el residuo pre-tratado químicamente, un 70% de conversión en un tiempo de 300 minutos. Entonces, queda demostrado que la especie química responsable de pasivar a la calcopirita, en una celda sin separación, es el ión férrico.

Hasta el momento, se comprobó que el mayor grado de pasivación de la calcopirita es provocada por el ión férrico. Sin embargo, aún se desconoce la manera en que se produce el ión férrico; anteriormente se mencionó que una posibilidad podría ser mediante la oxidación del ión ferroso con el oxígeno producido en el DSA, y otra, mediante la oxidación electrolítica directa del ión ferroso sobre el DSA. Para esclarecer el fenómeno, se realizó, primeramente, un pre-tratamiento químico de cinco horas con el concentrado de calcopirita empleando una solución ácida de 0.1M Fe²⁺ burbujeándole aire. En la Figura 35-A se muestra el voltamperograma cíclico, en dirección positiva, para la pasta de carbón conteniendo el residuo del pre-tratamiento químico (curva b). Se

puede observar un comportamiento similar al del pre-tratamiento con ácido (curva a). Esto quiere decir que no hay modificación en la pasivación de la calcopirita.

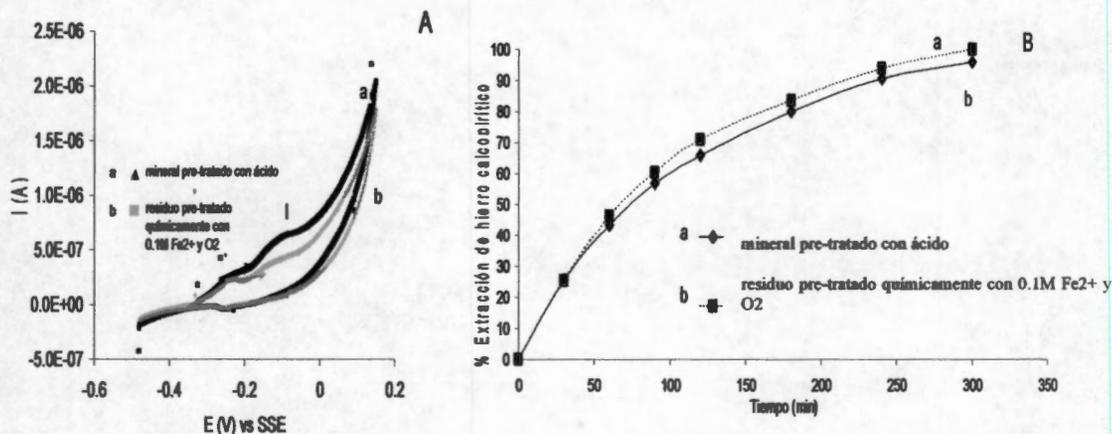


Figura 35. (A) Voltamperograma cíclico del electrodo de pasta de carbón con el residuo del pre-tratamiento químico con $0.1M Fe^{2+}$ y aire, en $1.7M H_2SO_4$ a $25^{\circ}C$, hacia dirección positiva a $20 mVs^{-1}$ a partir del OCP. (B) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, empleando una celda electrolítica con membrana aniónica de separación con cátodo de aluminio y ánodo de DSA para 2.5 g de residuo pretratado químicamente. Se usaron 250 mL $1M H_2SO_4$ a $25^{\circ}C$, 400rpm y corriente constante de 0.7 A.

De igual forma que en la Figura 33, al llevar a cabo la lixiviación reductiva de este residuo, pre-tratado químicamente, (Figura 35-B) se encontró que la velocidad de extracción de hierro calcopirítico es igual (curva b, Figura 35-B) que la del concentrado sin pre-tratar (curva a, Figura 35-B). Este resultado muestra que la calcopirita no se pasivó considerablemente al igual que el caso mostrado con ión férrico (curva b, Figura 34-A), indicando que el ión férrico solamente se puede formar en la superficie del DSA, tal y como se muestra en la Figura 36, donde se presentan los voltamperogramas cíclicos para distintas concentraciones de ión ferroso en medio ácido. Todos los voltamperogramas se iniciaron del OCP y al ir barriendo el potencial hacia dirección positiva, para el caso del blanco (curva d) no se ve ninguna señal de oxidación, más que la oxidación del medio a potenciales mayores a 800 mV vs SSE. Sin embargo, cuando se añade $0.1M Fe^{2+}$ (curva c), la corriente anódica incrementa ligeramente en una zona de potencial de 100 a 800 mV vs SSE. De manera análoga, si se incrementa la concentración de ión ferroso a $0.2M$ (curva b), la corriente anódica es más grande que en el caso anterior, y así sucesivamente para el caso con $0.38 M Fe^{2+}$. Estos incrementos en la corriente anódica están asociados a la oxidación del ión ferroso a férrico, dado a que este fenómeno solamente sucede en presencia del ión ferroso. Por tanto, este resultado demuestra que el ión ferroso es oxidado a férrico en la superficie del DSA, posteriormente pasivando a la superficie de la calcopirita.

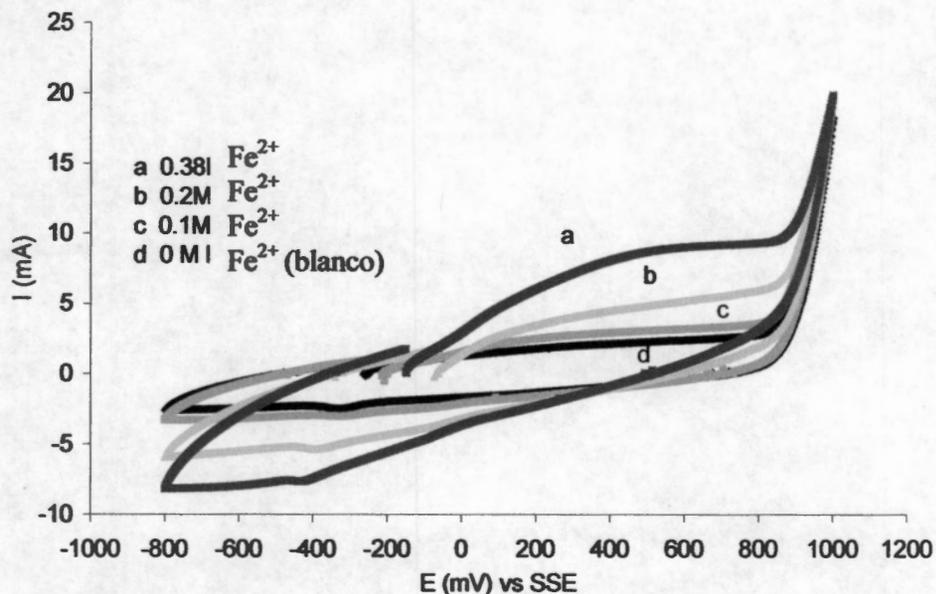


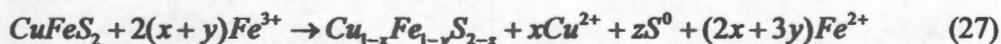
Figura 36. (A) Voltamperogramas cíclicos para DSA con área geométrica de 0.196 cm^2 y contra-electrodo de grafito, a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} en un límite de potencial de -800 mV a 1000 mV , para una solución $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ conteniendo (0, 0.1, 0.2 y 0.38 M Fe^{2+}) a temperatura ambiente.

Hasta este momento se ha comprobado que la especie química responsable de oxidar a la calcopirita, en un reactor sin separación, es el ión férrico que se produce sobre el ánodo de DSA. Además, de acuerdo con Arce y González (2002)^[24] y Nava y González (2006)^[26], la oxidación de calcopirita produce polisulfuros no-estequiométricos ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), los cuales provocan su pasivación. Por tanto, se puede proponer el siguiente conjunto de reacciones anódicas que ocurren cuando se emplea un reactor electrolítico sin separación.

Reacciones de oxidación sobre el ánodo de DSA.



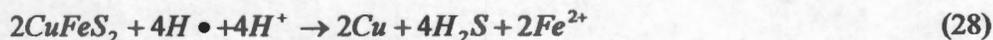
Reacción de oxidación en la calcopirita (pasivación).



Siendo este último (superficie pasivada de calcopirita), lo que provoca la disminución en la velocidad de reducción de calcopirita.

Por otro lado, en la sección 3.1.3., se observó que al emplear un reactor electrolítico sin separación, el producto principal de la reducción es la calcocita; mientras que con un reactor separado se obtiene otra fase de cobre, que posiblemente corresponde a cobre metálico. Esta diferencia en los productos está asociada con las contribuciones anódicas de la celda electrolítica. Además, es posible que el ión férrico, generado sobre el DSA, junto con el ácido sulfhídrico producido por la reducción de calcopirita, puede reaccionar con el cobre metálico. La interacción con entre estos tres compuestos posiblemente produce calcocita, cuando se emplea un reactor sin separación. Más aún, se ha encontrado, mediante electrodos de pasta de carbón, que el cobre metálico en presencia de ácido sulfhídrico y un oxidante produce calcocita (Elsherief, 2002)^[27]. Por lo tanto, también se puede plantear el siguiente conjunto de reacciones que ocurren cuando se emplea un reactor sin membrana de separación.

Reacción de reducción de la calcopirita.



Reacción de oxidación del producto de reducción.



Ésta última es un indicativo más de que el mecanismo de reducción de calcopirita se ve fuertemente influenciado y afectado por las reacciones de oxidación del ión ferroso que ocurren en el ánodo de un reactor electrolítico sin membrana aniónica de separación.

3.1.5. Conclusiones

Cuando se llevó a cabo la reducción electro-asistida del concentrado de calcopirita en una celda electrolítica sin dividir (sin membrana aniónica de separación) a tres diferentes potenciales, se obtuvo calcocita como producto principal. Sin embargo, cuando se separan los compartimientos anódico y catódico de la celda electrolítica con una membrana aniónica, los resultados de la caracterización del residuo mostraron la presencia de cobre como producto mayoritario, revelando que las reacciones anódicas afectan negativamente al mecanismo de reducción de la calcopirita. Para el caso de una celda electrolítica sin membrana aniónica de separación, los resultados mostraron que la superficie de la calcopirita es pasivada, provocando que la velocidad de reducción disminuya. Por otro lado, en una celda con membrana aniónica, no se encontró pasivación. Se encontró que el mecanismo de pasivación de la calcopirita consta de las siguientes etapas: el ión ferroso (liberado de la matriz de calopirita) se oxida a ión férrico en el ánodo de DSA, posteriormente el ión férrico oxida la superficie de la calcopirita a una capa pasiva de polisulfuro no-estequiométrico, siendo esta última determinante en la cinética de reducción de calcopirita. De igual forma, el ión férrico (oxidante) provoca cambios en los productos de la reducción de calcopirita, es decir oxida al cobre en presencia de ácido sulfhídrico a calcocita. Estos resultados son importantes, porque destaca la importancia de separar los compartimientos catódico y anódico del reactor de reducción de calcopirita por una membrana aniónica. A partir de estos resultados, en la siguiente sección se estudia la naturaleza del mecanismo de reducción de calcopirita.

3.2. Identificación del principal agente reductor (transferencia electrónica directa ó hidrógeno monoatómico)

Del trabajo realizado anteriormente en esta investigación (sección 1.3.1. de los antecedentes)^[9], se propuso que la lixiviación reductiva de calcopirita en celdas electrolíticas, posiblemente era asistida por una especie de hidrógeno reactiva llamada hidrógeno monoatómico que se forma en la superficie del cátodo. Sin embargo, éste trabajo no fue concluyente y contradijo a la opinión de otros autores como Biegler et al. (1975, 1976, 1977)^[10,11 y 12], quienes sugirieron que la reducción de calcopirita ocurre por la transferencia electrónica directa entre el cátodo y la partícula mineral.

Dada esta problemática, en esta sección se pretendió estudiar principalmente dos aspectos: (1) el sitio en donde se lleva a cabo la interacción del agente reductor con la partícula de calcopirita; y (2) la naturaleza de la reacción, incluyendo la identidad del principal agente reductor. Para elucidar estos aspectos, en una primera instancia se emplearon electrodos de pasta de carbón, conteniendo el concentrado de calcopirita como especie electroactiva (CP-CC); como sensores de la reacción de reducción de calcopirita en la celda electrolítica. Se colocaron dichos electrodos en la vecindad del cátodo de aluminio a diferentes potenciales aplicados (-1 y -1.15V vs SSE) durante diez minutos, ya sea con ó sin contacto físico. Posteriormente, se caracterizaron los productos sólidos formados sobre la superficie de la CP-CC, usando la técnica electroquímica de voltametría cíclica.

Además se estudió electrocinéticamente la reacción de evolución de hidrógeno, usando microelectrólisis, mediante curvas de polarización catódica, sobre tres diferentes materiales catódicos (aluminio, cobre y carbón vítreo) variando la velocidad de agitación, acidez y temperatura. Posteriormente se realizaron experimentos, a nivel macroelectrólisis, de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita en régimen galvanostático y potencioestático estudiando las mismas variables de los estudios de polarización. Los cambios en la velocidad de reducción de calcopirita en los experimentos de lixiviación, se compararon con el comportamiento cinético observado, en las curvas de polarización catódica, para la generación de hidrógeno monoatómico.

3.2.1. Sitio de interacción del principal agente reductor (electrones ó hidrógeno monoatómico) con la partícula mineral de calcopirita

Se ha visto que los productos de la reducción de calcopirita son distintos cuando se emplean celdas electrolíticas con y sin separación de los compartimientos catódico y anódico mediante una membrana aniónica. Este resultado es muy importante para la presente investigación, dado que indica que se requiere separar el cátodo del ánodo para poder identificar las reacciones que ocurren en cada uno de éstos.

Por otra parte, con el fin de formular el mecanismo de la reacción de reducción de calcopirita, es muy importante identificar, sin lugar a dudas, el agente reductor en este proceso y entender su naturaleza.

3.2.1.1. Caracterización electroquímica de las superficies modificadas de las CP-CC colocadas en diferentes posiciones en la vecindad del cátodo de aluminio.

Al colocar una CP-CC cerca del ánodo durante 10 minutos y posteriormente al caracterizar electroquímicamente su superficie (Figura 37). Se pudo observar que no hubo reacción alguna con la calcopirita en los dos potenciales impuestos, dado que los voltamperogramas son muy similares a los obtenidos con el concentrado de calcopirita fresco (Figura 23). La ausencia de la reacción, sugiere que la especie responsable de la reducción (supuestamente hidrógeno monoatómico), no es capaz de difundir tan lejos del cátodo. Por tanto se colocó otra CP-CC, cerca del cátodo de aluminio, pero sin que ambas superficies sólidas hicieran contacto físico. Después de 10 minutos se caracterizó electroquímicamente la superficie y se puede observar en el voltamperograma de la Figura 38 que nuevamente da la misma señal que el de la calcopirita fresca, indicando que no hay reacción de reducción.

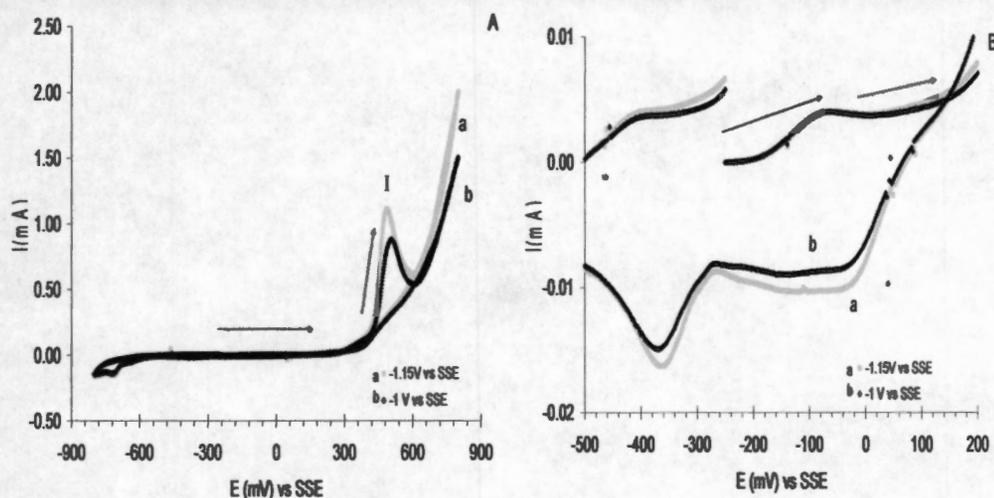


Figura 37. (A) Voltamograma cíclico obtenido en la celda II (Figura 15B) para un CP-CC después de haber estado sumergida durante diez minutos cerca del ánodo de la celda I (Figura 15A). El potencial en el cátodo de aluminio se controló en (a) -1.00 ó (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7M H_2SO_4 a 25°C, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-250 mV vs SSE). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 150 mV.

De igual forma, se puede observar que el potencial del cátodo de aluminio durante el tratamiento no tiene ningún impacto en el voltamograma resultante. La Figura 38 sugiere que la especie de hidrógeno reactiva (hidrógeno monoatómico), no difunde en la solución electrolítica, este resultado refuta totalmente la teoría propuesta por Kruger et.al^[39]. de que el hidrógeno monoatómico puede difundir hacia el seno de la solución.

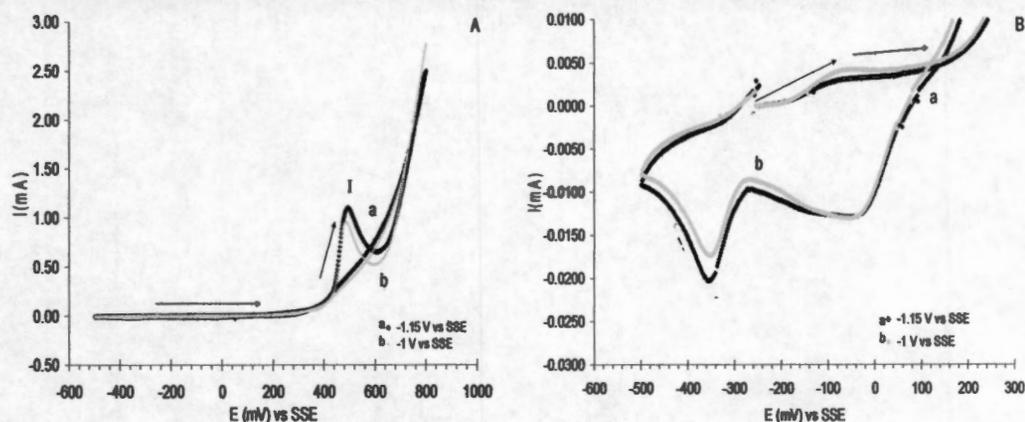


Figura 38. (A) Voltamograma cíclico obtenido en la celda II (Figura 15B) para una CP-CC después de haber estado sumergida durante diez minutos cerca del cátodo de la celda I (Figura 15A). El potencial en el cátodo de aluminio se controló en (a) -1.00 ó (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C , iniciando el barrido de potencial en dirección positiva 20 mVs^{-1} a partir del OCP (-255 mV vs SSE). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 200 mV .

Finalmente, otra CP-CC se colocó haciendo contacto físico durante 10 minutos con la superficie del cátodo de aluminio controlada a -1.00 V vs SSE . Al caracterizar electroquímicamente la superficie modificada, se puede observar que los voltamperogramas cíclicos (Figura 39A y B, línea b) son completamente diferentes a los de la calcopirita fresca (Figura 39A y B, línea a). Se observa la señal característica de oxidación de la capa pasiva de la calcopirita (pico I, Figura 39A), ésta se puede ver que es mucho menor en magnitud de corriente para el caso de la CP-CC que se contactó con el cátodo (línea b). Más aún, si se amplía la Figura 39A en el intervalo de potencial entre -500 y 200 mV vs SSE , se puede apreciar la señal característica de oxidación de la calcocita (pico I'-b, Figura 39B). Este pico de oxidación es muy similar al observado con la calcocita pura (pico I, Figura 21B). Es importante observar en esta figura, que la oxidación de la calcocita no es vista en la curva (a) debido a que esta curva corresponde a la calcopirita fresca. Por tanto, aparentemente la calcopirita se reduce solamente cuando la CP-CC está en contacto físico con el cátodo de aluminio. Estos resultados indican que la especie responsable de reducir a la calcopirita (posiblemente especie de hidrógeno reactiva), es generada en la superficie del cátodo de aluminio, y además, no es capaz de difundir hacia la solución.

Por otra parte, cuando se somete el cátodo de aluminio a -1.15 V vs SSE, en contacto directo con la CP-CC, se puede observar que la caracterización de la superficie modificada es diferente. Este resultado se puede apreciar en el voltamperograma mostrado en la curva (a) de la Figura 40, en donde la señal voltamperométrica es diferente a la obtenida en el caso de -1.00 V (curva b). Después de haber modificado la superficie a -1.15 V vs SSE, el voltamperograma (a) muestra una señal de oxidación (pico I-a) en -350 mV, el cual se atribuye a la disolución de cobre metálico. Cabe señalar que este pico es idéntico al pico III de la Figura 21A que apareció después de haber reducido la calcocita a cobre metálico. Tal y como se discutió anteriormente, el tratamiento de la CP-CC con el cátodo a un potencial de -1.00 V vs SSE produjo calcocita (pico II-b, Figura 40). Adicionalmente, los picos de reducción III y IV observados en ambas curvas (a) y (b) de la Figura 40 están asociados a la reducción de los productos formados en el pico II, tal y como se mencionó en la Figura 21B. En resumen, los experimentos con las CP-CC colocadas en distintas posiciones dentro de la celda electrolítica, mostraron que la calcopirita es solamente reducida cuando está en contacto con el cátodo de aluminio; además la naturaleza de los productos depende del potencial aplicado.

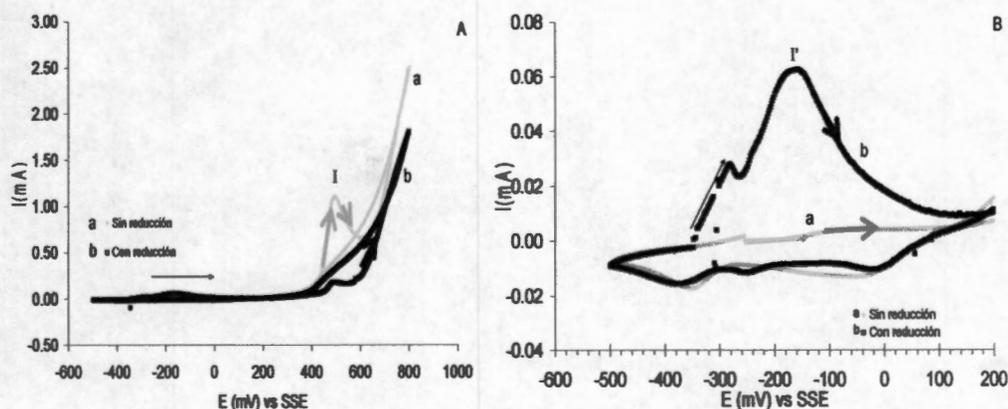


Figura 39. (A) Comparación de los voltamogramas cíclicos para la CP-CC (a) sin reducción y (b) después de haber estado 10 minutos en contacto físico con el cátodo de aluminio a -1.00 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7 M H_2SO_4 a $25^\circ C$, escaneando el potencial en dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP de a y b (-250 y -350 mV vs SSE, respectivamente). (B) Voltamograma cíclico ampliado en un intervalo de potencial entre -500 y 200 mV.

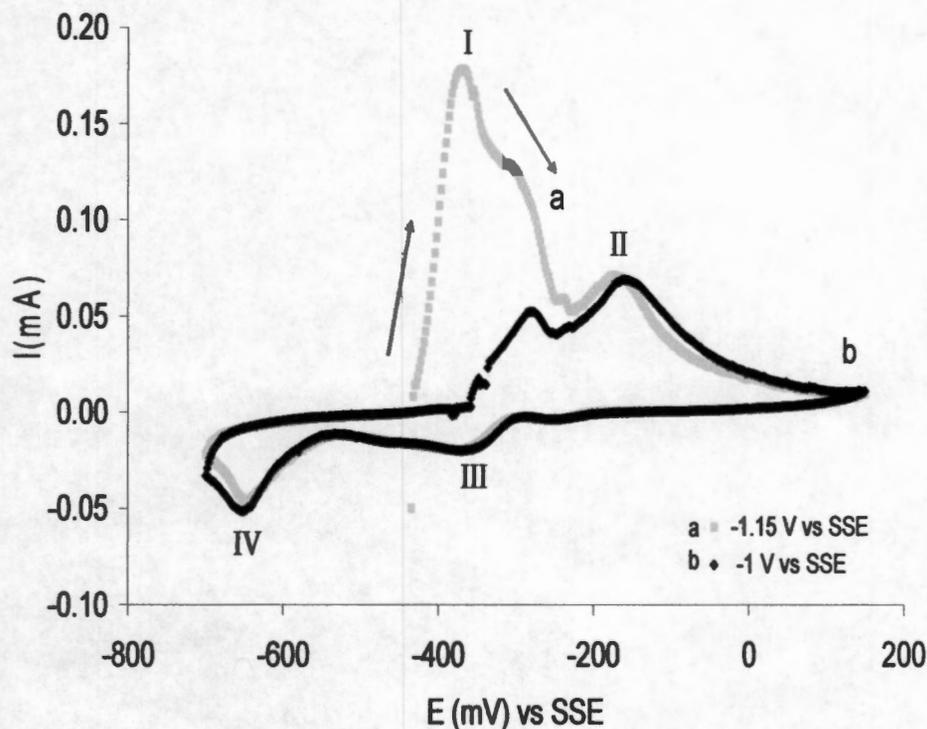


Figura 40. Comparación de los voltamogramas cíclicos obtenidos para la CP-CC puestas en contacto durante diez minutos con el cátodo de aluminio a (a) -1.00 V y (b) -1.15 V vs SSE. Los voltamogramas se obtuvieron en 1.7 M H_2SO_4 a $25^\circ C$, escaneando el potencial en dirección positiva a 20 mVs^{-1} a partir del OCP de a y b (-430 y -350 mV vs SSE, respectivamente).

3.2.1.2. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita empleando un cátodo de aluminio aislado con una membrana porosa

En los experimentos anteriores, se observó que la especie de hidrógeno reactiva (posible agente reductor) no podía difundir hacia la solución; sin embargo, el tiempo de experimentación de 10 minutos era relativamente corto. En cambio, a tiempos de exposición más largos puede ser posible que la especie de hidrógeno reactivo difunda hacia el electrolito y por tanto reaccione con la calcopirita. Para excluir esta posibilidad, se realizó un experimento de reducción electro-asistida de calcopirita con una duración de 270 minutos, cubriendo el cátodo de aluminio, con una membrana porosa, con el fin de aislarlo de las partículas de calcopirita. En la Figura 41 (curva b) se puede observar la extracción de hierro vs tiempo, como un porcentaje de la cantidad total de hierro en el concentrado. En esta figura, se ve que solamente se disuelve el 5.5% del hierro total en los primeros 30 minutos, y posterior a este tiempo, ya no se extrae más hierro. También

se compara esta extracción de hierro con la que resulta de poner el concentrado en una solución ácida sin polarización; se puede observar un comportamiento idéntico (Figura 41, curva a). Por tanto, el hierro disuelto en estos experimentos solamente ocurre por una reacción química con el medio ácido. Estos resultados prueban que la calcopirita solamente es reducida cuando está en contacto con la superficie del aluminio, lo cual es consistente con los resultados obtenidos, en la sección anterior, con los sensores de pastas de carbón CP-CC, puestas en contacto con el cátodo (Figuras 39 y 40).

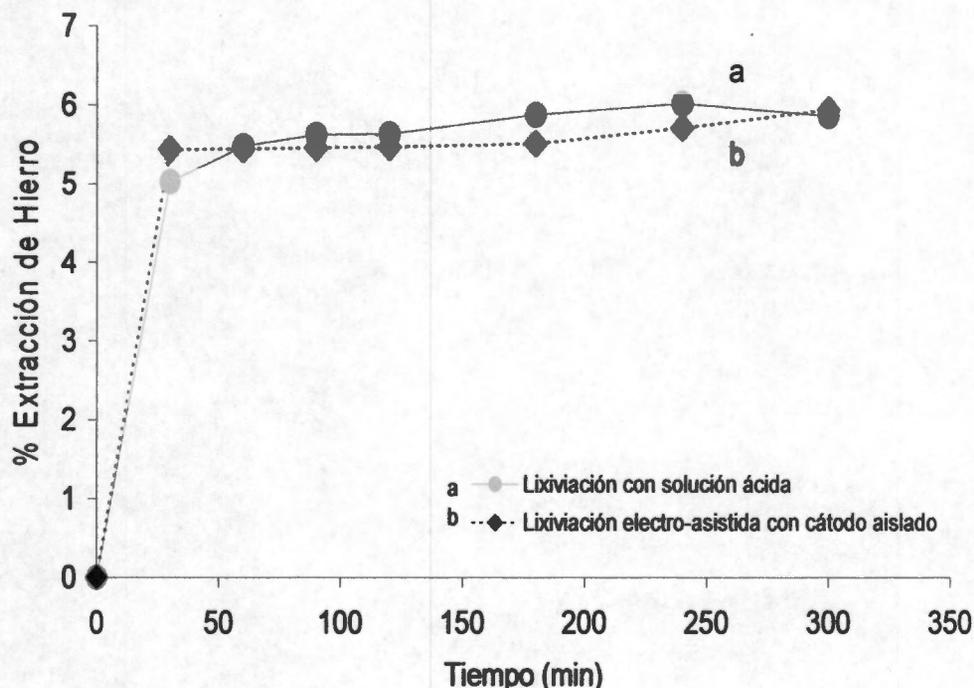


Figura 41. Extracción de hierro durante (a) una lixiviación ácida de calcopirita en 1 M H_2SO_4 y (b) un tratamiento electro-asistido de calcopirita, en el cual el cátodo de aluminio estuvo sometido a -1.15 V vs SSE y aislado eléctricamente de las partículas de calcopirita mediante un filtro Millipore®. En ambos experimentos se usaron 2.5 g del concentrado de calopirita y se agitó continuamente en 250 mL de una solución 1M H_2SO_4 a 25°C.

Demostrado que la calcopirita se reduce solamente cuando ésta se encuentra en contacto con la superficie del cátodo de aluminio, ahora el siguiente paso es determinar la identidad de la especie responsable de la reducción: una transferencia electrónica directa ó el hidrógeno monoatómico adsorbido en la superficie del aluminio. Es importante reconocer que la cinética y el mecanismo de evolución de hidrógeno dependen fuertemente del sustrato y del potencial del cátodo (Shreir 1976)^[19]. Entonces,

se espera que diferentes materiales catódicos, generando distintas cantidades de hidrógeno monoatómico, mostrarán cinéticas diferentes de reducción de calcopirita, siempre y cuando el hidrógeno monoatómico sea el agente reductor.

Sin embargo, antes de discutir el comportamiento de la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita empleando diferentes materiales catódicos, es importante determinar si existe alguna interacción galvánica directa entre la esponja de aluminio y la calcopirita y si esta interacción es la responsable de la reducción de la calcopirita en este proceso. Por ello, se realizó un experimento, empleando la esponja de aluminio (sin suministrar potencial o corriente) en contacto con el concentrado de calcopirita en el medio de ácido sulfúrico. Se muestran estos resultados en la Figura 42, en donde se observa que el comportamiento de la lixiviación en presencia de una esponja de aluminio (curva b) en medio ácido, es similar al observado en la lixiviación ácida sin aluminio (curva c). Solamente se aprecia una ligera influencia galvánica en un intervalo de tiempo entre 180 y 300 minutos, en donde el porcentaje de extracción de hierro es mayor en la curva (b) que en la (c). Sin embargo, se puede notar que la extracción de hierro es más rápida en el caso de la lixiviación electro-asistida (curva a) que en el de la simple lixiviación en presencia de aluminio (curva b). Aunado a esto, cabe señalar que el electrodo de aluminio mantuvo el mismo peso antes y después de la lixiviación; además, se cuantificó el aluminio en solución, y se concluyó que la disolución del aluminio es despreciable, independientemente de que se aplique o no potencial.

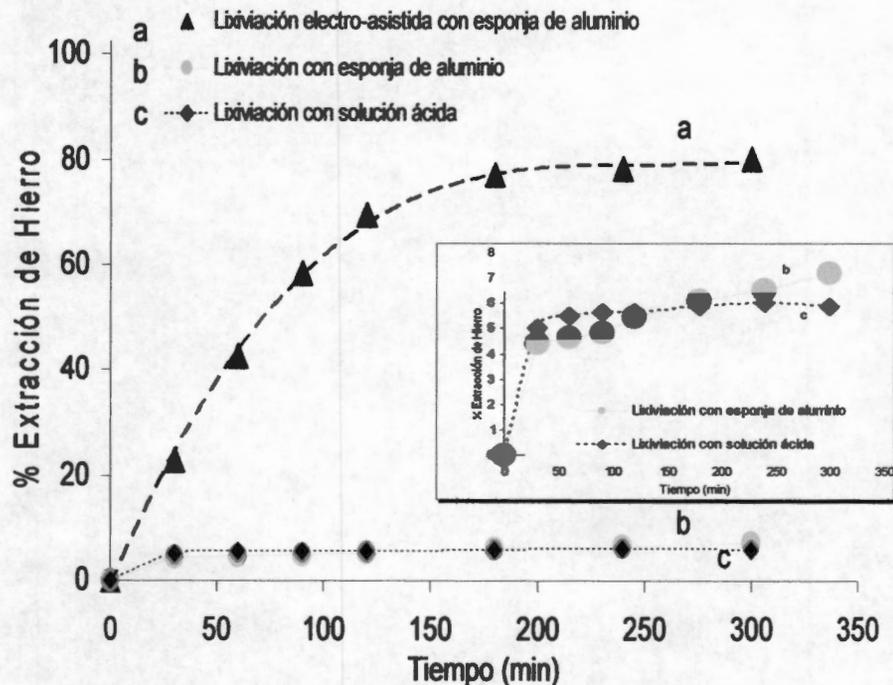


Figura 42. Extracción de hierro durante (a) la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita con un cátodo de aluminio esponja a -1.15 V vs SSE, (b) la lixiviación de calcopirita empleando una esponja de aluminio sin corriente y (c) la lixiviación ácida de calcopirita en 1 M H_2SO_4 . En todos los experimentos se usaron 2.5 g del concentrado de calcopirita agitados continuamente en 250 mL de 1 M H_2SO_4 a $25^\circ C$.

Una vez comprobado la ausencia de la interacción galvánica en este sistema, queda por determinar si la reducción de la calcopirita se lleva a cabo por la transferencia electrónica directa ó por hidrógeno monoatómico que está presente en la superficie del cátodo. Es sabido que las cinéticas de la generación de hidrógeno monoatómico y hidrógeno gas son sensibles al material del electrodo^[19]. Por eso, se realizaron lixivaciones reductivas electro-asistidas de calcopirita empleando diferentes materiales catódicos: aluminio, cobre ó carbón vítreo reticulado (RVC) a un potencial controlado de -1.15 V vs SSE, para determinar la influencia del material catódico en el comportamiento de la reducción.

3.2.2. Estudio Electrocinético de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales catódicos, variando la velocidad de agitación, acidez y temperatura

De acuerdo con varios autores (Vijh et.al., 1985, Krishtalik et.al, 1986, Greef et.al., 1993, y Elhamid et.al., 2000)^[22, 30, 31 y 32], el mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) puede ser estudiado mediante la elaboración de curvas de polarización catódica sobre diversos materiales catódicos. Dado a que en este trabajo de investigación se empleó este método electroquímico para estudiar la generación de hidrógeno sobre cátodos de distintos materiales, es indispensable describir las características de las curvas de polarización que se esperan obtener experimentalmente y su significado. En la Figura 43 se muestra esquemáticamente una curva de polarización típica, ó curva Tafel, para una reacción electroquímica (ó acto elemental) en particular. Estas se construyen al graficar el logaritmo natural de la densidad de corriente ($\ln i$) vs el potencial de polarización (π), en donde el potencial de polarización está dado por ($\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) que corresponde a la diferencia entre el potencial catódico aplicado (E_{aplicado}) y el de circuito abierto (E_{OCP}).

De la misma figura, se puede apreciar que un incremento en el potencial de polarización causa el mismo efecto en la densidad de corriente. Se observa que aparecen tres líneas que se pueden representar mediante la ecuación de Tafel ($\pi = -b' \ln i - a$), en donde los términos de pendiente y ordenada al origen están definidos por:

$$b' = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (30)$$

$$a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 \quad (31)$$

Siendo R la constante universal de los gases ideales, T la temperatura, α el coeficiente de transferencia de carga (que asume valores entre 0 y 1), n el número de electrones transferidos en una reacción electroquímica, F la constante de Faraday e i_0 la corriente de intercambio.

De acuerdo con Krishtalik et.al. (1986)^[22], las rectas Tafel obtenidas en una curva de polarización (Figura 43), corresponden básicamente a tres tipos de procesos posibles que representan a una reacción de descarga controlante: sin frontera con $b' = -0.025\text{V/década}$ y $\alpha = 1$, ordinario con $b' = -0.051\text{V/década}$ y $\alpha = 0.5$ y sin activación con $b' = -\infty\text{V/década}$ y $\alpha = 0$. Es evidente que conforme se aumenta el potencial de polarización la pendiente Tafel comienza a disminuir desde -0.025V/década hasta $-\infty$ y, por otro lado, el coeficiente de transferencia de carga tiende a cero, lo cual corresponde a un proceso de descarga con activación nula. Es importante destacar, que a partir de este punto, si se continúa aumentando el potencial de polarización, tanto el coeficiente de transferencia de carga como la pendiente Tafel ya no cambian para una reacción en particular. Sin embargo, si la pendiente Tafel y el coeficiente de transferencia de carga vuelven a aumentar, tendiendo a un comportamiento ya sea de un proceso de descarga sin frontera u ordinario, de acuerdo con Krishtalik et.al. (1986)^[22], esto implica un cambio en el mecanismo de reacción y por tanto la reacción que controla el proceso cinético es otra. Es importante conocer esto ya que uno de los principales objetivos en esta investigación es estudiar y entender la naturaleza del mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) sobre distintos materiales catódicos.

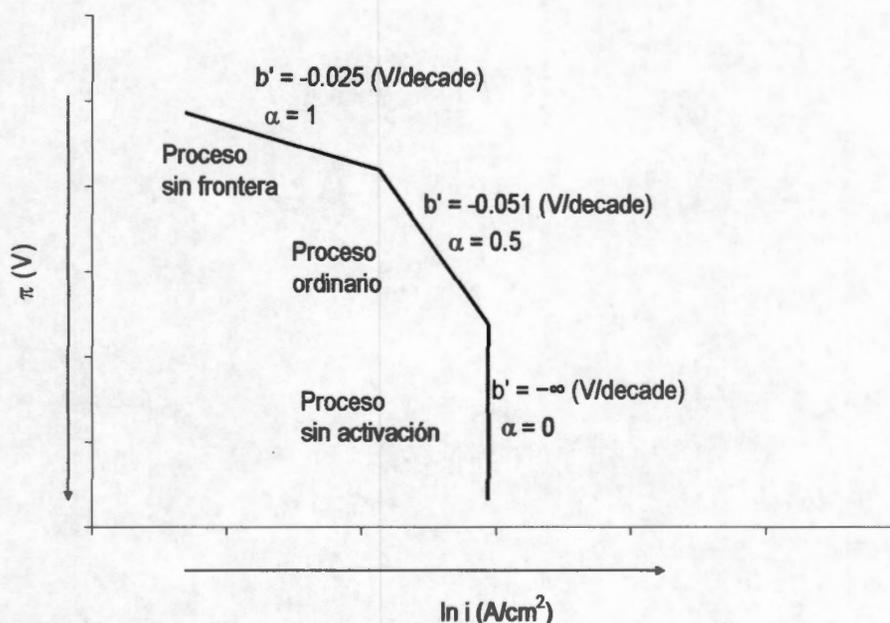


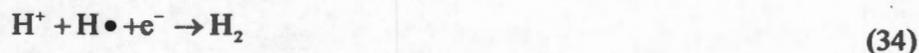
Figura 43. Forma esquemática de una curva de polarización típica para una reacción electroquímica (ó acto elemental) particular sobre un amplio dominio de potencial a 25°C.

Algunos autores como Krishtalik et.al. (1986)^[22] y Greef et.al. (1993)^[31] usaron las curvas de polarización catódica para estudiar el mecanismo de evolución de hidrógeno; encontraron que el mecanismo de reacción está compuesto de las siguientes reacciones elementales:

La generación del hidrógeno monoatómico sobre la superficie del cátodo (M-H_{ads} que puede ser representado por H•).



Seguido por la recombinación del hidrógeno monoatómico a hidrógeno molecular vía química (ecuación 33) ó electroquímica (ecuación 34).



De estas reacciones, se puede observar que independientemente de cuál sea el paso más lento del mecanismo, es decir la reacción 32 ó la reacción 34, siempre se transfiere un electrón, por tanto sus pendientes Tafel, de acuerdo a la teoría, serían muy parecidas para estas dos reacciones siempre y cuando sus coeficientes de transferencia de carga fueran 0.5. Sin embargo, esto no necesariamente es cierto, ya que depende de la naturaleza de cada reacción.

Dicho lo anterior, se muestran en las siguientes figuras las curvas de polarización experimentales, para la evolución de hidrógeno, sobre distintos materiales catódicos modificando las condiciones de acidez y temperatura. Con la finalidad de asegurarse de que las curvas de polarización representan a las reacciones electroquímicas que suceden en la superficie del cátodo, es indispensable eliminar cualquier efecto de transferencia de masa de los protones en la solución. Para lograr esto, se realizaron primero las polarizaciones catódicas variando la velocidad de rotación para cada uno de los electrodos de disco rotario (aluminio, cobre y carbón vítreo).

En la Figura 44 se muestran las curvas de polarización realizadas a una concentración de 1M H₂SO₄ y 25°C usando cátodos de aluminio (Figura 44-A), cobre (Figura 44-B) y carbón vítreo (Figura 44-C), con diferentes velocidades de rotación de 1200, 1600, 2000 y 2500 rpm. Es evidente para el caso del aluminio que las curvas de polarización realizadas a velocidades de rotación de 2000 y 2500 rpm son muy similares (ver Figura 44-A) sugiriendo que el efecto del transporte de masa a estas velocidades es despreciable. Para el cobre (ver Figura 44-B) el efecto del transporte de masa en solución es más evidente que con aluminio. Comparando los experimentos con una velocidad de rotación de 1200 rpm y 1600 rpm (Figura 44-B), se puede apreciar que las curvas de polarización no son las mismas. Sin embargo al aumentar la velocidad de agitación a 2000 ó 2500 rpm, la respuesta en polarización es muy similar, sugiriendo que el efecto del transporte de masa es despreciable. Finalmente para el caso del carbón vítreo (ver Figura 44-C) se observa un comportamiento similar al del cobre, en donde a partir de una velocidad de agitación de 2000 rpm la corriente de la curva de polarización no tiene contribuciones del transporte de masa de los protones.

Estos hallazgos indican que una velocidad de rotación de 2500 rpm es adecuada para eliminar las contribuciones del transporte de masa, y poder realizar las variaciones de acidez y temperatura en la polarización catódica con los distintos materiales.

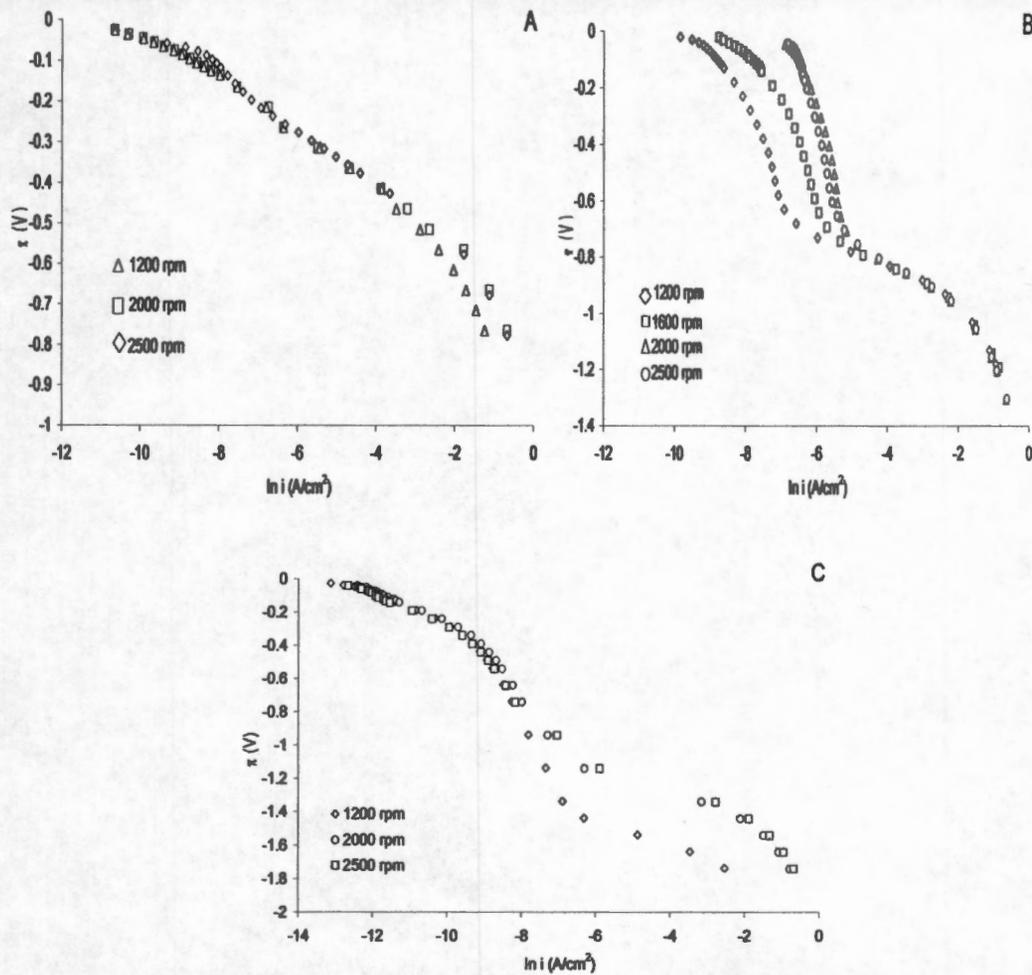


Figura 44. Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para electrodos de disco rotatorio con tres diferentes materiales: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo a diferentes velocidades de rotación: 1200, 1600, 2000 y 2500 rpm. En todos los experimentos se empleó una solución acuosa 1M H_2SO_4 a 25°C. Los pulsos de potencial se aplicaron comenzando desde el OCP hacia dirección negativa, esto se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente.

En la Figura 45, se muestran las curvas de polarización catódica para aluminio, cobre y carbón vítreo (Figuras 45-A, 45-B y 45-C respectivamente) a tres diferentes concentraciones ácidas (0.5, 1 y 2 M H_2SO_4). Cuando se trazan las líneas Tafel sobre las curvas de polarización del aluminio para 0.5 y 1 M H_2SO_4 , se perciben varios cambios en las pendientes, es decir a polarización baja entre -0.1 y -0.3V (líneas discontinuas, Figura 45-A, líneas A_1 y A_2) las pendientes Tafel van aumentando, debido a que el coeficiente de transferencia de carga disminuye conforme incrementa el potencial de polarización (es decir como se mencionó anteriormente, tendiendo a un proceso de descarga por activación nula ó activationless discharge, donde el coeficiente de

transferencia de carga es cercano a 0). Este comportamiento, como se mencionó anteriormente, corresponde a una reacción electroquímica que está ocurriendo en la superficie del electrodo de aluminio. Posteriormente, a polarizaciones mayores (líneas continuas Figura 45-A), las pendientes Tafel cambian a -0.06 V aproximadamente y por tanto el coeficiente de transferencia de carga vuelve a aumentar (es decir tiende a un proceso de descarga ordinaria, en donde el coeficiente transferencia de carga es cercano a 0.5). De acuerdo con Krishtalik^[22], esto no sería posible si se tratara de una misma reacción controlante; por lo tanto, este cambio en la pendiente Tafel, y por ende en el coeficiente de transferencia de carga, se debe a un cambio en el paso controlante.

Con base en trabajo realizado anteriormente en esta investigación (sección 1.3.1. de los Antecedentes)^[9] y Krishtalik (1986)^[22], se encontró que la primera zona de líneas discontinuas corresponde a la generación de hidrógeno monoatómico (reacción 32), mientras que la zona de líneas continuas, corresponde a un mecanismo de reacción diferente en donde la reacción 32 es la más rápida y la reacción 34 es la que controla el proceso cinético. Por otro lado, para una concentración de 2 M H_2SO_4 , se aprecian solamente líneas continuas, la cuales corresponden, como se mencionó anteriormente, a un mecanismo donde la generación de hidrógeno monoatómico es el proceso rápido y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular es el paso lento (controlante). Una característica importante a observar, es que a cualquier sobrepotencial de polarización π entre -0.2 y $-0,5$ V, la respuesta en corriente es mayor cuando se aumenta la concentración de ácido. De acuerdo a la ley de Faraday, la corriente está asociada a la cantidad de especie que se está generando; al aumentar la concentración de ácido causa un incremento en la velocidad de producción y en la cantidad de hidrógeno monoatómico, así como de hidrógeno molecular.

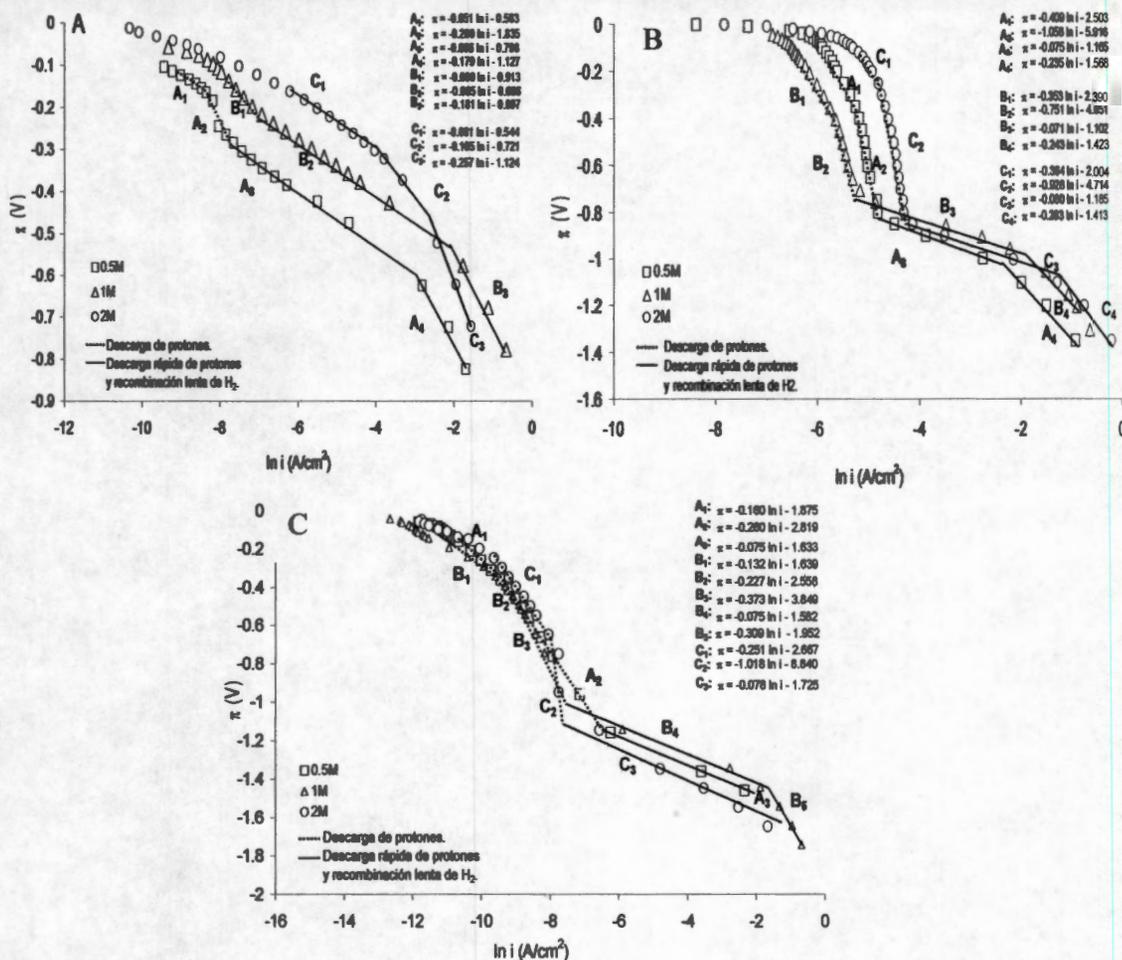


Figura 45. Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) a distintas concentraciones de H_2SO_4 para tres electrodos de disco rotatorio: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo. En todos los experimentos se empleó una temperatura de 25°C y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa.

Para el caso del cobre (Figura 45-B), al igual que con el aluminio, se puede observar que en las curvas de polarización aparecen otra vez los dos tipos de mecanismos: las líneas punteadas que corresponden a la generación de hidrógeno monoatómico y las líneas continuas que están asociadas a la generación rápida de hidrógeno monoatómico y la recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular. Sin embargo, existen algunas diferencias entre los dos materiales; en la zona de generación de puro hidrógeno monoatómico, es evidente que el efecto de aumentar la concentración de ácido de 1 a 2 M, se ve reflejado en un incremento en corriente. Sin embargo, no es así para el caso de 0.5 M, cuya comparación de la corriente con la de 1 M, parecería que se tiene más hidrógeno monoatómico en 0.5 M. Una posible

explicación para este fenómeno es la adsorción de aniones, como el sulfato, en la superficie del cobre. Krishtalik et.al. (1986)^[22] encontró que la adsorción de aniones sobre algunos materiales catódicos cambia los potenciales de polarización y la velocidad de generación de hidrógeno en las curvas de polarización. Esto implica que en el cobre se puede estar adsorbiendo iones sulfato y por ello se ven estas discrepancias en las curvas de polarización con 0.5 y 1 M H₂SO₄.

A partir del potencial de polarización -0.8V, se puede observar para todas las concentraciones de ácido (líneas continuas, Figura 45-B), que el tipo de proceso cambia de una descarga sin activación (con coeficiente de transferencia de carga muy cercano a cero) a una descarga ordinaria (con coeficiente de transferencia de carga muy cercano a 0.5 y pendiente Tafel de -0.07 V/década aproximadamente). Como ya se mencionó en el caso de aluminio, este cambio de proceso está asociado directamente con un cambio en el mecanismo controlante de la reacción, en donde la producción de hidrógeno monoatómico y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular son los pasos rápido y lento, respectivamente. También se puede apreciar, que en este tipo de mecanismo, para el cobre, la velocidad de producción de hidrógeno, es muy similar independientemente de la concentración de ácido.

Finalmente para el caso del carbón vítreo (Figura 45-C); se puede apreciar, al igual que en los otros dos materiales estudiados, que aparecen dos zonas de evolución de hidrógeno. Sin embargo, la única diferencia radica en que para el carbón vítreo, la concentración de ácido sulfúrico no afecta considerablemente a la generación del hidrógeno monoatómico y molecular, dado a que las curvas de polarización a distintas concentraciones son muy similares.

Otra variable importante en el proceso HER es la temperatura. Para ello, se realizaron experimentos de polarización catódica para dos temperaturas 25 y 40°C empleando los mismos materiales catódicos citados anteriormente: aluminio, cobre y carbón vítreo. En la Figura 46-A, se muestran las curvas de polarización catódica a ambas temperaturas para el aluminio. Como se observó anteriormente, a 25°C se presentan dos zonas de mecanismos: generación de hidrógeno monoatómico (líneas punteadas) y producción rápida de hidrógeno monoatómico seguido de la recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular (líneas continuas). Mientras que a una temperatura de 40°C, solamente se aprecia el mecanismo correspondiente a las líneas continuas. Una característica a resaltar, es que a cualquier sobrepotencial de polarización π entre -0.1 y -0.5 V aproximadamente, la corriente es mayor a 40°C que a

25°C. Este incremento indica, como ya se mencionó en párrafos anteriores, que la producción de hidrógeno monoatómico y molecular es más importante a 40°C que a 25°C.

Para el caso del material catódico de cobre, el mecanismo de evolución de hidrógeno monoatómico y molecular también se ve influenciado por la temperatura. En la Figura 46-B se muestran las curvas de polarización a 25 y 40°C para el cobre, donde se puede observar que a ambas temperaturas se presentan los mecanismos ya citados anteriormente para el caso del aluminio. De igual forma, al aumentar la temperatura a 40°C, y aplicar un potencial de polarización π entre -0.2 y -0.8 V; la corriente siempre es mayor que a 25°C.

Con respecto al carbón vítreo (ver Figura 46-C), se pueden observar los mismos mecanismos ya mencionados. El efecto de aumentar la temperatura a 40°C es igual que para el aluminio y el cobre: a cualquier potencial de polarización π entre -0.2 y -1.4 V; la corriente siempre es mayor que a 25°C, indicando que se está formando más cantidad de hidrógeno a 40°C.

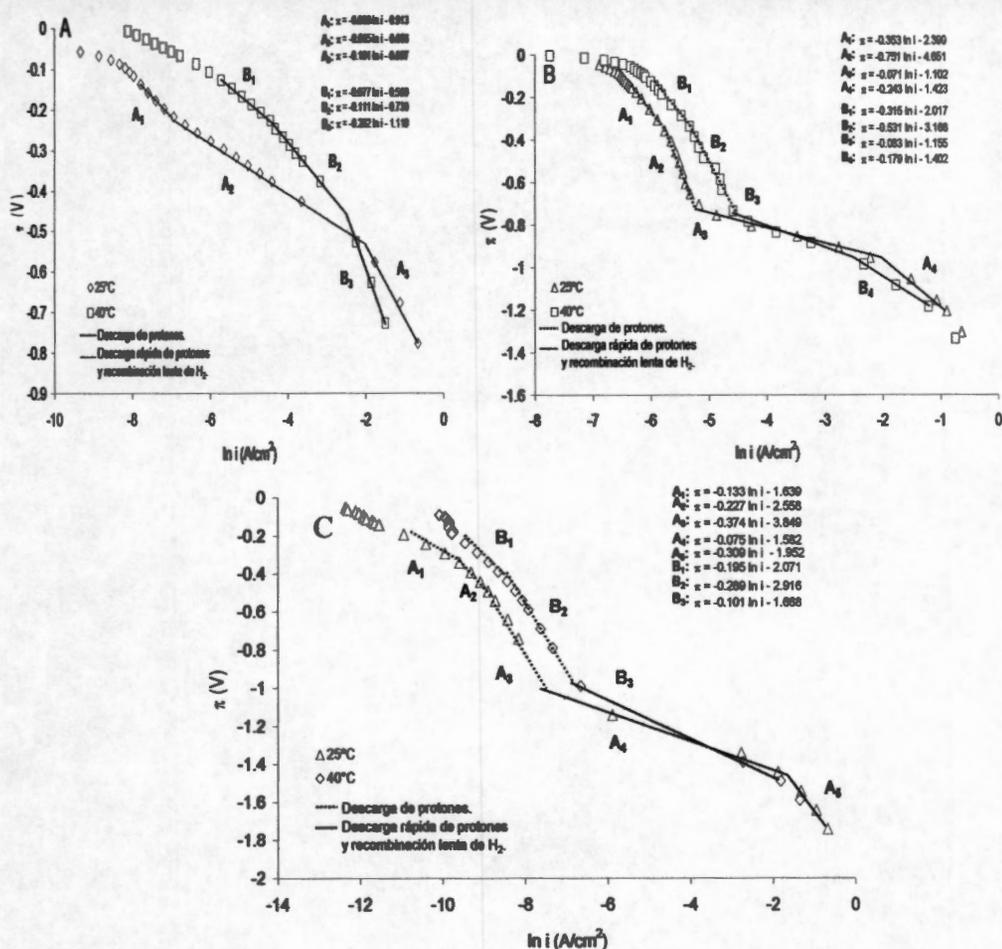


Figura 46. Curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) a distintas temperaturas para tres electrodos de disco rotatorio: (A) Aluminio, (B) Cobre y (C) Carbón Vítreo. En todos los experimentos se empleó una solución 1M H_2SO_4 y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa.

Después de haber analizado cada uno de los materiales a distintas concentraciones y temperaturas, ahora se compararán sus respuestas en corriente, solamente a una concentración de 1M H_2SO_4 y 25°C. En la Figura 47 se muestran las curvas de polarización catódica para aluminio, cobre y carbón vítreo. Como ya se mostró en las curvas anteriores, todos los materiales a esta condición presentan las dos zonas: el mecanismo (con líneas discontinuas) que corresponde a la reacción 32, generación de hidrógeno monoatómico, y el mecanismo (con líneas discontinuas) que corresponde a la generación rápida de hidrógeno monoatómico (reacción 32), aunada a la recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular (reacción 34). Al comparar las curvas de polarización entre materiales, se observa que existen diferencias

en el sobrepotencial de ambos mecanismos, sobretodo en la polarización requerida para pasar de un mecanismo a otro; para el caso del carbón vítreo es de -1.05 V aproximadamente, el cual representa la polarización más grande de todos los materiales estudiados, seguido por el cobre, con una polarización de -0.8 V para lograr esta transición (generación rápida de hidrógeno monoatómico y recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular). Para aluminio el sobrepotencial de polarización, necesario para este mismo cambio, es el más pequeño de los tres materiales, -0.25 V. Situándose en el sobrepotencial de -0.6 V, la corriente que se obtiene con el aluminio es la mayor, seguida por la del cobre y el carbón vítreo. Lo anterior significa de los tres materiales estudiados el aluminio es el mejor productor de hidrógeno monoatómico.

Este hallazgo es importante para esta investigación, dado a que si el hidrógeno monoatómico fuera el principal agente reductor, en el proceso de lixiviación reductiva de calcopirita, se esperaría que se tenga la mayor velocidad de reducción de calcopirita en los experimentos de lixiviación reductiva utilizando un cátodo de aluminio, seguido por el cobre y el carbón vítreo.

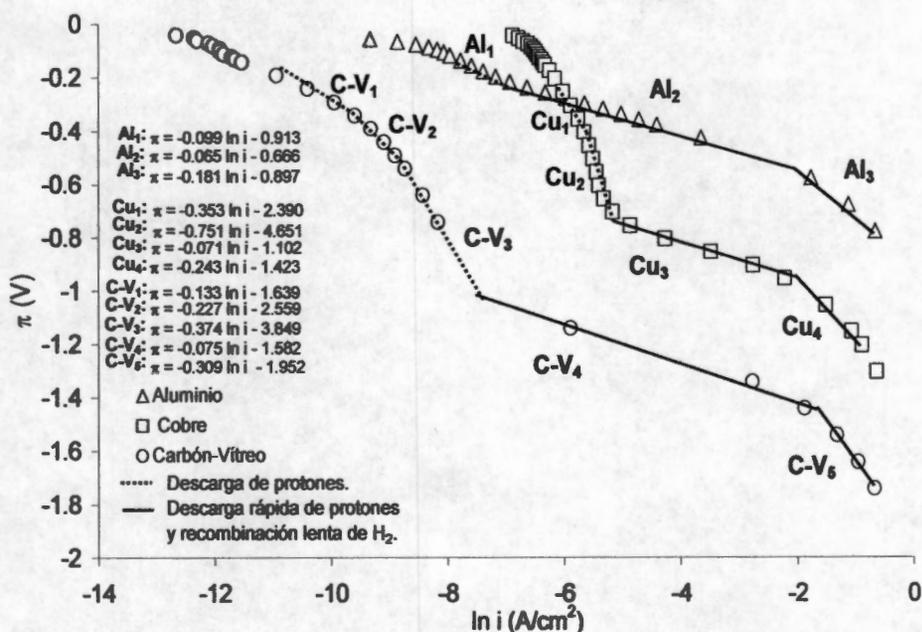


Figura 47. Comparación de las curvas de polarización catódica (donde $\pi = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para tres electrodos de disco rotatorio: Aluminio (Al), Cobre (Cu) y Carbón Vítreo (C-V). En todos los experimentos se empleó una solución 1 M H_2SO_4 a $25^\circ C$ y una velocidad de rotación de 2500 rpm. Los pulsos de potencial se aplicaron por 5 s, con la finalidad de obtener una lectura estable en corriente. Cada potencial se aplicó desde el OCP hacia dirección negativa.

3.2.3. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita con distintos materiales catódicos, variando la velocidad de agitación, acidez y temperatura en régimen galvanostático

Si bien hasta este momento, se ha podido identificar la producción de hidrógeno monoatómico y molecular mediante la polarización de los diferentes materiales catódicos, aún está en duda si la reducción de la calcopirita se lleva a cabo por la interacción del mineral con el hidrógeno monoatómico ó por la transferencia electrónica directa del cátodo hacia la partícula mineral. Para resolver esta problemática, se realizaron experimentos de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, imponiendo una corriente constante ó un potencial constante, en cada uno de los diferentes cátodos (aluminio, cobre y RVC).

El propósito de esta investigación es determinar las reacciones que ocurren en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, por lo que es necesario evitar cualquier efecto de transporte de masa externo que pudiera ocurrir entre la partícula mineral y el seno de la solución. Por esta razón, en una primera instancia se realizaron experimentos de lixiviación reductiva a distintas velocidades de agitación. En la Figura 48, se muestra el efecto de la velocidad de agitación sobre la extracción de hierro calcopirítico. Se observa que, a partir de 400 rpm, el proceso ya no está controlado por el transporte masa, dado que a 400, 500, 600 y 700 rpm ya no hay cambios en la velocidad de reducción de la calcopirita. Por otro lado, a 100 rpm, por ejemplo, el efecto del transporte de masa de las especies en el seno de la solución es importante. Por tanto, los demás experimentos de lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita, se realizaron a una velocidad de 600 rpm.

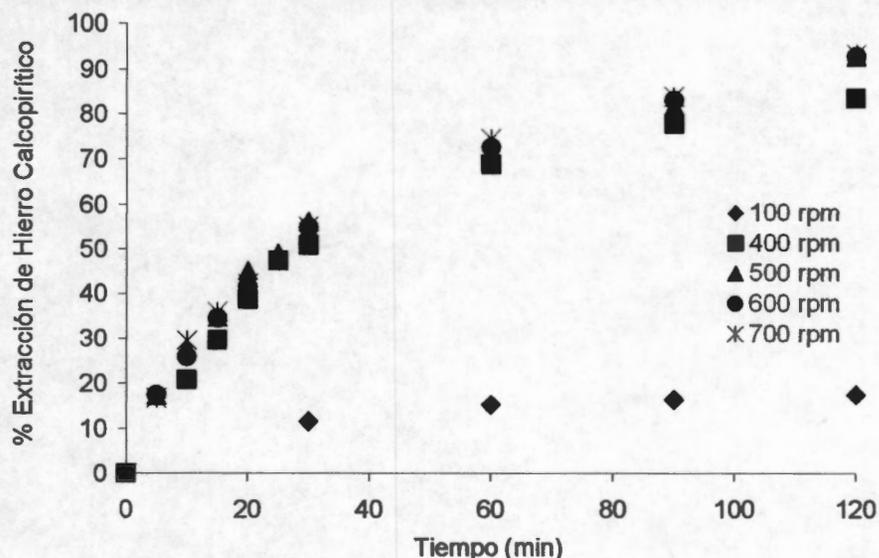


Figura 48. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes velocidades de agitación. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1 M H_2SO_4 a $25^\circ C$ empleando una corriente constante de 0.7 A. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

Al comparar la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita a corriente controlada a 1M H_2SO_4 y $25^\circ C$, para los tres diferentes materiales catódicos, se puede observar en la Figura 49 que el comportamiento de la extracción de hierro calcopirítico es prácticamente el mismo alcanzando un 100% de extracción de hierro calcopirítico en un tiempo de 300 minutos. Cabe señalar que el potencial de polarización π medido durante el experimento con el aluminio, cobre y RVC fue de -0.5, -0.88 y -1.3V, respectivamente. Con la finalidad de entender la razón por la que las velocidades de reducción de calcopirita son tan similares en los tres casos, se necesitan ubicar las mediciones de los potenciales de polarización en la Figura 47, donde es posible observar que en todos los experimentos se operó en una región donde el mecanismo de evolución de hidrógeno es controlado por la generación rápida de hidrógeno monoatómico y la recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular. Por tanto, es de esperarse que al imponer una misma corriente en los tres materiales catódicos, la generación de hidrógeno monoatómico sea muy semejante a estas condiciones.

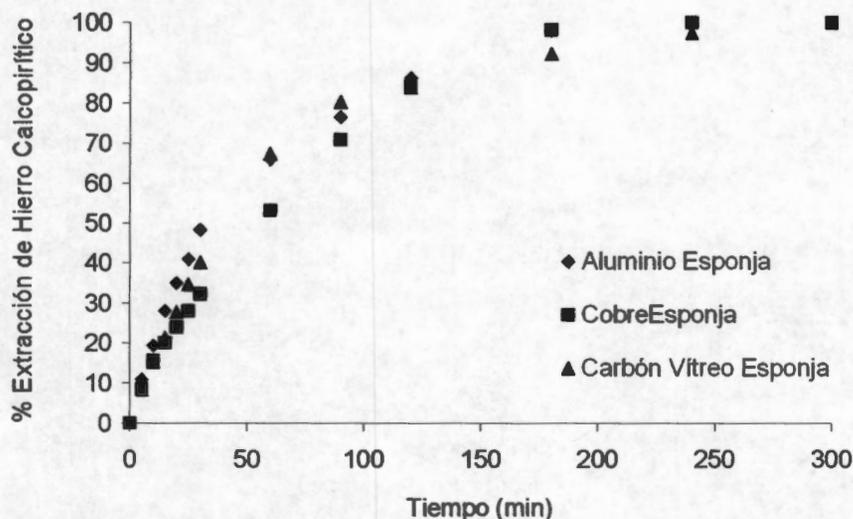


Figura 49. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes materiales catódicos. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H₂SO₄ a 25°C, con una corriente de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de los diferentes materiales y un ánodo de DSA, dividida con una membrana aniónica.

En la Figura 50 se puede apreciar la extracción de hierro calcopirítico versus tiempo para 0.5, 1 y 2 M H₂SO₄ cuando se emplea como material catódico al aluminio. De manera particular, para una concentración de 0.5 M H₂SO₄, se obtuvo la menor velocidad de extracción de hierro, alcanzando solamente el 75% en un tiempo de 120 minutos. Al aumentar la concentración de ácido a 1 M, en el mismo tiempo, la extracción de hierro es más rápida, y finalmente con una concentración de 2 M, la velocidad de extracción de hierro es la más grande de los tres casos, en donde se obtiene el 100% en dos horas. La explicación aparente a este fenómeno sería que un incremento en la concentración de ácido promueve un incremento en la producción de hidrógeno monoatómico, el cual es el probable agente reductor. Esto se comprobó en las curvas de polarización de la Figura 45-A, en donde a cualquier potencial de polarización, se favorece la generación de hidrógeno monoatómico por un incremento en la concentración de ácido sulfúrico. Sin embargo, se debe recordar que estos experimentos de lixiviación se realizaron a corriente controlada y por tanto se estuvo forzando al sistema a trabajar a una misma velocidad de producción de hidrógeno monoatómico. Más aún, los potenciales de polarización para las concentraciones de 0.5, 1 y 2 M fueron de -0.57, -0.5 y -0.3 V, respectivamente. Al localizar estos potenciales en la Figura 45-A se ve que en todas las lixiviaciones se operó en el mismo régimen de control; en donde se tiene una rápida formación de hidrógeno monoatómico, aunada a una recombinación

electroquímica lenta a hidrógeno molecular. Por tanto, no es probable que estos cambios en la velocidad de reducción de calcopirita estén asociados con la generación de hidrógeno monoatómico.

Por otro lado, la concentración de ácido no sólo juega un papel importante en la generación de hidrógeno monoatómico (como se vio en las curvas de polarización), sino también participa directamente en la reacción de reducción de calcopirita, tal y como se propuso en las ecuaciones 9 y 14. Este comportamiento está acorde con los estudios realizados anteriormente con electrodos masivos de calcopirita (Warren et al., 1985)^[5].

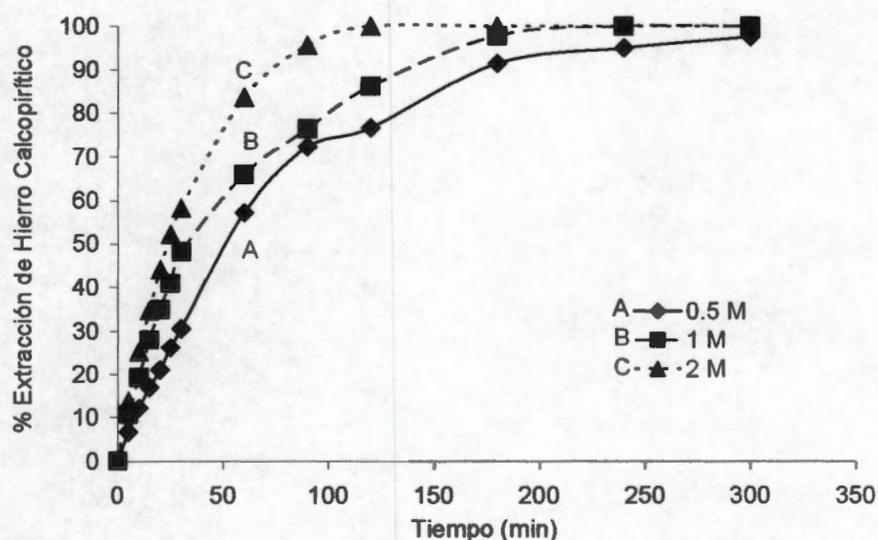


Figura 50. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de solución ácida a 25°C, con una corriente constante de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

En la Figura 51, se muestra la extracción de hierro calcopirítico versus tiempo para diferentes temperaturas (25, 35 y 40°C). Para el caso de 25°C, la velocidad de la lixiviación reductiva es más lenta comparada con la de 40°C. Los potenciales de polarización medidos, en los experimentos de lixiviación a 25 y 40°C, fueron de -0.5 y de -0.26 V, respectivamente. De igual forma que en el caso de la variación de la concentración ácido sulfúrico, al localizar estos potenciales en las curvas de polarización de la Figura 46-A, se puede observar que ambos experimentos se operaron en una zona donde se tuvo el mismo control cinético (líneas continuas, Figura 46-A), el cual corresponde a una formación rápida de hidrógeno monoatómico y una

recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular. Además es importante recordar que los experimentos se hicieron a la misma corriente controlada, por lo que la generación de hidrógeno monoatómico, bajo estas condiciones es igual. Por lo tanto, las diferencias en la velocidad de reducción de calcopirita de la Figura 51, no están asociadas con la formación de hidrógeno monoatómico, más bien la temperatura tiene una influencia directa con la reacción de reducción de calcopirita. Estos hallazgos encontrados para el efecto de la concentración de ácido y la temperatura sobre la velocidad de reducción de calcopirita, revelan que la reacción que controla a todo el proceso de lixiviación, es la reducción de calcopirita.

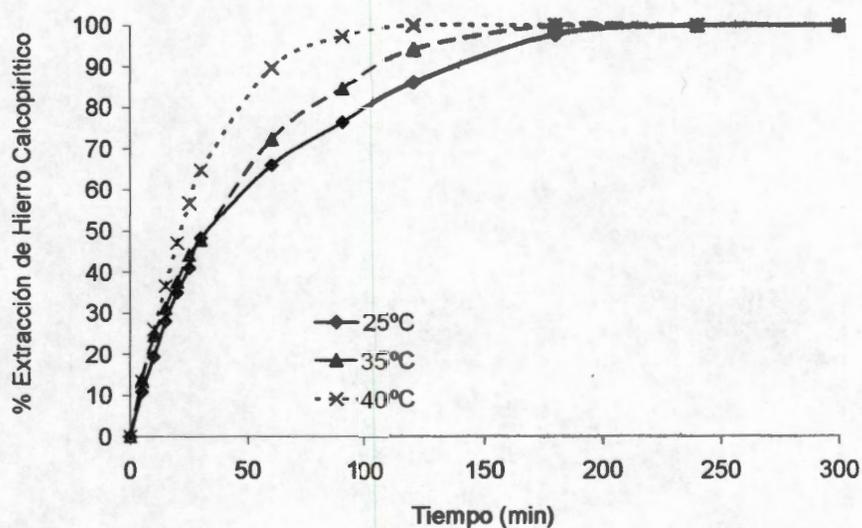


Figura 51. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes temperaturas. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H₂SO₄, con una corriente constante de 0.7 A, usando una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

3.2.4. Lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita en régimen potenciostático con distintos materiales catódicos

Se ha visto que los cambios en la velocidad de la lixiviación reductiva, causados por las variaciones en la concentración ácida y la temperatura en los experimentos galvanostáticos, están directamente relacionados con la reacción de reducción de calcopirita y no con la generación de hidrógeno monoatómico. Sin embargo, aún no ha quedado identificado el principal agente reductor en este proceso de lixiviación. El hecho de controlar la corriente (experimentos galvanostáticos) sugiere, desde el punto de vista de la teoría de Biegler (Biegler et al., 1976)^[11], que se está controlando la

velocidad de transferencia electrónica desde el cátodo hacia el mineral.

Se concluyó, a partir de los resultados presentados en la Figura 47, que el aluminio es el mejor productor de hidrógeno monoatómico en condiciones de potencial de controlado. Por tanto, en el siguiente grupo de experimentos, la lixiviación reductiva de calcopirita se realizó imponiendo un potencial constante de -1.15V vs SSE sobre diferentes materiales catódicos (aluminio, cobre y RVC), el cual corresponde a los siguientes sobrepotenciales de -0.36 , -0.71 y -1.037V , respectivamente en $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C . En la Figura 52, se presenta la extracción de hierro calcopirítico versus tiempo para los diferentes materiales catódicos a potencial constante. Los resultados muestran una velocidad diferente con cada material; para el cátodo de aluminio, la velocidad de reducción de calcopirita es más rápida, alcanzando el 100% de conversión en 180 minutos, mientras para los materiales de cobre y RVC se obtiene una conversión del 65 y 30%, respectivamente, en el mismo tiempo. Estas diferencias en la velocidad de reducción de calcopirita, coinciden perfectamente con el comportamiento observado en las curvas de polarización de la Figura 47, en donde a cualquier potencial de polarización controlada, el aluminio era el mejor productor de hidrógeno monoatómico, seguido por el cobre, y el carbón vítreo. Por lo tanto, resulta evidente que la velocidad de reducción de calcopirita está asociada directamente con la velocidad de producción de hidrógeno monoatómico. Lo anterior indica que la reducción de calcopirita está siendo asistida por el hidrógeno monoatómico que se produce sobre la superficie del material catódico.

De acuerdo al mecanismo de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) discutido anteriormente, también se puede formar hidrógeno molecular bajo estas condiciones, y por tanto se podría considerar a éste tipo de hidrógeno como un posible agente reductor. Si esto fuera cierto, el hidrógeno molecular viajaría hacia la solución y reaccionaría con el mineral; sin embargo los resultados mostrados anteriormente en la sección 3.2.1., referentes al lugar de interacción de la partícula mineral de calcopirita con el agente reductor, demostraron que la reducción de calcopirita solamente ocurre cuando ésta se encuentra en contacto físico con la superficie del cátodo polarizado, y es en este lugar en donde se encuentra el hidrógeno monoatómico adsorbido. Por tanto, la consideración del hidrógeno molecular como el principal agente reductor es improbable.

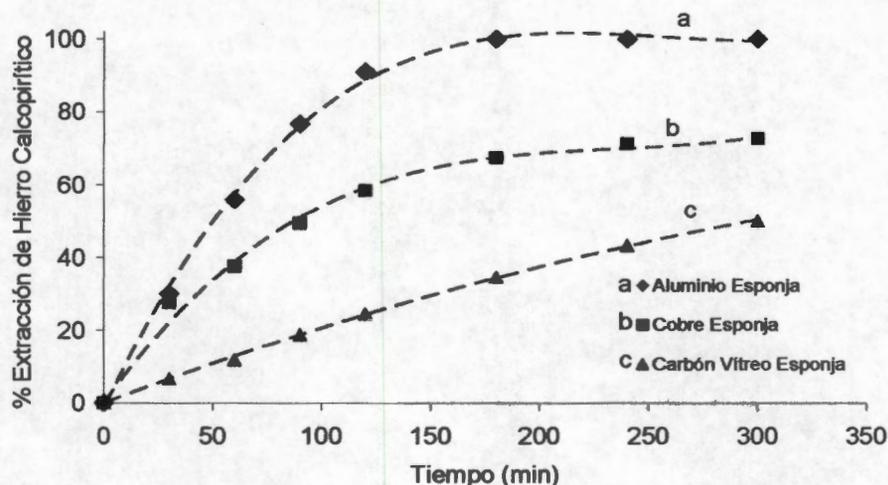


Figura 52. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo para diferentes materiales catódicos imponiendo un potencial controlado de $-1.15V$ vs SSE. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H_2SO_4 a $25^\circ C$ con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de diferentes materiales y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

En la Figura 53 se presenta otra evidencia de que la reducción de calcopirita está siendo asistida por el hidrógeno monoatómico, en donde está graficada la corriente resultante de aplicar un potencial de $(-1.15V)$, para los casos con aluminio y RVC de los experimentos de la Figura 52, como una función del tiempo. En ambos materiales, es posible observar que la corriente es prácticamente constante durante todo el experimento de reducción. Si se tratara de una transferencia electrónica directa, es decir que el electrón se transfiere directamente del cátodo hacia la calcopirita, la corriente tendría que cambiar, con el tiempo, especialmente cuando la especie reducible (calcopirita) ha sido consumida. Este comportamiento es característico para experimentos potencioestáticos en electroquímica (Bard et.al., 2001)^[33]. Sin embargo, lo anterior no ocurre para el caso del cátodo de aluminio, en donde en un tiempo de 150 minutos, la calcopirita se consumió totalmente (Figura 52) y aún así la corriente se mantuvo constante (Figura 53, curva a). Esto implica que los electrones están siendo empleados para reducir el medio ácido, y en este caso, la corriente cambiaría hasta que se consumiera todo el medio, situación que no ocurre en los experimentos de lixiviación.

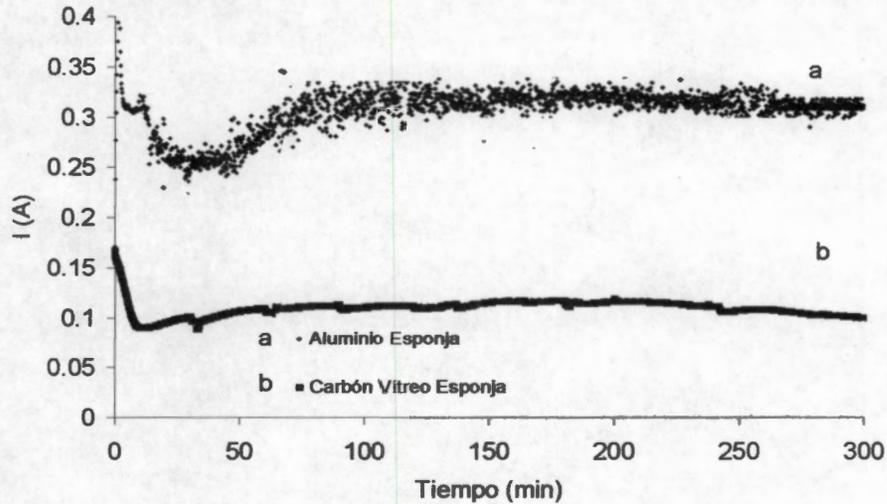


Figura 53. Comportamiento de la corriente vs tiempo para los experimentos de lixiviación mostrados en la Figura 52 (modo potencioestático a -1.15V vs SSE).

Como se comentó anteriormente, las curvas de polarización de la Figura 47, revelaron que el cátodo de aluminio es el mejor productor de hidrógeno monoatómico, y conforme se aumenta el sobrepotencial, la respuesta en corriente es mayor; este comportamiento está asociado directamente con la cantidad de hidrógeno monoatómico producido. Al realizar experimentos de lixiviación, en distintos sobrepotenciales es de esperarse que se tengan diferentes velocidades de reducción de calcopirita. En la Figura 54 se muestra el comportamiento de la extracción de hierro calcopirítico con el tiempo a tres diferentes potenciales catódicos controlados -1 , -1.05 y -1.15 V vs SSE, que corresponden a los sobrepotenciales π de -0.2 , -0.25 y -0.36 V, respectivamente. Es evidente que conforme se aumenta el potencial catódico de -1 V vs SSE a -1.05 y -1.15 V vs SSE, se presenta un incremento considerable en la velocidad de reducción de la calcopirita. También se puede observar que para una condición energética de -1.15 V vs SSE (Figura 54, curva a), se alcanzó el 100% de conversión en un tiempo de 180 minutos, mientras que a -1.05 V vs SSE (Figura 54, curva b) se obtuvo un 65% y a -1 V vs SSE solamente se convirtió el 15%.

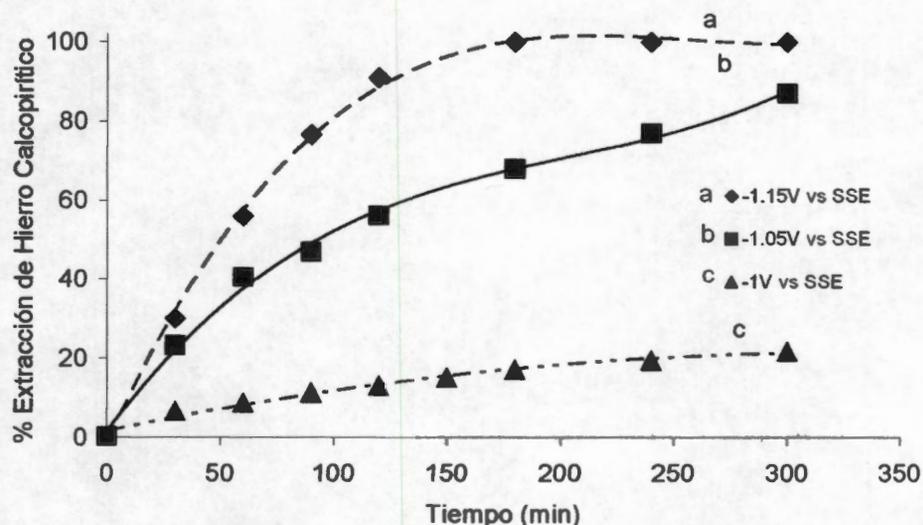


Figura 54. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, imponiendo en un cátodo de aluminio diferentes potenciales. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H_2SO_4 a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

Estos cambios en la velocidad de reducción de calcopirita, a diferentes potenciales de operación, pueden ser explicados por el hecho de que en cada condición energética, se produce una diferente cantidad de hidrógeno monoatómico. Se puede demostrar lo anterior al localizar los sobrepotenciales de operación de -0.2, -0.25 y -0.36 V en la Figura 47; cabe recordar que éstos corresponden a los potenciales catódicos de -1, -1.05 y -1.15 V vs SSE impuestos sobre el aluminio en la lixiviación reductiva de la Figura 54. Por tanto en la Figura 47, para el caso del aluminio, es evidente que conforme se aumenta el sobrepotencial de -0.25 a -0.36V se produce un incremento en la respuesta en corriente, la cual está asociada a una mayor producción de hidrógeno monoatómico. Para los casos de -0.25 y -0.36V, los experimentos de lixiviación operaron en la misma zona cinética, que corresponde a una generación rápida de hidrógeno monoatómico y recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular. Sin embargo, para el caso de -0.2 V, se puede observar en la Figura 47 que el reactor se operó en la zona cinética, donde la producción de hidrógeno monoatómico controla el proceso. Esto último revela, una vez más, que el hidrógeno monoatómico es el principal agente reductor en este proceso reductivo dado a que la velocidad de reducción de calcopirita es extremadamente lenta. A esta condición se presentó la reducción más lenta, debido a que se produce mucho menos hidrógeno monoatómico comparado con las polarizaciones de -0.25 y -0.36V.

Más aún, en la Figura 55-A, el comportamiento de la corriente vs tiempo para los mismos tres experimentos de lixiviación (-1, -1.05 y -1.15 V vs SSE), presentó una tendencia constante en cada uno de ellos. De manera particular, al analizar el caso de -1.15 V vs SSE, se puede apreciar algo interesante: la corriente es prácticamente 0.3 A durante todo el experimento (Figura 55-A, curva a), y adicionalmente el grado de conversión de la calcopirita no afectó a la corriente producida (Figura 55-B). Esto muestra, como ya se mencionó anteriormente, que el proceso de reducción de calcopirita es asistido, ya que en el caso contrario, habría algún cambio en corriente conforme disminuye la concentración de calcopirita, y no sucede así en este proceso. Por lo tanto, la corriente está siendo empleada prácticamente para reducir el medio ácido, la cual está asociada, como ya se demostró anteriormente, con la reacción de evolución de hidrógeno.

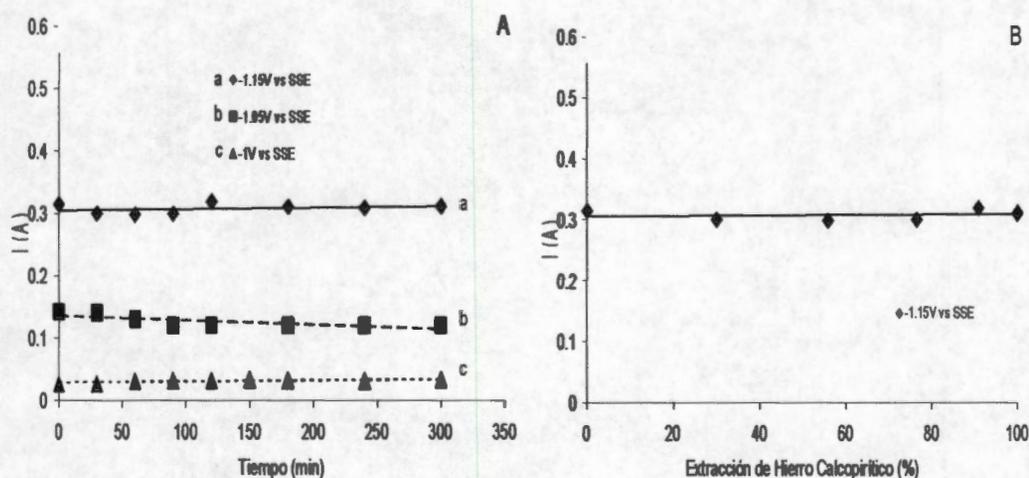


Figura 55. Comportamiento de la corriente vs (A) tiempo y (B) extracción de hierro calcopirítico para los experimentos de la Figura 54.

Una manera de probar que la corriente está siendo empleada solamente para reducir el medio ácido, se presenta en las Figuras 56 y 57, donde se muestra el comportamiento de la corriente producida (Figura 56) y el voltaje de celda (Figura 57) con el tiempo para la lixiviación reductiva a potencial controlado de -1.15 V vs SSE con (A) y sin calcopirita (B). Al analizar el comportamiento de la corriente y el voltaje de celda para la lixiviación reductiva con calcopirita (Figuras 56 y 57, curva A), se observa que éstos prácticamente son constantes, alrededor de 0.3 A y 3.2 V, respectivamente. Después de los 120 minutos, se separó el concentrado de calcopirita de la solución ácida por filtración y se continuó el experimento de lixiviación reductiva, sin los sólidos. Se encontró que la corriente y el voltaje de celda nuevamente se mantuvieron constantes en el tiempo (Figuras 56 y 57, curva B). Además, se presentaron los mismos valores, de

0.3 A y 3.2 V, que en el caso de la lixiviación reductiva con calcopirita. Esto último confirma que la respuesta en corriente corresponde a una reacción electroquímica que se está llevando a cabo con la solución y no con la partícula mineral. Una vez más, se demuestra que el proceso de reducción de calcopirita está siendo asistido por la especie de hidrógeno monoatómico producida sobre la superficie del cátodo.

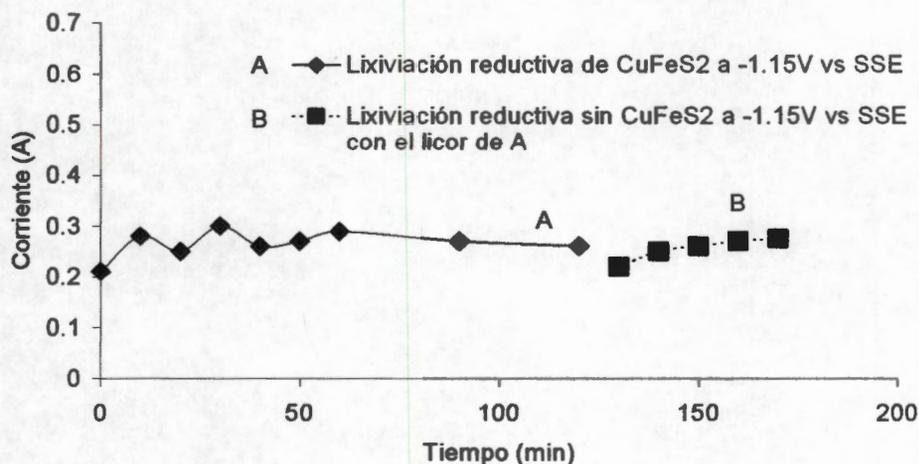


Figura 56. Comportamiento de la corriente vs tiempo para la lixiviación reductiva (A) con 2.5 g del concentrado de calcopirita, a -1.15V vs SSE sobre el cátodo de aluminio, en 250 mL de $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C con 600 rpm; y (B) sin concentrado de calcopirita empleando la misma licor, obtenida en A, sujeta a las mismas condiciones de potencial catódico, temperatura y agitación. En ambos experimentos se empleó una celda electrolítica que consistía de un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA dividida por una membrana aniónica.

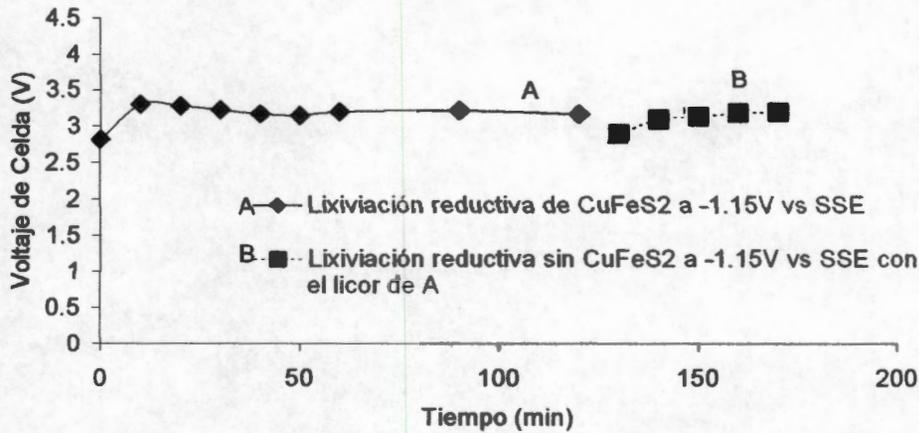


Figura 57. Comportamiento del voltaje de celda vs tiempo para los experimentos mostrados en la Figura 56.

De acuerdo con el análisis de resultados realizado, se puede concluir que la reacción de evolución de hidrógeno está ocurriendo sobre la superficie del cátodo.

Generación del hidrógeno monoatómico sobre la superficie del cátodo (M-Hads).



Recombinación electroquímica a hidrógeno molecular.



Dependiendo del potencial de polarización, existen dos regiones controladas cinéticamente: A bajos potenciales de polarización ocurre la reacción elemental 35 y a altos potenciales de polarización, la reacción está controlada por una generación rápida de hidrógeno monoatómico (reacción 35), y una recombinación electroquímica lenta a hidrógeno molecular (reacción 36). También, se demostró que el principal agente reductor responsable de reducir a la calcopirita en este proceso es el hidrógeno monoatómico generado en la superficie del cátodo.

3.2.5. Análisis termodinámico

Una vez determinado experimentalmente que la reducción de calcopirita en este proceso es asistida por el hidrógeno monoatómico, y sabiendo que uno de los productos de la reducción de calcopirita es la calcocita, se podría realizar un análisis termodinámico de la reducción de calcopirita a calcocita para corroborar que el hidrógeno monoatómico está asistiendo este proceso reductor. Para cumplir este propósito, se evaluó el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG_{rxn}^0 , para la reacción de reducción de calcopirita a 25°C, considerando ya sea al hidrógeno monoatómico ó al hidrógeno molecular, como el agente reductor. Para ello se emplearon los valores estándares de la energía libre de Gibbs de formación, ΔG_f^0 , (ver Tabla 1, anexo II) para cada una de las especies químicas que participan en las reacciones químicas.

El ΔG_{rxn}^0 para la reducción de calcopirita a calcocita, empleando hidrógeno monoatómico como agente reductor fue espontáneo ($\Delta G_{rxn}^0 < 0$) (reacción 1, Tabla1). Sin embargo, de los experimentos mostrados anteriormente se encontró que el hidrógeno molecular se producía simultáneamente, por tanto éste último podría ser considerado como un posible agente reductor. Si bien es cierto, que en la sección anterior se demostró que la reacción de reducción de calcopirita solamente ocurre en la superficie del cátodo de aluminio, en donde está presente el hidrógeno monoatómico, es ilustrativo hacer el cálculo de espontaneidad termodinámica, empleando al hidrógeno molecular como el agente reductor en este caso. En la Tabla 1, se puede observar que la reducción de calcopirita a calcocita tuvo un valor de $\Delta G_{rxn}^0 > 0$; lo que significa que la reacción de reducción por hidrógeno molecular no es posible a 25°C.

Tabla 1. ΔG_{rxn}^0 a 25°C para la reducción de calcopirita a calcocita considerando al hidrógeno monoatómico ó molecular como el principal agente reductor.

<i>Reducción de calcopirita empleando hidrógeno monoatómico ó molecular como agente reductor</i>		ΔG_{rxn}^0 (KJ)
1.	$2CuFeS_{2(s)} + 2H_{(g)} + 4H_{(aq)}^+ \rightarrow Cu_2S_{(s)} + 3H_2S_{(g)} + 2Fe_{(aq)}^{2+}$	-381
2.	$2CuFeS_{2(s)} + H_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ \rightarrow Cu_2S_{(s)} + 3H_2S_{(g)} + 2Fe_{(aq)}^{2+}$	+26

3.2.6. Conclusiones

Con la finalidad de determinar el sitio de interacción de la partícula de calcopirita con el principal agente reductor, se usaron pastas de carbón conteniendo el concentrado de calcopirita (CP-CC); colocándolas como sensores en diferentes posiciones relativas al cátodo de aluminio sujeto a un potencial fijo en una celda electrolítica. La caracterización electroquímica de las superficies de estas pastas de carbón reveló que solamente se reduce la calcopirita cuando está en contacto físico con el cátodo. Esto indicó que cualquier especie responsable de realizar la reducción de calcopirita no puede ser transportada en el electrolito.

Se encontró que para los tres materiales estudiados (aluminio, cobre y carbón vítreo reticulado (RVC)) se presentan dos zonas de polarización que dependen del potencial, a potenciales de polarización bajos cercanos al OCP, la generación del hidrógeno monoatómico controla el proceso cinético. Conforme se aumenta el potencial de polarización se presenta un cambio de mecanismo, en donde la generación de hidrógeno monoatómico es la etapa más rápida y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular es la etapa lenta. También se pudo observar que la generación de hidrógeno monoatómico depende fuertemente de la acidez y la temperatura de la solución. Además, se determinó que el cátodo de aluminio es el mejor productor de hidrógeno monoatómico, seguido del cobre y el carbón vítreo.

Al efectuar experimentos de lixiviación reductiva de calcopirita, en una celda electrolítica con membrana aniónica de separación, empleando como cátodos al aluminio, cobre y RVC en el régimen potencioestático (a potencial controlado), también se encontró que el aluminio es el material más eficiente para realizar la reducción de calcopirita, seguido por el cobre y el RVC, tal y como se predijo en las curvas de polarización a nivel micro-electrólisis. El análisis de la respuesta de la corriente vs tiempo para los experimentos con aluminio y RVC, reveló una tendencia constante, refutando la teoría de Biegler de que el mineral es electro-reducido directamente por la acción de los electrones sobre la partícula de calcopirita (1976)^[11], dado a que se esperaría un cambio en la corriente cuando la calcopirita es consumida, lo cual no ocurre. Más aún, cuando la lixiviación reductiva es efectuada sin mineral, se encontró que la respuesta en corriente es la misma, probando que no es el mineral que está siendo reducido directamente. Por tanto, se identificó como principal agente reductor de la calcopirita en este proceso a la especie reactiva de hidrógeno monoatómico, generada en

la superficie del cátodo.

Hasta el momento, se ha revelado la identidad y la naturaleza del principal agente reductor en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita. Sin embargo, aún falta por entender la naturaleza de las reacciones de reducción que ocurren en la partícula mineral de calcopirita. Esto último se presenta en la siguiente sección.

3.3. Determinación de las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita

Una vez conocido por un lado las reacciones que ocurren sobre la superficie del cátodo, así como la identidad del principal agente reductor, en esta sección, se busca determinar las reacciones que ocurren en la partícula de calcopirita en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida. Para ello, se muestran los resultados de la cuantificación del hierro total y del ión ferroso en las lixivaciones, lixiviación de cobre a partir de residuos obtenidos en la lixiviación reductiva de calcopirita, caracterización con pasta de carbón y difracción de rayos -X, de los residuos obtenidos en las lixivaciones reductivas del concentrado de calcopirita, y fases puras de calcopirita y calcocita empleando distintos tiempos de reacción (1, 3 y 5 h) y materiales catódicos (aluminio, cobre y RVC) así como la caracterización por rayos-X de los residuos sólidos (húmedos) recién obtenidos en las lixivaciones reductivas con y sin contacto del aire ambiental.

Como se ha visto en las figuras de lixiviación anteriores, así como en otros trabajos (Biegler et.al., 1976 y Dreisinger et.al., 2002)^{3 y 11}, la reducción de calcopirita libera hierro a la solución. Estos autores han sugerido que el hierro producido en la lixiviación es el ión ferroso (ver ecuación 4). Sin embargo, hasta el momento no hay evidencia experimental de esto. En este trabajo se determinará la especie de hierro que se produce y se libera a la solución, ya que ésta permitiría plantear las reacciones de reducción de la calcopirita.

En la Figura 58 se muestran los resultados de un experimento de lixiviación reductiva de calcopirita, siguiendo el avance de la reacción mediante el análisis del hierro extraído. Se presenta la curva de las ppm de hierro total (curva punteada) y las ppm de ión ferroso (curva continua) vs tiempo, medidas mediante el espectro de absorción atómica y el UV/VIS, respectivamente. Se puede observar que la cantidad de especie del ión ferroso prácticamente coincide con la cantidad total del hierro presente en la solución para cualquier tiempo de reacción. Esto demuestra experimentalmente que la especie de hierro producida en la reducción de la calcopirita es el ión ferroso. De tal forma que esta especie tendrá que ser considerada como un producto de reacción al momento de plantear el mecanismo de reducción de la calcopirita.

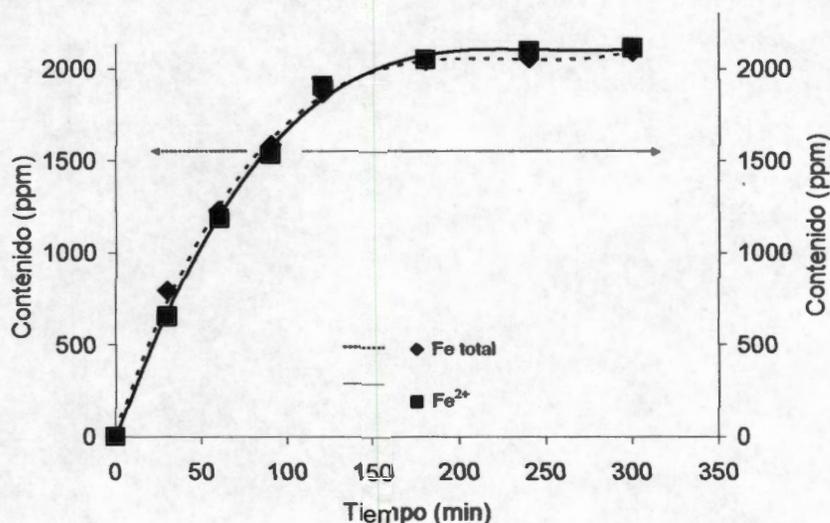


Figura 58. Cuantificación de la extracción de hierro calcopirítico, como hierro total e ión ferroso vs tiempo, imponiendo en el cátodo de aluminio - 1.15V vs SSE. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H₂SO₄ a 25°C a 600 rpm. Se empleó una celda electrolytica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

3.3.1. Caracterización Electroquímica (CPEs) y por Difracción de Rayos-X de los residuos secos obtenidos a diferentes tiempos de reacción

Con la finalidad de conocer la transformación a los productos en la fase sólida (partícula de calcopirita), se realizaron lixiviaciones reductivas del concentrado de calcopirita a diferentes tiempos de reacción (1, 3 y 5 h). En la Figura 59, se presenta el comportamiento de la extracción de hierro calcopirítico en un experimento de lixiviación de 5 h. Se puede observar que a los 60 minutos se alcanza un 65% de extracción de hierro calcopirítico, mientras que al aumentar el tiempo a 180 minutos se obtiene un 96% de conversión, posteriormente al final del experimento (300 minutos) se obtiene el 100%. Es importante mencionar que esta curva solamente muestra el progreso de la reacción al ir liberando hierro calcopirítico. Consecuentemente, para conocer los productos en la fase sólida, es necesario caracterizar los residuos a 1, 3 y 5 h, y así posteriormente poder plantear el mecanismo de reducción de la calcopirita.

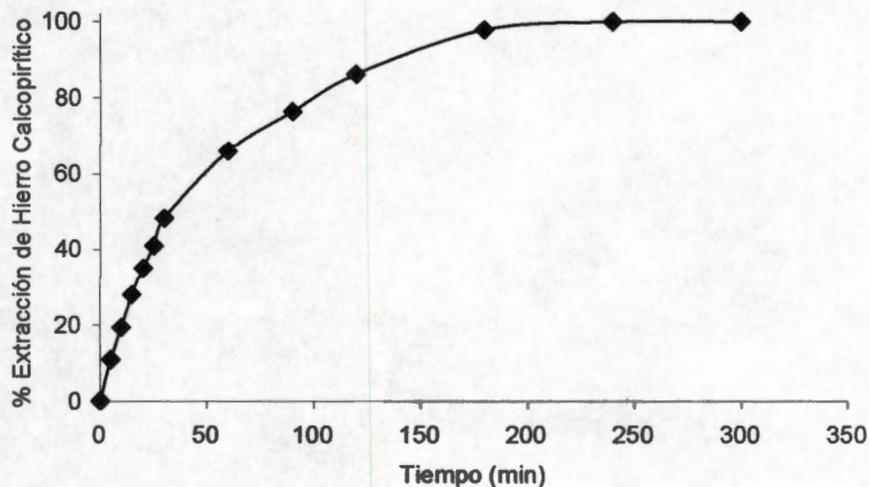


Figura 59. Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, a corriente constante de 0.7 A. Se colocaron 2.5 g del concentrado en 250 mL de 1M H₂SO₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

Para caracterizar los residuos sólidos se emplearon dos técnicas: la técnica electroquímica de los electrodos de pasta de carbón para identificar las fases de sulfuro de cobre presentes en el mineral, tal y como se realizó en trabajos anteriores por (Gerlach et.al. (1983)^[26], Elsherief et.al. (1995)^[28] y Nava et.al. 2006)^[29], y la técnica de difracción de rayos-X para poder observar que le sucede tanto a las fases de sulfuro de cobre como a las otras fases presentes en el concentrado de calcopirita. Se realizó en una primera instancia la caracterización, por difracción de rayos-X, del mineral concentrado de calcopirita sin lixiviar, mostrado en la Figura 60. Las fases principales presentes en el concentrado de calcopirita son: calcopirita (CuFeS₂), sulfuro de hierro (FeS), galena (PbS) y esfalerita (ZnS).

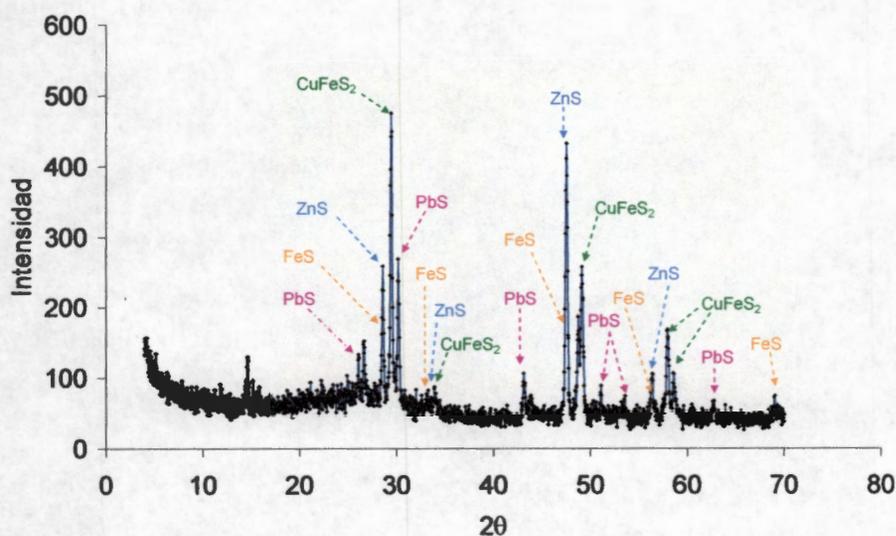


Figura 60. Diffractograma de Rayos-X para el concentrado de calcopirita fresco a 25°C.

Una vez determinadas las fases minerales presentes en el concentrado de calcopirita, se llevó a cabo la caracterización por difracción de rayos-X para muestras de residuos sólidos secos retiradas a 1, 3 y 5 h (Figura 61, A, B y C, respectivamente), en el experimento de lixiviación reductiva (Figura 59). Se puede observar que, al realizar la caracterización del residuo de 1 h (ver Figura 61-A), el diffractograma de rayos-X revela dos fases nuevas de cobre; identificadas como cuprita (Cu_2O) y calcocita (Cu_2S), las cuales no aparecían en el diffractograma mostrado para el mineral fresco (Figura 60). Es posible observar que la cuprita se encuentra en mayor proporción comparada con la calcocita. También, se aprecia que aparece la señal de calcopirita (CuFeS_2), lo cual es esperado puesto que a este tiempo no ha reaccionado toda (Figura 59). Con respecto a las otras fases del mineral, éstas permanecen sin modificación química alguna. También es importante recalcar que continúa apareciendo la señal del FeS , por lo que se puede concluir que el hierro lixiviado en el proceso es exclusivamente de la calcopirita.

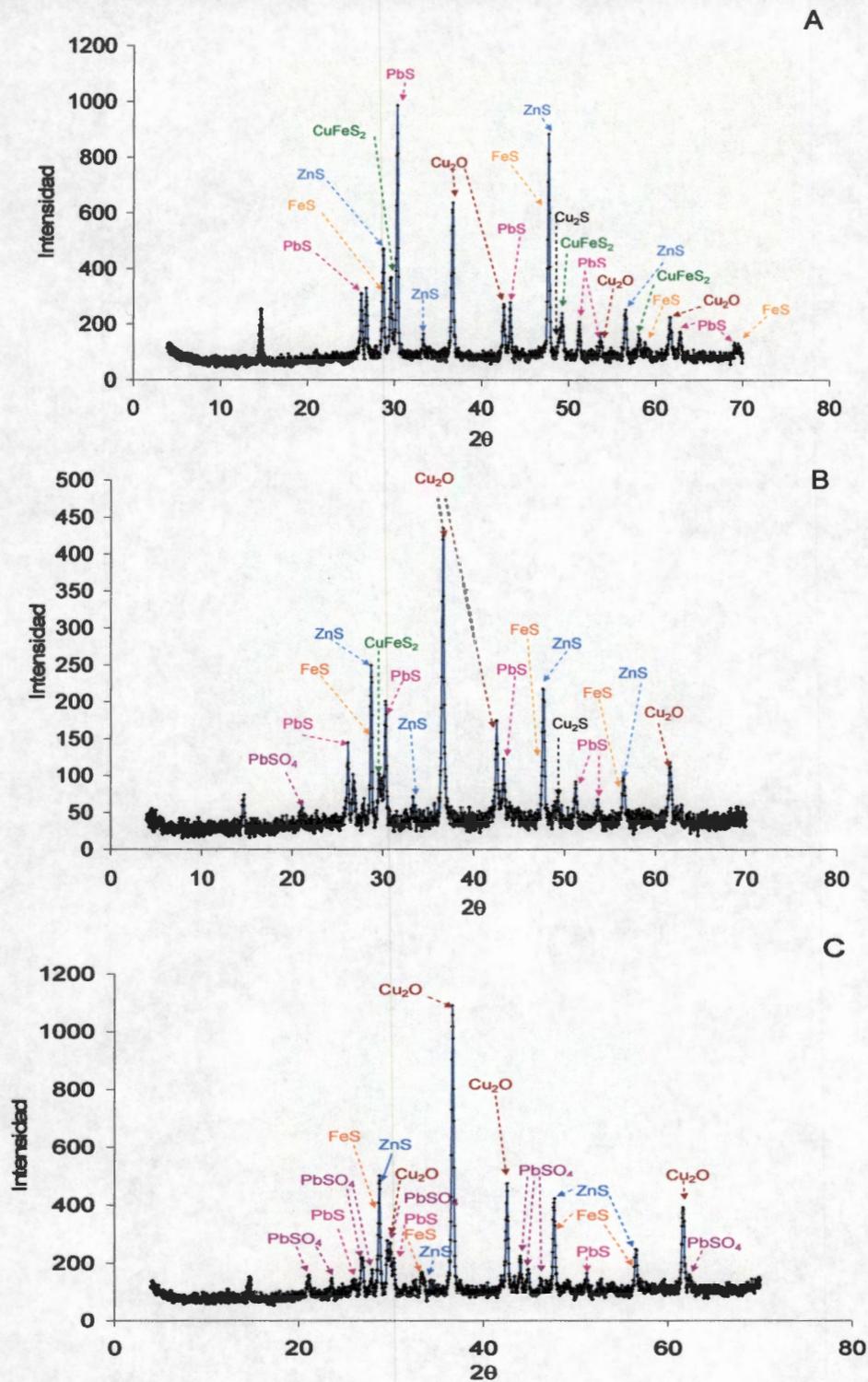


Figura 61. Difractogramas de Rayos-X a 25°C para residuos sólidos secos, del experimento mostrado en la Figura 59, retirados a (A) 1 h , (B) 3 h. y (C) 5 h.

Por otro lado, se caracterizó electroquímicamente los mismos residuos (1, 3 y 5 hrs.) por la técnica de los electrodos de pasta de carbón en un electrolito soporte ácido de 1.7M H₂SO₄. En la Figura 62-A, se muestra el voltamperograma en sentido positivo correspondiente al mismo residuo de 1 h (curva A), donde se observan dos picos I y II; de acuerdo con trabajos anteriores (Gerlach et.al, 1983^[26] y Nava et.al., 2006)^[28], se ha concluido que el pico II corresponde a la señal característica de oxidación de la calcocita, mientras que el pico I se refiere a la señal característica de oxidación del cobre metálico (Gerlach and Kuzeci et.al., 1983)^[28]. Estos resultados parecen contradecir los resultados de Rayos-X para el mismo residuo de 1 h. Analizándolos más a detalle, se puede observar que la calcocita se detectó tanto con las pastas de carbón como con los rayos-X. Sin embargo, la señal de cuprita Cu₂O no aparece en las pastas de carbón porque, a diferencia de la calcocita, la cuprita en medio ácido (1.7M H₂SO₄) reacciona (Habashi et.al., 1999)^[2].

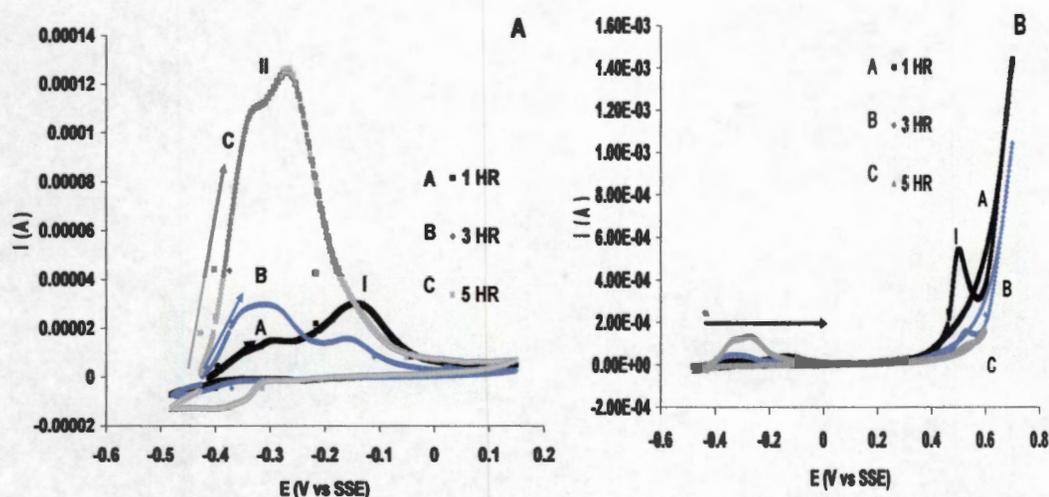


Figura 62. Caracterización Electroquímica de muestras sólidas secas retiradas del reactor a 1, 3 y 5h. (A) Comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPEs-M para 1, 3 y 5h. (B) Comparación de los voltamperogramas cíclicos para CPEs-M con las mismas muestras sólidas en un intervalo de potencial extendido de -0.5 a 0.7 V vs SSE. Los voltamperogramas se realizaron en 1.7M H₂SO₄ a 25°C, iniciando barridos de potencial en dirección positiva a 20 mVs⁻¹ a partir del OCP de la muestra a 1, 3 y 5 h (-0.411, -0.426 y -0.429 V vs SSE, respectivamente).

De hecho un análisis termodinámico predice el fenómeno anterior. En la Figura 63, se muestra un diagrama de Pourbaix para especies de Cu-O, en donde es posible observar que a pH's ácidos entre 0 y 5, aproximadamente, las especies de cobre estables

son el cobre metálico y cobre iónico, mientras que al aumentar el pH arriba de 5 aparece ya la cuprita Cu_2O . De acuerdo con los Rayos-X, el residuo a 1 h contiene cuprita Cu_2O (Figura 61-A); entonces al hacer la pasta con este residuo y sumergirlo en el electrolito soporte ácido ($1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$), lo que sucede con la cuprita de la pasta de carbón es que se desproporciona a cobre metálico y cobre iónico (de acuerdo a la Figura 63). Esto explica la ausencia de la cuprita en las CPEs y porque solamente se ve un pequeño pico II correspondiente a cobre metálico en la Figura 62-A.

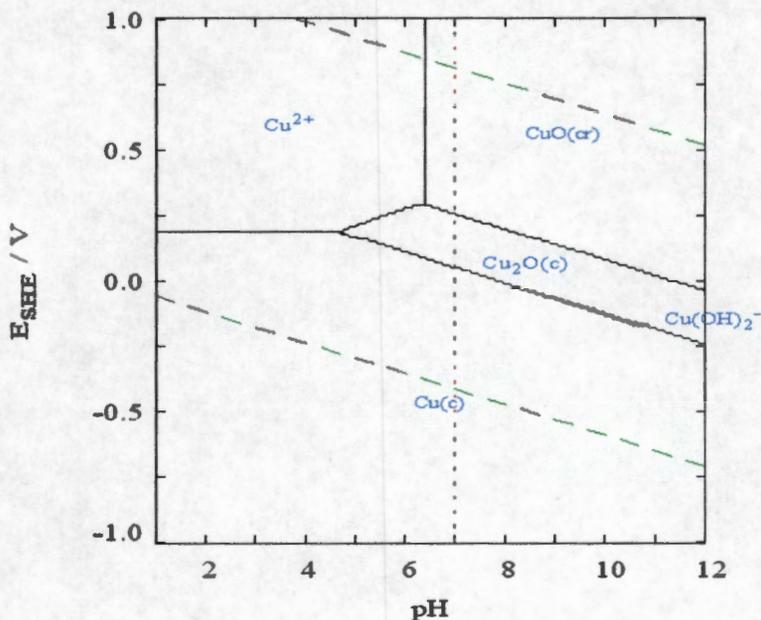


Figura 63. Diagrama de Pourbaix para el sistema de Cu-O a 25°C elaborado en el programa Medusa.

En la Figura 62-B, se muestra el voltamperograma del mismo residuo de 1 h (curva A) extendido a potenciales más positivos, en donde se observa un pico I que corresponde a la ruptura de calcopirita que no reaccionó (Arce et.al, 2002^[24] y Nava et.al., 2006^[26]). Esto es lógico dado que la calcopirita no se consumió en su totalidad. Por lo tanto, este resultado coincide con los rayos-X del mismo residuo (Figura 61-A).

En resumen, al conjuntar ambas técnicas de caracterización se puede concluir que los productos de la reducción de calcopirita al tiempo de 1 h son: calcocita (Cu_2S) en menor proporción y cuprita (Cu_2O) como el producto mayoritario. Además, se debe considerar que la técnica de los electrodos de pasta de carbón en medios electrolíticos

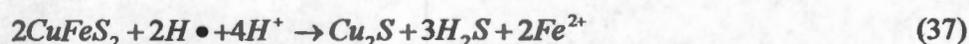
ácidos solamente funciona para realizar la caracterización de especies de sulfuro de cobre como calcocita (Cu_2S) y calcopirita (CuFeS_2), pero no para caracterizar el óxido de cobre (Cu_2O).

Por otro lado con respecto al residuo de las 3 h, la técnica de electrodos de pasta de carbón (curva B, Figura 62-A), muestra que el pico II correspondiente de manera indirecta a la cuprita (Cu_2O) crece más con respecto al del tiempo de una hora. También se aprecia que la calcocita (Cu_2S) se encuentra en menor proporción (pico I). Por otra parte, en la Figura 62-B (ver curva B), se vuelve a apreciar el pico I de ruptura de la calcopirita sin reaccionar; pero con una magnitud menor que el de una hora, significando que en este tiempo hay menos calcopirita sin reaccionar. Es importante señalar que al caracterizar por rayos-X este residuo también se presentan señales de cuprita y calcocita; además existe una señal de calcopirita (Figura 61-B) porque aún existe una pequeña cantidad de calcopirita sin reaccionar de acuerdo a la Figura 59. También es evidente, con respecto a las otras fases minerales, que la galena (PbS) está reaccionando en el reactor ya que aparecen señales de anglesita (PbSO_4).

Finalmente a un tiempo de 5 h la técnica de pastas de carbón (curva C, Figura 62-A) revela solamente una fase de cobre, que corresponde indirectamente a la cuprita Cu_2O , y de hecho a este tiempo ya no hay calcopirita tal y como se observa en la curva c (Figura 62-B), en donde el pico I prácticamente no está presente. Además, al realizar la caracterización de este residuo de 5 h por Rayos X, se ve en la Figura 61-C que solamente aparece como fase de cobre la cuprita Cu_2O ; ya no aparece calcopirita. Es relevante señalar que para este residuo tampoco aparece calcocita en ninguna de las dos técnicas de caracterización, lo que sugiere que la calcocita se transformó totalmente a cuprita. Con respecto a las otras fases minerales de FeS y ZnS permanecen sin modificación. Sin embargo, la PbS también se transforma en parte a anglesita PbSO_4 , tal y como se observó en el caso de las 3 h.

Con base en los resultados discutidos anteriormente para los diferentes tiempos de reacción de 1, 3 y 5 h., se establece que la reducción de la calcopirita produce calcocita (Cu_2S) en menor proporción y cuprita (Cu_2O), como especie de cobre mayoritaria para los tiempos de reacción de 1 y 3 h, posteriormente a las 5 h solamente se tiene como producto la cuprita (Cu_2O). Esto sugiere que la reducción de calcopirita sucede por etapas consecutivas pasando por calcocita y cuprita, siendo el paso de calcopirita a calcocita el más lento, y posteriormente la etapa de calcocita a cuprita, el más rápido. La reducción de calcopirita a calcocita es posible y ha sido estudiada por

varios autores Biegler, Dreisinger y Habashi^[2,3 y 11]. Este sistema reductivo no es la excepción dado a que se obtienen pequeñas cantidades de calcocita. Por lo tanto, sabiendo por un lado que el hidrógeno monoatómico es el principal agente reductor, que la reducción de la calcopirita requiere ácido y por otro que se produce calcocita y ión ferroso; se puede plantear la primera reacción química que ocurre en la partícula de calcopirita:



Sin embargo, para poder plantear la reacción, ó el conjunto de reacciones químicas, que corresponden a la transformación de calcocita a cuprita; se realizaron más experimentos, de lixiviación y caracterización, que dieron información de su naturaleza.

3.3.2. Caracterización por Difracción de Rayos-X de los residuos secos obtenidos en la lixiviación reductiva del mineral concentrado de calcopirita, calcopirita pura y calcocita pura

Para entender las reacciones para la formación de la cuprita (Cu_2O), en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita empleando un cátodo de aluminio, se realizaron varios procedimientos: por un lado, caracterizar por la técnica de difracción de rayos-X los residuos secos obtenidos en las lixivitaciones con otros materiales catódicos (cobre y RVC) en régimen galvanostático (Figura 49); también, realizar la lixiviación reductiva electro-asistida con calcopirita y calcocita puras empleando un cátodo de aluminio; finalmente evaluar la disolución del cobre presente en un residuo rico en cuprita, empleando la misma solución licor ácida proveniente del reactor de lixiviación reductiva electro-asistida.

Se ha visto que al realizar la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita, con un cátodo de aluminio, se obtiene como producto principal a la cuprita. Se contempló la posibilidad de que la cuprita se forma por algún tipo de interacción galvánica que tuviera el aluminio con alguna fase de cobre predecesora. Por ello, se llevó a cabo la caracterización de los residuos sólidos secos obtenidos en la lixiviación reductiva electro-asistida del concentrado de calcopirita, con otros materiales catódicos de cobre y RVC (Figura 49). En la Figura 64 se muestran los difractogramas obtenidos para el residuo obtenido con el cátodo de cobre (Figura 64-A) y RVC (Figura 64-B).

Para el caso con el cátodo de cobre, se sabe de la Figura 49 que se consumió toda la calcopirita, corroborado por el espectro de rayos-X en donde no se presenta ninguna señal de calcopirita (ver Figura 64-A). Se puede observar, al igual que en el caso del aluminio, que el producto principal es la cuprita (Cu_2O). Es importante recalcar que nuevamente las fases de FeS y ZnS no se modifican en el proceso de lixiviación. Con respecto a la fase de galena, ésta aparece en menor cantidad al final de la reacción, y aparece una nueva fase de anglesita PbSO_4 , probablemente a través de la reducción a plomo metálico el cual posteriormente se oxidó y precipitó con el sulfato presente en el medio.

Por otro lado, al analizar el caso del residuo obtenido con el cátodo de RVC, se puede observar (Figura 64-B) que el producto principal es Cu_2O , al igual que en el caso del cátodo de cobre y aluminio (Figura 49). Como la conversión de calcopirita fue al 100%, es esperado que en el espectro de rayos-X no aparezca la señal de calcopirita (Figura 64-B). También es evidente que se genera la fase de anglesita. Por otra parte las otras fases no se modificaron en el proceso de lixiviación. Después de haber analizado los residuos con cada uno de los materiales catódicos, se encontró que en todos ellos se produce cuprita, por lo que la generación de esta fase de cobre es totalmente independiente del tipo de material.

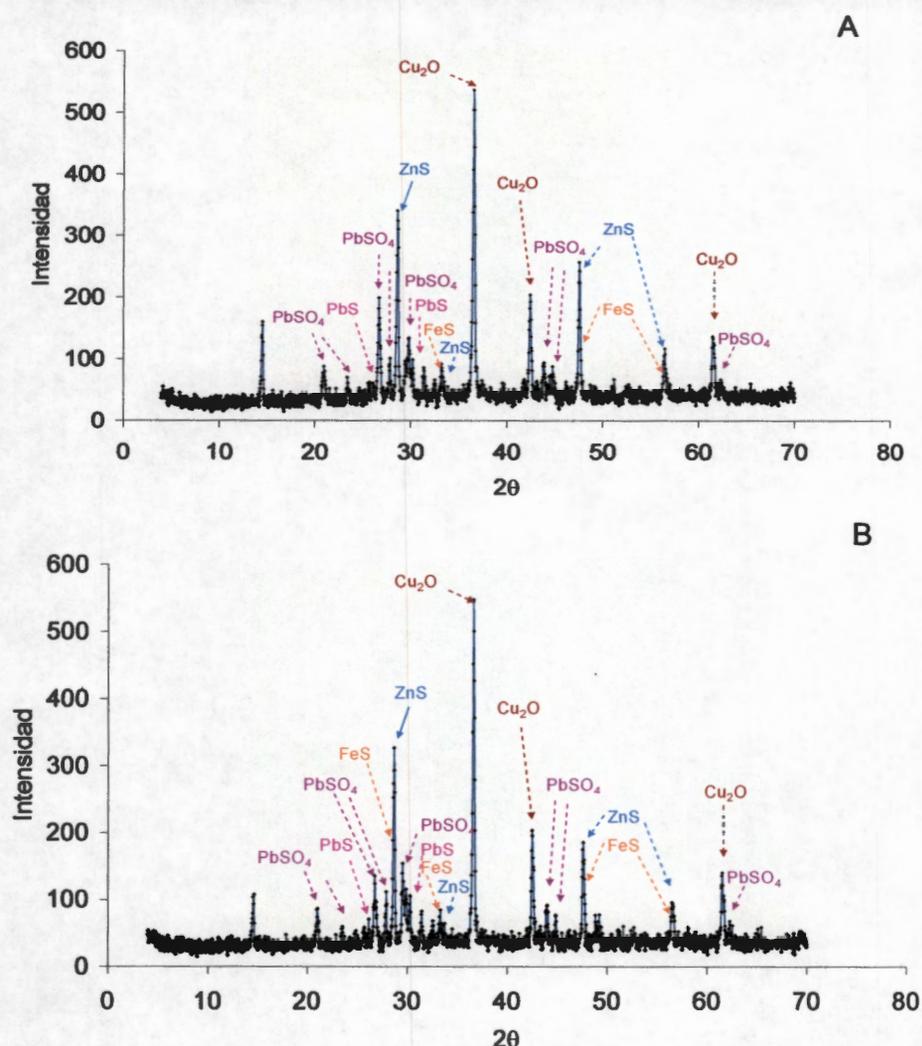


Figura 64. Difractogramas de Rayos-X a 25°C para los residuos sólidos de la figura 49, usando diferentes materiales catódicos (A) cobre y (B) RVC.

Es importante mencionar, que hasta ahora, todos los experimentos de lixiviación reductiva electro-asistida se han realizado con el mineral concentrado de calcopirita. Ha sido evidente en todos, que además de la reacción de calcopirita, se transforma la galena a anglesita. Por eso, surge otra posibilidad con respecto al mecanismo de formación de cuprita: es posible que la fase de cobre predecesora a la cuprita (calcocita, Cu_2S) pudiera estar interaccionando con la fase de galena (PbS). Consecuentemente, para poder evitar la posible interacción de los productos de cobre con otras fases minerales, es necesario realizar la lixiviación reductiva electro-asistida empleando calcopirita pura, sujeta a la misma condición galvanostática y de solución usada anteriormente con el mineral concentrado. En la Figura 65-A se muestra la extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, donde se puede apreciar que a 300 minutos se alcanza una conversión

completa de la calcopirita. Al realizar la caracterización por difracción de rayos-X del residuo seco, se puede observar en la Figura 65-B que su difractograma presenta solamente la señal de cuprita. Este resultado es importante dado que demuestra que la cuprita se forma exclusivamente por la reducción de calcopirita y no por la interacción con otras fases minerales.

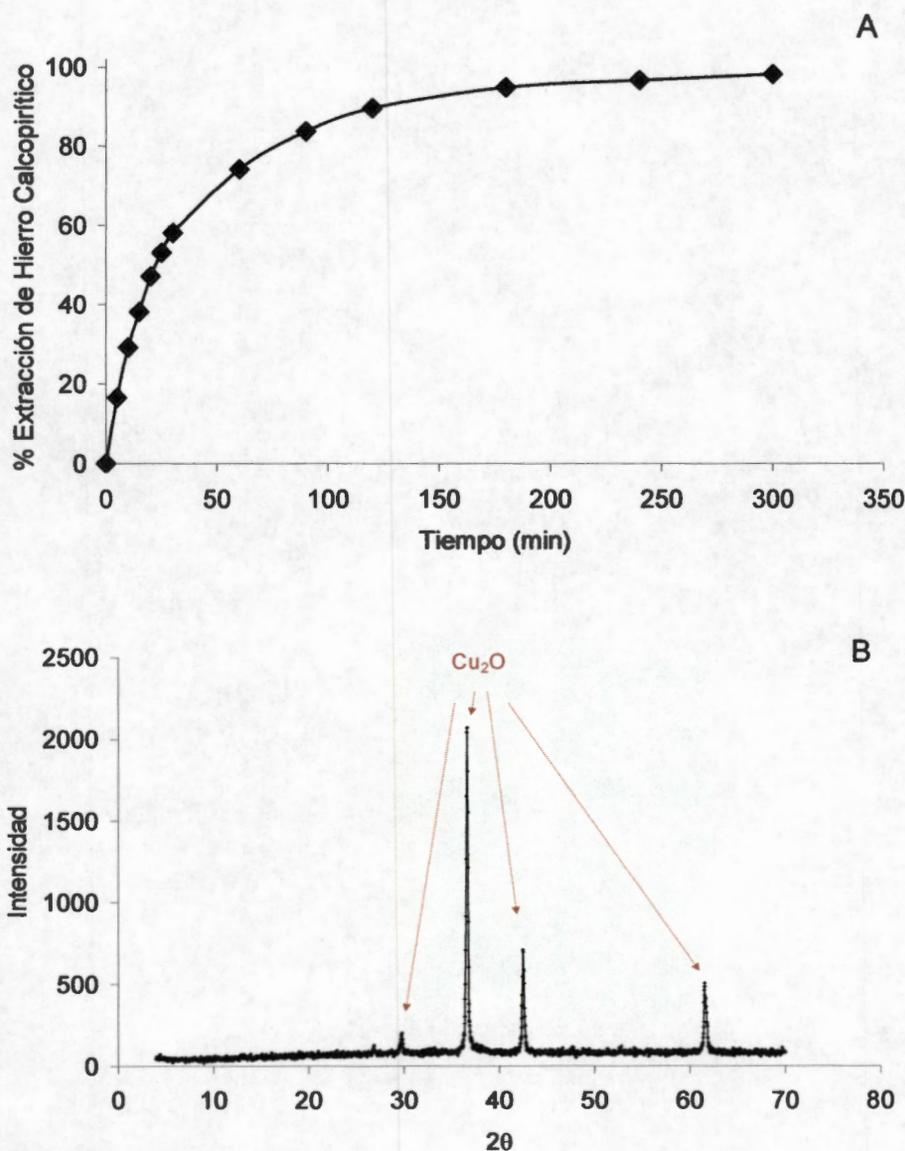


Figura 65. (A) Extracción de hierro calcopirítico vs tiempo, a una corriente constante de 0.7 A. Se colocaron 1.4878 g de calcopirita pura en 250 mL de 1M H_2SO_4 a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm. Se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica. (B) Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido de A.

De los experimentos de caracterización por la técnica de electrodos de pasta de carbón y por difracción de rayos-X, mostrados anteriormente (Figura 61 y 62 respectivamente), se sugirió que la formación de cuprita (Cu_2O) podría provenir de la descomposición de la calcocita (Cu_2S). Por lo tanto se realizó la lixiviación reductiva electro-asistida empleando calcocita pura. Dado a que la reducción de calcocita no libera hierro y ni cobre a la solución, durante la etapa de lixiviación reductiva, no se pudo seguir el avance de la reacción por esta vía. No obstante, se caracterizó el residuo sólido seco al final del experimento; en la Figura 66 se muestra el difractograma para este residuo, y se puede observar que el producto es la cuprita (Cu_2O). Esto revela que efectivamente se obtiene la cuprita a partir de la reducción de la calcocita. Sin embargo, aún no es suficiente para aclarar el mecanismo de reacción para la descomposición de calcocita.

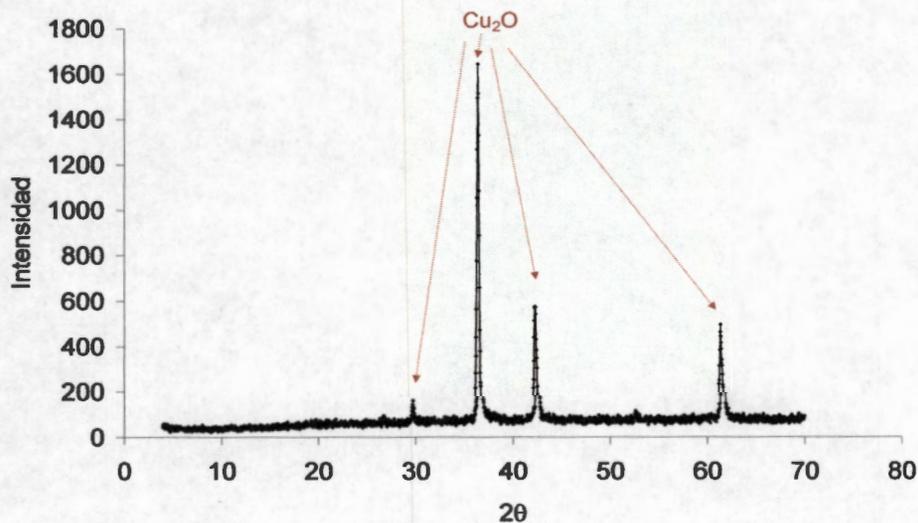


Figura 66. Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido obtenido al reducir 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL de 1M H_2SO_4 a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Para la reducción se empleó una celda electrolítica con un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA, dividida por una membrana aniónica.

Cabe señalar que en todos los experimentos de lixiviación reductiva tanto del concentrado de calcopirita como de las fases puras de calcopirita y calcocita, no se detectó cobre disuelto en la solución catódica del reactor. Surge la duda acerca de la manera de producir la cuprita en el reactor de reducción, ya que como se mostró en el diagrama termodinámico tipo Pourbaix para especies de cobre (Figura 63), la cuprita no es estable en medio ácido; cabe recordar que la solución empleada para las reducciones

fue 1 M H₂SO₄. Dado a que no es termodinámicamente posible producir cuprita en una solución ácida, es probable que este óxido de cobre se esta produciendo afuera del reactor al momento de filtrar el residuo de la reducción. Por lo tanto, si se vuelve a introducir un residuo rico en cuprita en la solución ácida del compartimiento catódico del reactor sin suministrar corriente, se observaría que el cobre de la cuprita se disolvería.

En la Figura 67-A, se muestra la extracción de cobre vs tiempo para un residuo rico en cuprita en la misma solución ácida, producido en el experimento de lixiviación reductiva del concentrado de calcopirita con un cátodo de aluminio (Figura 61-C). A los 30 minutos se extrajo el 90%, y a un tiempo de 180 minutos, se alcanza aproximadamente el 96% de disolución de cobre. Al realizar la caracterización de este último residuo mediante la difracción de rayos-X (Figura 67-B), se puede observar que ya no aparece la fase de cuprita, lo cual es una prueba más de que efectivamente se disolvió en el medio ácido del reactor. Con respecto a las otras fases minerales del concentrado, se puede apreciar, en la misma figura, que no presentan ninguna alteración.

Estos resultados revelan que la cuprita se está produciendo afuera del reactor de reducción. Sin embargo, falta determinar la identidad de la fase de cobre que se produce en el reactor de reducción y que es muy reactiva con el aire.

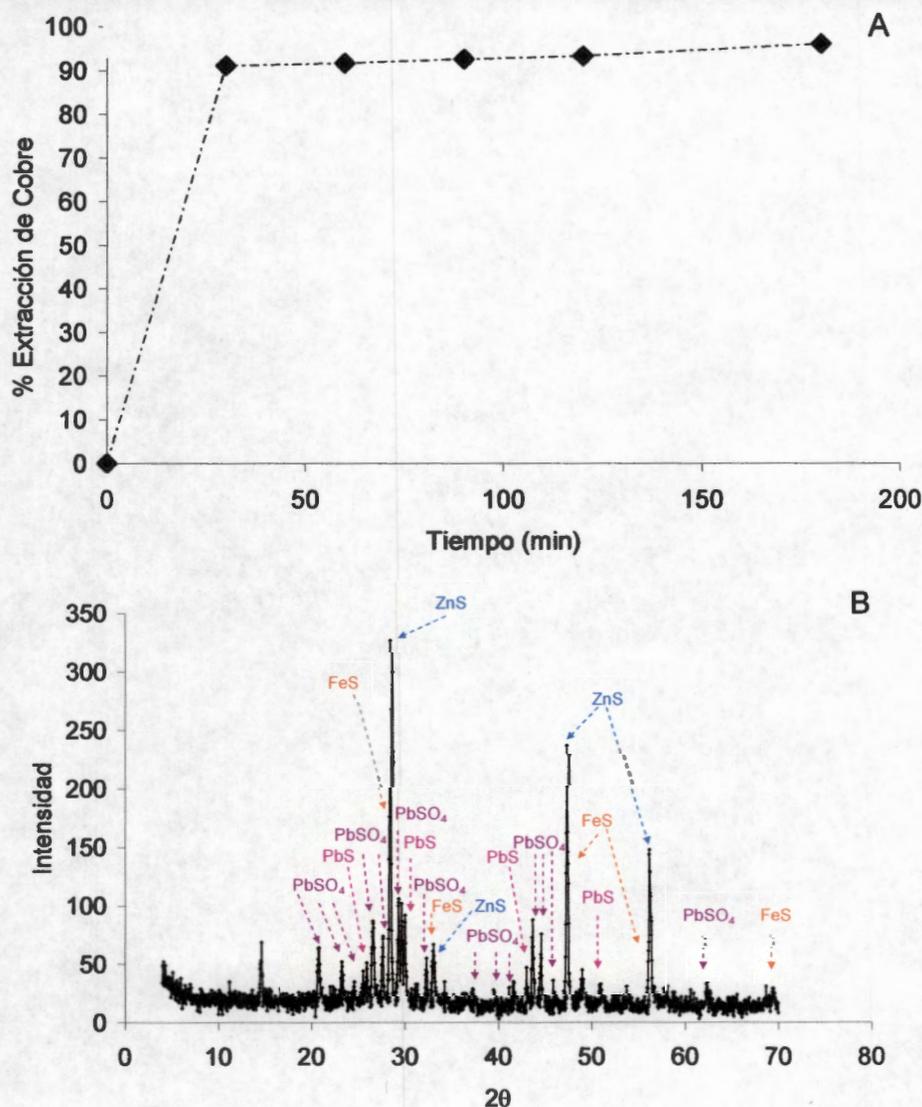


Figura 67. (A) Extracción de cobre vs tiempo; para el residuo sólido proveniente de la lixiviación reductiva del concentrado de calcopirita, de la Figura 59, en 250 mL del licor ácido resultante a 25°C, en ausencia de una corriente aplicada y con una velocidad de agitación de 600 rpm. (B) Difractograma de Rayos-X a 25°C para el residuo sólido final de A después de la lixiviación ácida.

3.3.3. Caracterización por Difracción de Rayos-X de los residuos húmedos obtenidos en la lixiviación reductiva de calcocita pura

Es importante recordar que, hasta el momento, todas las caracterizaciones por difracción de rayos-X se realizaron empleando los residuos sólidos secos. Por lo tanto, para poder detectar la fase de cobre que se produce en el reactor de reducción, y la cual aparentemente es muy reactiva afuera del reactor, se realizó la caracterización por

rayos-X del residuo, de la lixiviación reductiva de calcocita como en la Figura 66, sólo que esta vez inmediatamente después de ser filtrado. En la Figura 68-A, se muestra la caracterización del residuo a los 20 minutos y a 1 hora después de ser filtrado, en donde se puede observar que a los 20 minutos de ser filtrado, existe cobre metálico (Cu) y cuprita (Cu_2O). Después de 1 hora, las señales correspondientes a cobre metálico disminuyen y los picos de difracción para cuprita aumentan. Finalmente a las 24 horas después de ser filtrado (Figura 68-B), solamente aparece la señal de cuprita y ya no está presente el cobre metálico. Estos resultados demuestran dos procesos: por un lado, la calcocita (Cu_2S) se redujo en el reactor hasta cobre metálico (Cu), y por el otro, el cobre metálico al ser filtrado se oxida a cuprita (Cu_2O) en el aire. Consecuentemente, la cuprita se forma afuera del reactor de reducción. Cabe mencionar que las señales de platino que aparecen en el difractograma de la Figura 68-A, corresponden al porta-muestras empleado en uno de los difractómetros.

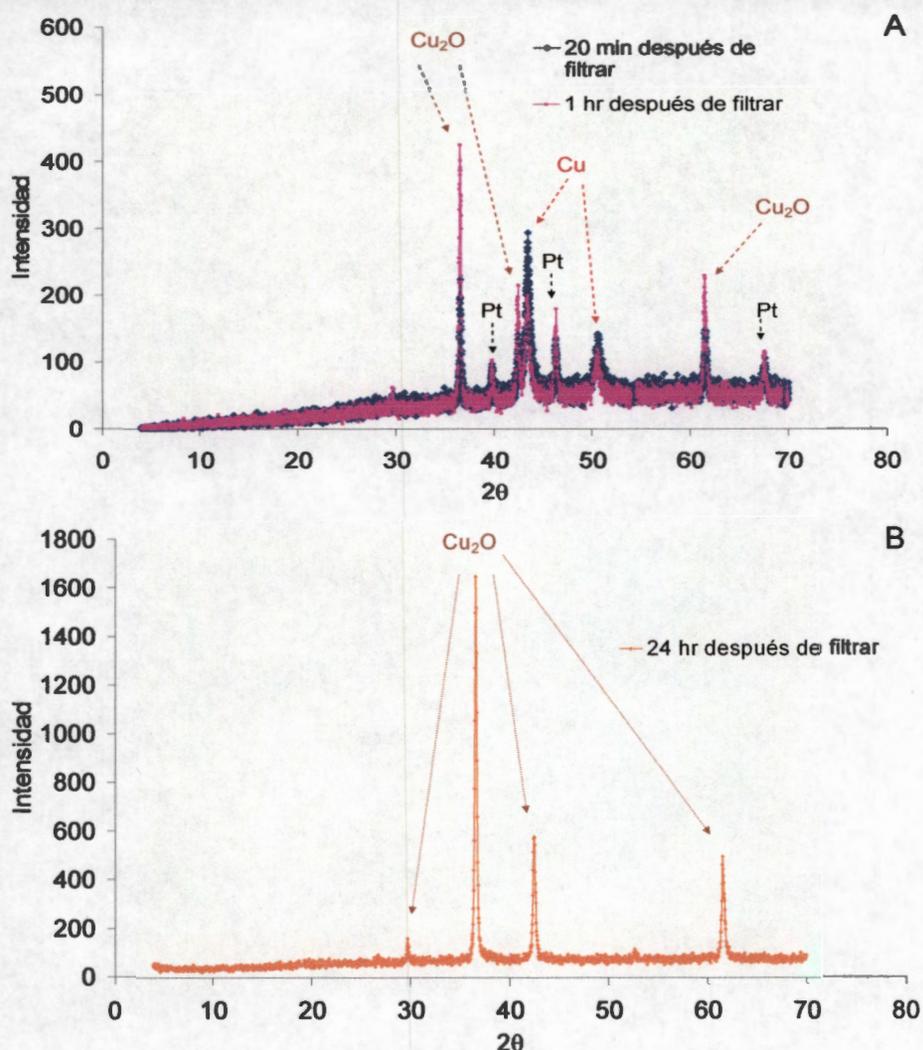


Figura 68. Difractograma de Rayos-X a 25°C para diferentes períodos de tiempo después de la filtración: (A) 20 min y 1 h, (B) 24 h. Para generar el residuo sólido húmedo se redujeron 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL de $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Se empleó para la reducción una celda electrolítica, dividida con una membrana aniónica; que contenía un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA.

Sabiendo que la cuprita se forma por la oxidación del cobre metálico afuera del reactor, es muy probable que el aire del ambiente sea el oxidante. Por lo tanto, se volvió a realizar la lixiviación reductiva de calcocita bajo las mismas condiciones ya mencionadas, y se caracterizó este residuo, inmediatamente después de ser filtrado, aislándolo con papel parafilm®, para evitar el contacto con el aire. Antes de mostrar el difractograma para este residuo, es importante conocer primero el patrón de difracción del parafilm® sobre el porta-muestras de platino. En la Figura 69-A, se muestra la difracción del parafilm®, en donde se observa que sus picos de difracción aparecen en ángulos 2θ menores a 30° ; lo anterior indica que sus señales no se confundirán con las

de cobre metálico que aparecen a ángulos mayores a 40° . De la misma figura, también se aprecian las señales del platino que corresponden directamente al porta-muestras. Una vez mencionado lo anterior, en la Figura 69-B se muestra el difractograma obtenido con el residuo aislado con papel parafilm® a los 20 minutos y a 1 hora después de ser filtrado. Es evidente que en ambos tiempos apareció la misma señal de cobre metálico (Cu) y no se detectó cuprita. Esto muestra que el oxígeno del aire ambiental es el responsable de oxidar al cobre metálico a cuprita, una vez que éste es removido del reactor de reducción.

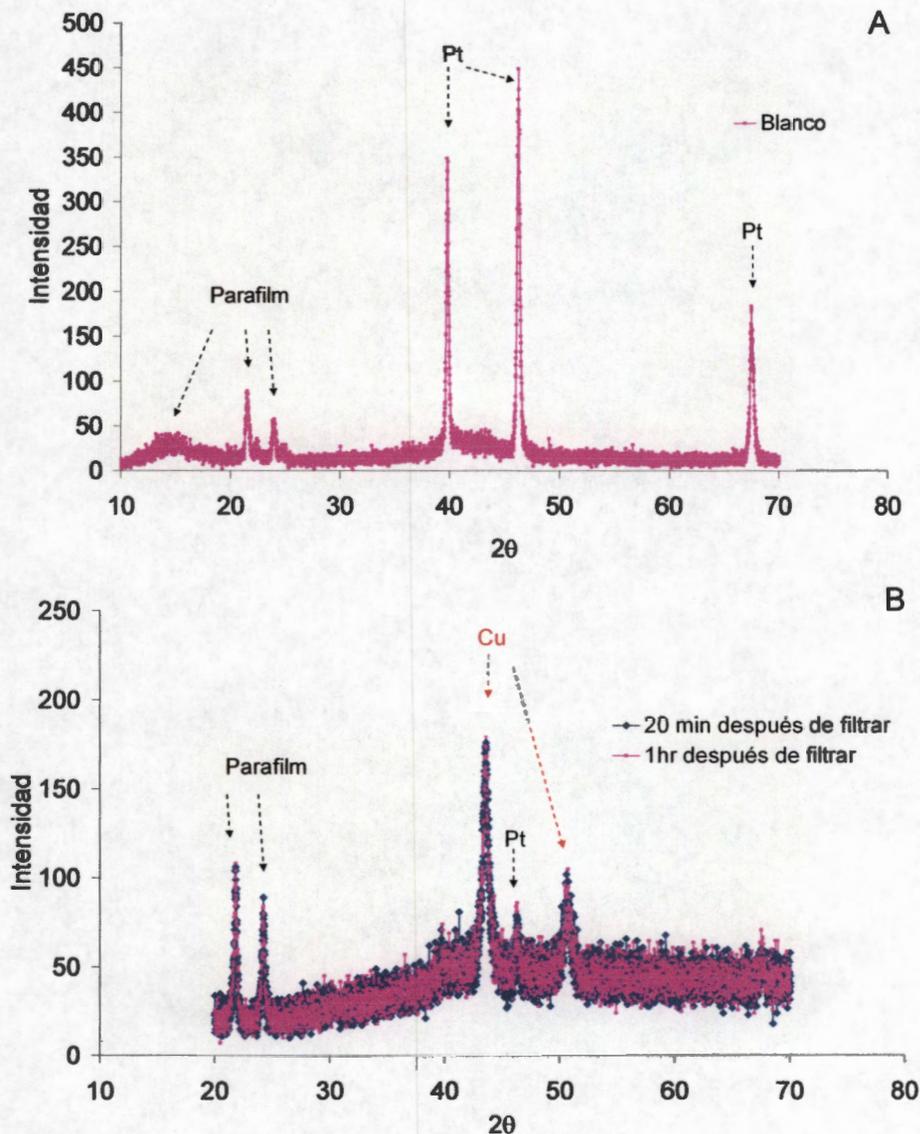


Figura 69. Difractogramas de Rayos-X a 25°C de los residuos recientemente filtrados y aislados del aire ambiental con papel parafilm®. (A) Difractograma para el parafilm® y porta-muestra de Pt. (B) Difractograma para el residuo a los 20 min y 1 h después de ser filtrado. Para generar el residuo sólido húmedo, se redujeron 0.6451 g de calcocita pura en 250 mL

de 1M H₂SO₄ a 25°C con una velocidad de agitación de 600 rpm y una corriente constante de 0.7 A durante 2 h. Se empleó en la reducción una celda electrolítica dividida con una membrana aniónica; que contenía un cátodo de aluminio y un ánodo de DSA.

Con la evidencia que la calcocita se reduce a cobre metálico en el reactor de reducción y que el cobre metálico es oxidado a cuprita por el aire ambiental afuera del reactor; se pueden plantear las siguientes reacciones correspondientes al mecanismo de transformación de calcocita a cuprita:



3.3.4. Análisis termodinámico de las reacciones químicas que ocurren en la partícula mineral

Se propusieron las reacciones que componen al mecanismo de reducción de la calcopirita en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida, a partir de los resultados experimentales de lixiviación y caracterización, mostrados en las secciones anteriores. Por lo tanto, estas reacciones propuestas deben de ser espontáneas a las condiciones impuestas. Sin embargo, esto se debe corroborar teóricamente, mediante un análisis termodinámico de espontaneidad para las reacciones que ocurren en la partícula de calcopirita. Para este propósito se evaluó el cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG_{rxn}^0 a 25°C, para cada una de las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita (ecuaciones 37, 38 y 39). Para ello se empleó el ΔG_f^0 para cada una de las especies químicas que participan en cada una de las reacciones químicas (Tabla 1, anexo II).

Se muestra el ΔG_{rxn}^0 , para cada una de las reacciones químicas observadas en la Tabla 2, en donde puede ser observado que ambas reacciones de reducción, de calcopirita a calcocita y de calcocita a cobre metálico, empleando hidrógeno monoatómico como agente reductor, son espontáneas dado a que su $\Delta G_{rxn}^0 < 0$ (reacciones 1 y 2, Tabla 2). Para el caso de la reacción de oxidación de cobre metálico a cuprita con oxígeno, también se obtuvo un $\Delta G_{rxn}^0 < 0$, por tanto también es una reacción espontánea (reacción 3, Tabla 2). Esto constituye un argumento fuerte para soportar el

mecanismo encontrado experimentalmente.

Tabla 2. ΔG_{rxn}^0 a 25°C para las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita

<i>Reacciones de Reducción del mineral de calcopirita en el Reactor</i>		ΔG_{rxn}^0 (KJ)
1.	$2CuFeS_{2(s)} + 2H \bullet_{(g)} + 4H^+_{(aq)} \rightarrow Cu_2S_{(s)} + 3H_2S_{(g)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	-381
2.	$Cu_2S_{(s)} + 2H \bullet_{(g)} \rightarrow 2Cu_{(s)} + H_2S_{(g)}$	-353
<i>Reacción de Oxidación del mineral reducido con Aire Ambiental</i>		
3.	$2Cu_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow Cu_2O_{(s)}$	-146

Entonces, el cálculo de espontaneidad teórica, para cada una de las reacciones del mecanismo de reducción, coincide con lo observado experimentalmente. Por otro lado, de acuerdo a los resultados experimentales discutidos anteriormente, se demostró que la reducción de calcopirita era asistida por el hidrógeno monoatómico que se genera en la reacción de evolución de hidrógeno, y, que a pesar de que se genera también hidrógeno molecular, éste último no podía ser el agente reductor dado a que se demostró que la reacción de reducción de calcopirita solamente ocurre en la superficie del cátodo de aluminio, en donde está presente el hidrógeno monoatómico. Se corrobora al repetir el cálculo teórico de espontaneidad de las reacciones que componen al mecanismo de reducción de calcopirita, sólo que en esta ocasión, en lugar del hidrógeno monoatómico, se consideró a la especie de hidrógeno molecular como agente reductor. En la Tabla 3 se observa que tanto la reacción de reducción de calcopirita a calcocita, así como la siguiente reducción de calcocita a cobre metálico, tienen valores de $\Delta G_{rxn}^0 > 0$; esto comprueba que el hidrógeno molecular no actúa como el agente reductor en estas reacciones a 25°C y presión ambiental. Consecuentemente, el mecanismo de reducción de calcopirita involucra al hidrógeno monoatómico como agente reductor (reacciones 1 y 2, Tabla 2).

Tabla 3. ΔG_{rxn}^0 a 25°C para las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita suponiendo que el hidrógeno molecular es el agente reductor.

<i>Reacciones de Reducción del mineral de calcopirita empleando el hidrógeno molecular como el principal agente reductor</i>		ΔG_{rxn}^0 (kJ)
1.	$2CuFeS_{2(s)} + H_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} \rightarrow Cu_2S_{(s)} + 3H_2S_{(g)} + 2Fe^{2+}_{(aq)}$	+26
2.	$Cu_2S_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow 2Cu_{(s)} + H_2S_{(g)}$	+53

3.3.5. Conclusiones

En esta sección se emplearon las técnicas de caracterización de difracción de rayos-X y electrodos de pasta de carbón para caracterizar los residuos sólidos secos (después de 24 h de ser retirados del reactor) y húmedos (recientemente retirados del reactor con y sin aislamiento del aire), generados con distintos tiempos de reducción, materiales catódicos y con reducciones de calcopirita y calcocita pura. Se encontró que en el reactor de reducción, la calcopirita se reduce a otras fases de cobre de manera secuencial, con una etapa más lenta la reducción de calcopirita a calcocita y seguida por otra más rápida de la reducción de calcocita a cobre metálico, siendo éste último el producto mayoritario a cualquier tiempo de reacción. Posteriormente, afuera del reactor de reducción, se oxida el cobre metálico a cuprita por su interacción directa con el oxígeno presente en el aire. Cabe señalar que todas estas etapas de reacción se determinaron mediante la difracción por rayos-X y las pastas de carbón. Sin embargo, con la técnica de electrodos de pastas de carbón, empleada en esta investigación, no se pudo detectar la cuprita debido a que no es estable en el medio ácido de caracterización, a diferencia de los sulfuros de cobre que son detectables de manera certera. Para caracterizar la cuprita por los electrodos de pasta de carbón sería necesario buscar otro medio electrolítico en donde la cuprita no se disuelva por la simple acción de éste. Por otro lado, es importante mencionar que al realizar el cálculo del cambio en la energía libre de Gibbs para cada una de las reacciones anteriores, se encontró que son espontáneas solamente cuando se considera el hidrógeno monoatómico como el agente reductor principal.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

“La naturaleza es tan compleja y nuestra ignorancia tan inmensa que siempre habrá mucho que comprender”

Juan Carlos Fuentes Aceituno

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En esta investigación se determinó la naturaleza del mecanismo de reducción electro-asistido de calcopirita. Para poder entender como participan las reacciones anódicas en el mecanismo de reducción en un reactor electrolítico con y sin membrana aniónica de separación, se usó la técnica de los electrodos de pasta de carbón, como un método de caracterización de los productos sólidos generados en la lixiviación reductiva electro-asistida de calcopirita. Cuando se llevó a cabo la reducción electro-asistida del concentrado de calcopirita en una celda electrolítica sin dividir (sin membrana aniónica de separación) a tres diferentes potenciales, se obtuvo calcocita como producto principal. Sin embargo, cuando se separa los compartimientos anódico y catódico de la celda electrolítica con una membrana aniónica, los resultados de la caracterización del residuo mostraron la presencia de cobre como producto mayoritario, revelando que las reacciones anódicas tienen un efecto nocivo en el mecanismo de reducción de la calcopirita.

Para el caso de una celda electrolítica sin membrana aniónica de separación, los resultados mostraron que la superficie de la calcopirita es pasivada provocando que la velocidad de reducción disminuya. Por otro lado, en una celda con membrana aniónica, no se encontró pasivación. Se encontró que el mecanismo de pasivación de la calcopirita consta de las siguientes etapas: el ión ferroso (liberado de la matriz de calcopirita) se oxida a ión férrico en el ánodo de DSA y, posteriormente, el ión férrico oxida la superficie de la calcopirita a una capa pasiva de polisulfuro no-estequiométrico, siendo esta última determinante en la cinética de reducción de calcopirita. De igual forma el ión férrico (oxidante) provoca cambios en los productos de la reducción de calcopirita, es decir oxida al cobre, en presencia de ácido sulfhídrico, a calcocita. Estos resultados son importantes, porque sugirieron que los compartimientos catódico y anódico del reactor de reducción de calcopirita debían de ser separados por una membrana aniónica. Cabe señalar que este fenómeno del ión férrico no se consideró en las investigaciones realizadas por Biegler. Estos resultados dan la pauta a que en el diseño del reactor en esta etapa del proceso, se debe considerar la separación de los compartimientos catódico y anódico. Además, se debería de seguir investigando en encontrar materiales anódicos que no oxiden el ión ferroso a férrico, ya que de esta manera se podría eliminar la membrana aniónica del reactor y por ende el voltaje de celda disminuiría, representando un ahorro en los costos de producción del proceso.

Con la finalidad de determinar el sitio de interacción de la partícula de calcopirita con el principal agente reductor, se usaron pastas de carbón conteniendo el concentrado de calcopirita (CP-CC); colocándolas como sensores en diferentes posiciones relativas al cátodo de aluminio sujeto a un potencial fijo en una celda electrolítica. La caracterización electroquímica de las superficies de estas pastas de carbón reveló que la calcopirita se reduce solamente cuando está en contacto físico con el cátodo. Estos resultados son de gran relevancia, ya que en el diseño del reactor se debe considerar que la calcopirita debe de estar en contacto con la superficie del cátodo. Dos posibles alternativas de configuración del reactor para lograr maximizar dicho contacto serían: un reactor tipo ciclón en donde la pared interna del reactor sería el cátodo y la lechada de mineral de calcopirita se alimentaría de manera lateral, la fuerza centrífuga haría que el mineral sea impulsado hacia las paredes del reactor; otra posibilidad sería un reactor empacado con la esponja de aluminio, en donde se haría pasar a través, de la cama de aluminio, la lechada de mineral de calcopirita.

Se encontró que para los tres materiales estudiados (aluminio, cobre y carbón vítreo reticulado (RVC)) se presentan dos zonas de polarización que dependen del potencial, a potenciales de polarización bajos cercanos al OCP, la generación del hidrógeno monoatómico controla el proceso cinético. Mientras que conforme se aumenta más el potencial de polarización, se presenta un cambio de mecanismo, en donde la generación de hidrógeno monoatómico es la etapa más rápida y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular es la etapa lenta. También, se pudo observar que la generación de hidrógeno monoatómico depende fuertemente de la acidez y la temperatura de la solución. El cátodo de aluminio resulta ser el mejor productor de hidrógeno monoatómico, seguido del cobre y el carbón vítreo.

Al efectuar experimentos de lixiviación reductiva de calcopirita, en una celda electrolítica con membrana aniónica de separación, empleando como cátodos al aluminio, cobre y RVC en el régimen potencioestático (a potencial controlado), también se encontró que el aluminio es el material más eficiente para realizar la reducción de calcopirita seguido por el cobre y el RVC, tal y como se predijo en las curvas de polarización a nivel micro-electrólisis. El análisis de la respuesta de la corriente vs tiempo para los experimentos con aluminio y RVC, reveló una tendencia constante, refutando la teoría de Biegler de que el mineral es electro-reducido directamente por la acción de los electrones sobre la partícula de calcopirita (1976), dado a que se esperaría un cambio en la corriente cuando la calcopirita es consumida. Más aún cuando se efectúa la lixiviación reductiva sin mineral, se encontró que la respuesta en corriente es

la misma, probando que otra especie, diferente del mineral, está siendo reducido. Por tanto, se determinó como principal agente reductor de la calcopirita en este proceso a la especie reactiva de hidrógeno monoatómico generada en la superficie del cátodo.

Para entender la naturaleza de las reacciones de reducción que ocurren en la partícula mineral de calcopirita, se emplearon las técnicas de caracterización de difracción de rayos-X y electrodos de pasta de carbón para caracterizar los residuos sólidos secos (después de 24 h de ser retirados del reactor) y húmedos (recientemente retirados del reactor con y sin aislamiento del aire), generados con distintos tiempos de reducción, materiales catódicos y con reducciones de calcopirita y calcocita pura; se encontró que en el reactor de reducción, la calcopirita se reduce a otras fases de cobre de manera secuencial, presentando como etapa más lenta la reducción de calcopirita a calcocita y como etapa más rápida la siguiente reacción de reducción de calcocita a cobre metálico. Este último es el producto mayoritario a cualquier tiempo de reacción. Posteriormente afuera del reactor de reducción, se oxida el cobre metálico a cuprita por su interacción directa con el oxígeno presente en el aire. Se determinaron las etapas de reacción empleando difracción por rayos-X y los electrodos de pasta de carbón. Sin embargo, con la técnica de pastas de carbón, empleada en esta investigación, no se pudo detectar la cuprita debido a que no es estable en el medio ácido de caracterización. Por lo que para caracterizar la cuprita por los electrodos de pasta de carbón sería necesario buscar otro medio electrolítico en donde la cuprita no se disuelva por la simple acción de éste. Por otro lado, es importante mencionar que al realizar el cálculo del cambio en la energía libre de Gibbs para cada una de las reacciones anteriores se encontró que son espontáneas considerando que el agente reductor principal es el hidrógeno monoatómico.

Estos hallazgos son importantes, ya que revelaron la naturaleza del mecanismo de reducción de la calcopirita en el proceso de lixiviación reductiva electro-asistida. Más aún, la calcopirita se pudo reducir hasta cobre metálico en un reactor electrolítico dividido, lo que sugiere que el mecanismo de reducción de calcopirita a calcocita propuesto por otros autores estaba incompleto. Este trabajo de investigación abre oportunidades científicas e industriales al re-considerar este proceso novedoso como una alternativa para producir cobre metálico a partir de minerales de calcopirita a condiciones ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Wang, S. 2005, Copper Leaching from Chalcopyrite Concentrates. *Journal of Metals*, 57(7):48.
2. Habashi, F. 1999, *A Textbook of Hydrometallurgy*. 2nd Edition. Métalurgie Extractive Québec, Ed. Canada, pp. 253, 307, 311, 314.
3. Dreisinger, D. and N. Abed. 2002, A fundamental Study of the Reductive Leaching of Chalcopyrite using Metallic Iron part I: Kinetic Analysis. *Hydrometallurgy*, 66(1): 37.
4. 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, UT, USA. U. S., Bur. Mines, Rep. Invest.
5. Warren G.W., H.J. Sohn, M.E. Wadsworth, T.G.Wang, 1985, The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of CuFeS_2 . *Hydrometallurgy*, 14: 133.
6. Lipkowski, J., P. Ross. 1998, *Electrocatalysis*. 1st Edition. Wiley-VCH, Ed., U.S.A., pp. 155-161, 191.
7. Wendt, H. and G. Kreysa. 1999, *Electrochemical Engineering, Science and Technology in Chemical and Other Industries*. 1st Edition. Springer, Ed., Germany, pp. 71-79.
8. Lapidus, G.T. and F.M. Doyle. 2006, Reductive Leaching of Chalcopyrite by Aluminum. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII*. Eds. F.M. Doyle, G.H. Kesall and R. Woods, ECS Transactions, 2(3):189.
9. Fuentes-Aceituno, J.C., 2007, Lixiviación Reductiva Electro-Asistida de Calcopirita. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. UAM-Iztapalapa.
10. Biegler, T. and D.C. Constable. 1975, Cathodic Electrolysis of Sulphide Minerals. Australian Patent # 495175.
11. Biegler, T. and D.C. Constable. 1976, Upgrading and Activation of Chalcopyrite Concentrates by Slurry Electrolysis. IMM Transactions, Section C. C85: 23.
12. Biegler, T. and D.C. Constable. 1977, Continuous Electrolytic Reduction of a Chalcopyritic Slurry. *Journal of Applied Electrochemistry*, 7(2): 175.
13. Dreisinger, D., 2006, Copper leaching from primary sulfides: options for biological and chemical extraction of copper, Article in Press, *Hydrometallurgy*.
14. Antonijevic, M.M., Z.D. Jankovic and M.D. Dimitrijevic, 2004, Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid,

- Hydrometallurgy, 71: 329.
15. Hiskey, J.B., M.E. Wadsworth, 1975, Galvanic Conversion of Chalcopyrite, Metall. Trans. 6B: 183.
 16. Sohn, H.J., M.E. Wadsworth, 1980, Reduction of chalcopyrite with SO₂ in the presence of cupric ions, JOM, 32(11): 18.
 17. Hackl, R. P., D.B. Dreisinger, E. Peters, 1987, Reverse Leaching of Chalcopyrite: Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper, Copper, W.C., Lagos, G.E., Ugarte, G. (Eds), Proceedings of an International Conference, organizada por la Metallurgical Society of CIM, The Chilean Institute of Mining Engineers y la Universidad de Chile, Universidad de Chile, Santiago, Chile, Volumen 3: 181.
 18. Biegler, T., D.A. Swift, 1976, The electrolytic reduction of chalcopyrite in acid solution, Journal of Applied Electrochemistry, 6: 229.
 19. Shreir, L.L., 1976, Corrosion: Volume 1: Metal/Environmental Reactions", 2nd Edition, L. L. Shrier, ed., Newnes-Butterworths, London/Boston, pp.9-48.
 20. Heyrovski, M., J. Jirkovsky. 1995, Polarography and Voltammetry of Aqueous Colloidal SnO₂ Solutions. Langmuir, 11:4293.
 21. Scholz, F., Schroder, U., Gulaboski, R., 2005, Electrochemistry of immobilized Particles and Droplets, Ed. Springer, Germany, pp. 1-10.
 22. Krishtalik, L.I. 1986, Charge Transfer Reactions in Electrochemical and Chemical Processes. 1st Edition. Consultants Bureau New York, Ed. U.S.A. pp. 26-67.
 23. Lazaro, I., N. Martinez-Medina, I. Rodriguez, E. Arce and I. Gonzalez. 1995, The Use of Carbon Paste Electrodes with Non-conducting Binder for the Study of Minerals: Chalcopyrite. Hydrometallurgy, 38:277.
 24. Arce, E.M. and I. Gonzalez. 2002, A Comparative Study of Electrochemical Behavior of Chalcopyrite, Chalcocite and Bornite in Sulfuric Acid Solution. International Journal of Mineral Processing, 67:17.
 25. Nava, D., I. González, D. Leinen and J.R. Ramos-Barrado, 2008, Surface Characterization by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Cyclic Voltammetry of Products Formed during the Potentiostatic Reduction of Chalcopyrite, Electrochimica Acta. 53:4889.
 26. Nava, D. and I. González. 2006, Electrochemical Characterization of Chemical Species Formed during the Electrochemical Treatment of Chalcopyrite in Sulfuric Acid. Electrochimica Acta, 51:5295.
 27. Elsherief, A.E., 2002, The Influence of Cathodic Reduction, Fe²⁺ and Cu²⁺ Ions on the Electrochemical Dissolution of Chalcopyrite in Acidic Solution, Minerals Engineering 15:215.

28. Gerlach, J. and E. Kuzeci. 1983, Application of Carbon Paste Electrodes to Elucidate Hydrometallurgical Dissolution Processes with Special Regard to Chalcocite and Covellite, *Hydrometallurgy*, 11:345.
29. Elsherief, A.E., A.E. Saba and S.E. Afifi. 1995, Anodic Leaching of Chalcocite with Periodic Cathodic Reduction. *Minerals Engineering*, 8(9):967.
30. Vijh, A.K. and A. Belanger. 1986. Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction by Metals and Silver-Palladium Alloys in Relation to their Electronic Configuration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 11(3):147.
31. Greef, R., R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson. 1993, *Instrumental Methods in Electrochemistry*. 3rd Edition. Ellis Horwood Ed. Great Britain, pp. 233-241.
32. Elhamid, M.H., B.G. Ateya, K.G. Weil and H.W. Pickering. 2000, Calculation of the Hydrogen Surface Coverage and Rate Constants of the Hydrogen Evolution Reaction from Polarization Data. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(6): 2148.
33. Bard, J. and L.R. Faulkner. 2001, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. 2nd Edition. John Wiley and Sons Ed. U.S.A., pp. 423-425.
34. Barin, I. 2005, *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I. VCH Ed. U.S.A., p. 478.
35. Bard, J., R. Parsons and J. Jordan. 1985, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. Marcel Dekker, Inc Ed., U.S.A., pp. 40, 288, 290.
36. Speight, J.G. 2003, *Perry's Standard Tables and Formulas for Chemical Engineers*. 1st Edition. McGraw-Hill, Ed. U.S.A., pp. 371-372,381.
37. Brown, L., H. Lemay and B. Bursten. 1998, *Chemistry: The Central Science*. 7th Edition. Prentice Hall Ed. U.S.A., pp. 985, 986.
38. <http://ciencias.ucv.cl/quimica/mod4/q4m3a005.htm>
39. Blech, I.A. and J. Kruger. 1984, Further Evidence for Monoatomic Hydrogen as a Darkening Agent in Chemography. *Journal of the Electrochemical Society*. Brief Communication, 2455-2456.

ANEXO



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^[38].

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^[38]:

Cu_2S	Calcocita
$CuFeS_2$	Calcopirita
Cu_5FeS_4	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 – DATOS TERMODINÁMICOS PARA EL CÁLCULO DE LA ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS DEL MECANISMO

AII.1 – Valores del ΔG_f^0 para las especies químicas participantes

Para saber si las reacciones de la partícula de calcopirita son espontáneas, se necesita evaluar el cambio en la energía libre de Gibbs para cada reacción a 25°C. El cambio en la energía libre de Gibbs está definido de la siguiente manera:

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum_i \nu_i \Delta G_f^0 \quad (1)$$

Donde ΔG_{rxn}^0 es el cambio en la energía libre de Gibbs para una reacción particular, ν_i es el coeficiente estequiométrico para una especie química i de la reacción particular (es de signo negativo para reactantes y positivo para productos) y ΔG_f^0 es la energía libre de Gibbs de formación a 25°C para una especie química i que participa en la reacción particular.

Como es bien sabido en la termodinámica de las reacciones químicas, para que una reacción química particular sea espontánea es necesario que el $\Delta G_{rxn}^0 < 0$, mientras que si el $\Delta G_{rxn}^0 > 0$ la reacción química no es espontánea a esa condición en particular. Ya una vez teniendo claro el criterio de espontaneidad de una reacción química, ahora se puede evaluar el ΔG_{rxn}^0 para cada una de las reacciones químicas que ocurren en la partícula de calcopirita (ecuaciones 2, 3, 4, 5 y 6). Para ello se realizó una búsqueda en la literatura, del ΔG_f^0 para cada una de las especies químicas que participan en cada una de las reacciones químicas (ver Tabla 1).

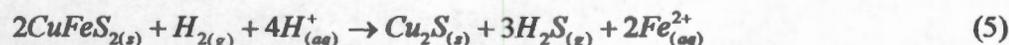
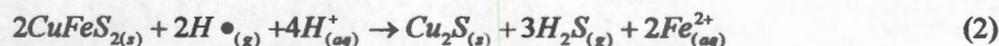


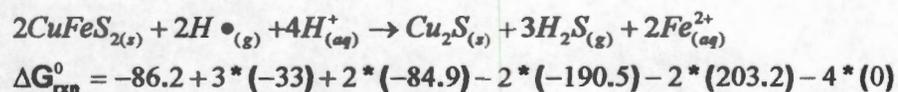
Tabla 1. Energías libres de Gibbs de formación a 25°C para las especies químicas que participan en el mecanismo de reducción de calcopirita

Nombre de la Especie Química	Fórmula Química	ΔG_f^0 (KJ/mol)	Referencia
Calcopirita	$CuFeS_{2(s)}$	-190.5	Ihsan Barin, 2005 ^[34]
Calcocita	$Cu_2S_{(s)}$	-86.2	J. Bard 1985 y J.G. Speight, 2003 ^[35 y 36]
Cobre	$Cu_{(s)}$	0	J. Bard 1985 y J.G. Speight, 2003 ^[35 y 36]
Cuprita	$Cu_2O_{(s)}$	-146	J. Bard 1985 y J.G. Speight, 2003 ^[35 y 36]
Protón	$H_{(aq)}^+$	0	L. Brown, 1998 ^[37]
Hierro	$Fe_{(aq)}^{2+}$	-84.9	J. Bard 1985 y L. Brown, 1998 ^[35 y 37]
Hidrógeno Monoatómico	$H \bullet_{(g)}$	+203.2	J. Bard 1985 y J.G. Speight, 2003
Hidrógeno Molecular	$H_{2(g)}$	0	L. Brown, 1998 y J.G. Speight, 2003 ^[35 y 36]
Ácido Sulfhídrico	$H_2S_{(g)}$	-33	J.G. Speight, 2003 ^[36]
Oxígeno	$O_{2(g)}$	0	L. Brown, 1998 ^[37]

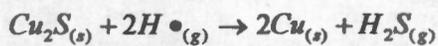
Una vez conocidos los valores de la energía libre de Gibbs de formación para cada una de las especies químicas, se realizó el cálculo del ΔG_{rxn}^0 , mediante la ecuación 1, para cada una de las reacciones observadas experimentalmente

AII.2 – Cálculo del ΔG_{rxn}^0 para cada una de las reacciones químicas participantes en la partícula de calcopirita

Reacciones de reducción suponiendo al hidrógeno monoatómico como el agente reductor



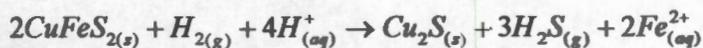
$$\Delta G_{rxn}^0 = -380.56 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{rxn}^0 = 2 * (0) + 1 * (-33) - 1 * (-86.2) - 2 * (203.2)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = -353 \text{ kJ}$$

Reacciones de reducción suponiendo al hidrógeno molecular como el agente reductor



$$\Delta G_{rxn}^0 = -86.2 + 3 * (-33) + 2 * (-84.9) - 2 * (-190.5) - 1 * (0) - 4 * (0)$$

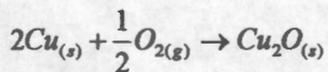
$$\Delta G_{rxn}^0 = +26 \text{ kJ}$$



$$\Delta G_{rxn}^0 = 2 * (0) + 1 * (-33) - 1 * (-86.2) - 1 * (0)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = +53 \text{ kJ}$$

Reacción de oxidación del producto de la reducción



$$\Delta G_{rxn}^0 = 1 * (-146) - 2 * (0) - \frac{1}{2} * (0)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = -146 \text{ kJ}$$