



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUÍMICA  
TESIS**

**LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE ESFALERITA ASISTIDA CON PIRITA A 70°C.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA  
JESÚS RUBÉN ERAZO FLORES**



**MÉXICO, D.F.**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

---

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: Antonio Huerta Cerdán

**VOCAL:** Profesor: José Antonio Barrera Godínez

**SECRETARIO:** Profesor: Rosa Elva Rivera Santillán

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Juan Manuel de la Rosa  
Canales

**2do. SUPLENTE** Profesor: Vianey Torres Mendoza

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** Laboratorio 212  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Edificio D Facultad de  
Química.

**ASESOR DEL TEMA:**

Dra. Rosa Elva Rivera Santillán

**SUSTENTANTE:**

Jesús Rubén Erazo Flores

## *Agradecimientos*

Para realizar esta tesis agradezco a la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por todo el apoyo y recursos otorgados a lo largo de mi desarrollo académico. A Francisco Estrada de los Santos y a su equipo por el conocimiento y facilidades otorgadas durante la realización de esta tesis. Por último a Andrés Pasten Chelala quien me apoyo con la experimentación y su amistad.

También quiero agradecer a quienes me ayudaron a llegar a este punto. Al principio de todo, a mi abuela Paz: gracias por no abandonar este camino que aunque estuvo lleno de sufrimiento sin él no hubieran existido muchos otros, entre ellos el mío. *Que todos tus dolores enterrados se vuelvan flores.*

A mi mejor amigo Ángel por ser la excelente persona que eres, por entenderme muchas veces sin tener que hablar o estar cerca y enseñarme sin la necesidad de darme consejos, simplemente con brindarme tu amistad al igual a Re que hasta ahora han sobrevivido a 10 años de escuchar, soportar, animar y acompañarme.

A Mit por esta deriva, tal vez solo necesitábamos ese desorden milimétrico para despegar. No sabemos cuántas etapas tendremos ni mucho menos en donde ni en que terminara todo, solo hay que vivir nuestro presente... *En este hoy falta un ayer, duele y tal vez, mañana pueda volver.*

Juanito por todo el cariño y la confianza que me tienes desde niños. Ari por todos los consejos y experiencias, en especial por hacerme valorar el presente, eres de gran apoyo en superar esta etapa de redescubrimiento. Gracias por su amistad a tal grado de considerarlos junto con Aidé como parte de mi familia.

Andrés y Bety por los cuidados, consejos y cariño que me han dado hasta ahora, por hacerme sentir como otro de sus hijos.

A mi papá Rubén Erazo por todo el trabajo diario para poder llegar a este momento de la mejor manera posible, sin que nunca me faltara nada. Y sobre todo por el amor y la confianza incondicional.

Y principalmente a mi madre Laura Flores por amarme antes de existir y tener la fuerza de empezar de cero para crear un todo. Por enseñarme que las cosas pasan por algo, no importando que tan dolorosas y cuestionables sean, al final de este camino puedo asegurar que nunca tuviste errores pues de todo aprendí y esas decisiones que para la demás gente no eran correctas que en su momento las dudamos y sufrimos, al día de hoy me hicieron una mejor y más feliz persona.

Gracias por ser la excelente madre y ser humano que lograste ser.

# Contenido

	Pág.
Lista de figuras.....	6
Lista de tablas .....	7
Lista de siglas y abreviaturas .....	7
1. RESUMEN .....	8
2. INTRODUCCIÓN .....	9
3. FUNDAMENTOS .....	10
3.1 LIXIVIACIÓN DE ZINC .....	10
3.2 LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE ESFALERITA .....	10
3.3 SEMICONDUCTORES .....	12
3.4 EFECTO CATALÍTICO-GALVÁNICO .....	13
3.5 TEORÍA DE BANDAS EN SEMICONDUCTORES .....	14
3.6 LA INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LA PIRITA EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN .....	15
3.7 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO .....	16
4. HIPÓTESIS .....	19
5. OBJETIVOS.....	19
6. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	20
6.1 BENEFICIO Y CONCENTRACIÓN DEL MINERAL.....	21
6.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA.....	21
6.3 SELECCIÓN DE CONDICIONES DE TRABAJO .....	22
6.4 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN .....	23
6.5 TÉCNICAS DE CONTROL, MONITOREO Y ANÁLISIS.....	23
7. RESULTADOS .....	24
7.1 DIFRACCIÓN POR RAYOS X DE CONCENTRADOS.....	24
7.2 COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS.....	25

<b>7.3 LIXIVIACIÓN DE ZINC .....</b>	<b>27</b>
7.3.1 Monitoreo de pH y ORP .....	27
7.3.2 Extracción de zinc .....	29
7.3.3 Concentración de hierro .....	29
<b>8. ANÁLISIS DE RESULTADOS: LIXIVIACIÓN DE ESFALERITA .....</b>	<b>31</b>
<b>8.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE <math>Fe^{3+}</math> EN PRESENCIA DE PIRITA.....</b>	<b>31</b>
8.1.1 Evolución de pH .....	31
8.1.2 Monitoreo de ORP.....	32
8.1.3 Concentración de Fe .....	34
8.1.4 Extracción de zinc .....	35
<b>8.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PIRITA EN LA LIXIVIACIÓN FÉRRICA .....</b>	<b>39</b>
8.2.1 Evolución de pH: .....	39
8.2.2 Monitoreo de ORP: .....	40
8.2.3 Concentración de Fe .....	41
8.2.4 Extracción de zinc .....	42
<b>8.3. Análisis comparativo de la lixiviación férrica en presencia de pirita. ....</b>	<b>44</b>
8.3.1 Comparación de las técnicas de lixiviación. ....	44
8.3.2 Comparación con otras técnicas en diferentes condiciones: .....	45
<b>9. CONCLUSIONES .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 1: Condiciones de trabajo durante la lixiviación.....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 2: Condiciones de trabajo el análisis de espectrofotometría de absorción atómica.....</b>	<b>49</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>50</b>

# Lista de figuras

	Pág.
Fig. 1. Diagrama de la metodología de trabajo resumida.....	20
Fig. 2.1 Difractograma del concentrado de esfalerita.....	24
Fig. 2.2 Difractograma del concentrado de pirita.....	24
Fig. 3. Monitoreo de pH en todos los experimentos realizados .....	27
Fig. 4. Monitoreo del potencial en todos los experimentos realizados .....	28
Fig. 5. Extracción de zinc en todos las experimentos.....	29
Fig. 6. Concentración de hierro todos los experimentos.....	30
Fig. 7. Variación de pH a distintas concentraciones de $Fe^{3+}$ en presencia de pirita .....	31
Fig. 8. Evolución de ORP variando la concentración de $Fe^{3+}$ en presencia de pirita .....	32
Fig. 9. Concentración de Fe total variando la concentración de $Fe^{3+}$ en presencia de pirita .....	34
Fig. 10. Extracción de Zn variando la concentración de $Fe^{3+}$ en presencia de pirita .....	35
Fig. 11. Valores máximos de extracción de Zn en función de la concentración de $Fe^{3+}$ .....	37
Fig. 12. Variación de pH a distintas concentraciones de pirita en la lixiviación férrica.....	39
Fig. 13. Evolución de ORP variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.....	40
Fig. 14. Concentración de Fe variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.....	41
Fig. 15. Extracción de Zn variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.....	42
Fig. 16. Extracción de Zn de diferentes técnicas de lixiviación. ....	44
Fig. 17. Efecto promedio de los factores para cada nivel en la extracción del porcentaje de Zn. ....	46

## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Propiedades de algunos minerales sulfurados.....	16
Tabla 2. Potenciales de reacción para la lixiviación férrica.....	18
Tabla 3. Parámetros constantes en todas las pruebas .....	22
Tabla 4. Resultados del análisis químico de los minerales .....	25

## Lista de siglas y abreviaturas

Abreviatura	Término
<LD	Menor al límite de detección
ENH	Electrodo normal de Hidrógeno
Fe <sup>2+</sup>	Ion Ferroso
Fe <sup>3+</sup>	Ion Férrico
RLE	Roast–Leach–Electrowinning (Tostación-Lixiviación-Electrobeneficio)
SO <sub>4</sub>	Ion Sulfato
t100	Tiempo al 100% de extracción
ZnS	Sulfuro de zinc (Esfalerita)
V	Volt
Ω	OHM

# 1. RESUMEN

La esfalerita (ZnS) es la principal fuente de zinc en el planeta. Este mineral es procesado principalmente por dos rutas, pirometalúrgica e hidrometalúrgica. La ruta hidrometalúrgica ha tomado importancia sobre todo porque es aplicable a minerales con baja ley y, es más amigable con el ambiente, ya que no se forma dióxido de azufre.

Una propuesta novedosa para la lixiviación férrica, es el proceso basado en el efecto catalítico-galvánico de la pirita sobre la extracción de zinc a partir de la esfalerita. Debido a que muchos sulfuros minerales son semiconductores, las mezclas de éstos actúan como sistemas galvánicos acoplados, el sulfuro con potencial de reposo más alto actúa como cátodo, mientras que el sulfuro con menor potencial de reposo (ánodo) se oxida. En la lixiviación, la pirita estará protegida galvánicamente, y su oxidación será mínima en el proceso.

Dado que el antecedente de este trabajo es una investigación previa en la que, en el estudio del proceso de lixiviación férrica, se variaron tres parámetros, el tamaño de partícula de la esfalerita, la concentración del ion férrico y la cantidad de pirita adicionada con relación a la cantidad original del mineral de zinc. En este trabajo, se realizaron pruebas de lixiviación de esfalerita para determinar el tiempo al cual se alcanza la disolución total de Zn,  $t_{100}$ , variando la concentración del lixivante  $Fe^{3+}$  y la cantidad de pirita adicionada, reduciendo los rangos de concentración experimentales para una mayor exactitud en los valores de maximización. Durante la lixiviación se mantuvieron constantes, la temperatura de reacción inicial, el potencial de hidrógeno, la velocidad de agitación y el tamaño de partícula de la esfalerita y pirita.

El  $Fe^{3+}$  mejora la lixiviación ácida de Zn, de 15 a 80% en 7 horas. En sinergia con la pirita el  $Fe^{3+}$  extrae el 100% de Zn en solo 2.5 horas.

## 2. INTRODUCCIÓN

El zinc juega un papel importante en nuestra sociedad. Entre las primeras aplicaciones para este metal se encuentran la producción de bronce, para la fabricación de joyas, utensilios y monedas nacionales. Hoy en día las aplicaciones incluyen también usos en industria química, pintura, construcción y agricultura. El zinc se extrae principalmente de la esfalerita (ZnS), que se asocia comúnmente con otros minerales de sulfuro, tales como calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), galena (PbS) y pirita ( $\text{FeS}_2$ ).

La producción primaria de zinc se puede llevar a cabo básicamente por dos vías: el proceso hidrometalúrgico propuesto en 1916 y el proceso de fundición *Imperial Smelting* realizado por primera vez en Swansea (Reino Unido) en la década de 1960. El proceso hidrometalúrgico representa alrededor del 85% de la producción de zinc primario. Por el contrario, el proceso de fundición actualmente representa menos del 15% de la producción del zinc del mundo, se ha abandonado progresivamente. La producción tradicional hidrometalúrgica de zinc a partir de sus sulfuros comprende tostación, lixiviación y electrólisis, y es denominado proceso RLE por sus siglas en inglés. Este proceso es ideó para tratar concentrados de sulfuro de zinc y básicamente incluye una etapa de tostación de sulfuro de zinc para producir óxido de zinc y dióxido de azufre. No obstante, la ruta RLE tiene muchos retos para el tratamiento de concentrados de zinc con alta concentración en sílice, calcio, cobre y hierro. Además, la prevención de emisión de  $\text{SO}_2$  del proceso y comercialización de ácido sulfúrico están desafiando el futuro de esta tecnología.

Por lo anterior que resulta una excelente oportunidad el estudio de técnicas alternativas como la desarrollada en esta tesis para reducir el impacto ambiental, económico y productivo.

## **3. FUNDAMENTOS**

### **3.1 LIXIVIACIÓN DE ZINC**

En lo que se refiere a tecnologías alternativas a la lixiviación química, dos rutas similares se han propuesto a partir de la década de 1970 para lixiviar los sulfuros de zinc. La lixiviación atmosférica directa, los concentrados de sulfuro de zinc son lixiviados directamente con una solución de hierro férrico (equivalente a la producida durante la etapa de lixiviación del proceso RLE) que permiten tratar incluso minerales de baja ley. El azufre se puede convertir en azufre elemental, en lugar de dióxido de azufre, que permanece en el residuo. En la lixiviación a presión, se adopta un enfoque similar, excepto que la reacción se lleva a cabo en autoclaves con 14 a 15 atmósferas de presión de oxígeno. La alta presión de oxígeno permite la disolución rápida del concentrado siendo 90 minutos el tiempo de residencia estándar. Por el contrario, el proceso de lixiviación atmosférica directa requiere alrededor de 24 horas para la extracción además de reactores más grandes.

La economía de estos procesos depende principalmente del consumo de oxígeno, una materia prima relativamente cara. Además, el azufre elemental producido durante la oxidación de los sulfuros de zinc con  $\text{Fe}^{3+}$  no se comercializa fácilmente debido a su alto contenido habitual de impurezas. No obstante lo señalado, los costos de capital son más bajos y el dióxido de azufre no se produce en ambos procesos. Como resultado, estos últimos se consideran más respetuosos al medio ambiente en comparación con el proceso de RLE.

### **3.2 LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE ESFALERITA**

Recientemente, ha surgido un interés creciente en la lixiviación de concentrados de sulfuro de zinc. En general se acepta que el ataque del

ion férrico a la esfalerita juega un papel importante en el proceso general de lixiviación. No obstante, la cinética de lixiviación de sulfuros de zinc concentrados es compleja y no se entiende por completo. Para la lixiviación química de un sulfuro de zinc, se propusieron por lo menos tres modelos cinéticos diferentes: El modelo electroquímico, en el que la tasa de lixiviación química es proporcional a la concentración del ion férrico. El modelo de transferencia de carga electroquímica, en el que la tasa de lixiviación química es proporcional al potencial redox (relación de concentraciones de  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ ). El modelo modificado electroquímico de transferencia de carga, en el que la inhibición por el ion ferroso es solamente un efecto aparente causado por la disminución de los iones férricos activos por un aumento de la concentración de hierro ferroso. Por lo tanto, se puede concluir que la diferencia entre estos tres modelos se encuentra en el control de la tasa de lixiviación, ya sea por la concentración de ion férrico o por la relación de concentraciones  $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ .

El Ion férrico, que es uno de los agentes oxidantes más importantes en el proceso de lixiviación, se obtiene principalmente del cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) y sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ). El cloruro férrico es bien reconocido como un agente de lixiviación y está reportado que tiene mayor ventaja frente al sulfato férrico. Muchas investigaciones indican que la esfalerita se puede disolver fácilmente bajo ciertas condiciones, sin embargo se han reportado pocos estudios cinéticos para la disolución esfalerita.

La reacción de disolución de esfalerita en soluciones ácidas en presencia de cloruro férrico se puede expresar de la siguiente forma:



### 3.3 SEMICONDUCTORES

Un semiconductor tiene una resistividad eléctrica intermedia entre las de los buenos conductores y las de los buenos aislantes. La enorme importancia de los semiconductores en la actualidad se debe, en parte, al hecho de que sus propiedades eléctricas son muy sensibles a concentraciones muy pequeñas de impurezas. Cuando un electrón sale de un enlace covalente, deja tras de sí una vacancia eléctrica. Un electrón de un átomo vecino puede pasar a esa vacante y el átomo vecino se queda con la vacante. De esta forma, la vacante, llamada hueco, puede viajar por el material y servir como un portador adicional de corriente. En un semiconductor puro, o *intrínseco*, los huecos en banda de valencia, y los electrones en banda de conducción, siempre existen en cantidades iguales. Cuando se aplica un campo eléctrico, se mueven en direcciones contrarias. Así, un hueco en la banda de valencia se comporta como una partícula con carga positiva. La conductividad que se describe, en un semiconductor puro, se llama *conductividad intrínseca*.

Cuando se agregan ciertos átomos (impurezas) a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian notablemente. Al proceso de controlar la calidad y la cantidad de las impurezas, se denomina "dopaje". A los materiales semiconductores con impurezas se conocen como semiconductores extrínsecos.

Un semiconductor n es aquél en el cual el movimiento de las cargas negativas es el causante de la corriente. Estas cargas negativas son electrones en exceso de los átomos que contaminan la red, cuyas capas más externas contienen demasiados electrones como para tener cabida dentro de la estructura electrónica del cristal. Un semiconductor del tipo p es aquél en el cual la corriente se produce por medio del movimiento de huecos, que son lugares libres dentro de la estructura electrónica del

cristal y se comportan como cargas positivas. Un electrón necesita relativamente poca energía para entrar en un hueco; pero, al hacerlo, deja un nuevo hueco en su ubicación anterior. Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un cristal que contiene huecos, los electrones se desplazan hacia el electrodo positivo llenando los huecos de manera sucesiva.

### **3.4 EFECTO CATALÍTICO-GALVÁNICO**

El estudio de las propiedades electroquímicas de los sulfuros metálicos se ha vuelto cada vez más importante en el desarrollo de los procesos de extracción y beneficio de minerales. En particular, las restricciones ambientales severas impuestas a los fundidores de sulfuro han estimulado el desarrollo de rutas hidrometalúrgicas que eviten la producción de dióxido de azufre. Tales rutas implican típicamente la oxidación de iones sulfuro a azufre o sulfato por medio de un oxidante tal como el ion férrico u oxígeno. Este proceso, es conocido como disolución oxidativa, que puede considerarse como una reacción electroquímica que implica la reducción catódica del oxidante y la oxidación anódica del sulfuro. Muchas de estas reacciones de disolución han sido identificadas como electroquímicas en la naturaleza y el modelo de potencial mixto, que fue desarrollado para describir los procesos de corrosión, recientemente ha ganado aceptación en la investigación sobre la lixiviación y flotación.

La aplicación del modelo de potencial mixto a la cinética de lixiviación supone que el potencial a través de la parte sólida de la interfaz (la región de carga espacial) se mantiene constante. Este comportamiento es similar al metal, y la reacción de disolución se predice que tienen un coeficiente de transferencia de carga de 0.5 para una reacción de un solo electrón ideal. Sin embargo, muchos sulfuros minerales son

semiconductores, y el modelo de semiconductores asume que la mayoría de la caída de potencial aplicada se produce en toda la región de la carga espacial con un coeficiente de transferencia de carga de 1 para el caso ideal. Por lo tanto, lo importante es el comportamiento, el cual se espera sea diferente para la cinética de disolución descrita por el modelo de potencial mixto y el modelo de semiconductor.

A pesar de la falta de unanimidad en la literatura, una comprensión más profunda de las reacciones de disolución anódicas se puede obtener a partir de relacionar de la estructura del sólido y la teoría de la electroquímica de semiconductores. La mayoría de las investigaciones en electroquímica de semiconductores ha sido realizada con cristales sintéticos de alta calidad. Contrariamente, los minerales naturales son a menudo policristalinos con una alta densidad de niveles de impurezas. Por otra parte, es bien sabido que los minerales de diferentes orígenes pueden exhibir diferencias significativas en su comportamiento bajo la lixiviación, como resultado de las diferencias en las propiedades de estado sólido de los minerales. Por ello, es de importancia tecnológica y de interés académico el establecer el grado en que la lixiviación se rige por los principios de la electroquímica de semiconductores.

### **3.5 TEORÍA DE BANDAS EN SEMICONDUCTORES**

La estructura de bandas de un semiconductor se caracteriza por la presencia de una banda prohibida entre la valencia llena y la banda de conducción vacía. Hay dos tipos de portadores de carga en un semiconductor: electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. La probabilidad de que cualquier estado cuántico de las bandas este siendo ocupado por un electrón o un agujero se rige por la ley de distribución de Fermi-Dirac.

La mayoría de los sulfuros pueden ocurrir como compuestos no estequiométricos, y esto afecta a las propiedades electrónicas del sólido. Un compuesto de metal en exceso, como la calcopirita, se mostrará como un semiconductor de tipo n, mientras que otros compuestos pueden comportarse como un semiconductor de tipo p.

El estudio de la electroquímica de sulfuros metálicos ha informado sobre las transformaciones de estado sólido durante la lixiviación, haciendo hincapié en la formación de películas que inhiben la reacción posterior.

### **3.6 LA INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE LA PIRITA EN LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN**

La pirita puede comportarse como un semiconductor de tipo n y de tipo p. El de tipo p tiene la mayor resistividad ( $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$  para tipo n y  $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  para el tipo p). La pirita tiene una estructura cúbica, representada por  $Fe^{2+} S_2^{2-}$  por el modelo iónico. De la medición de la reflectividad óptica de la pirita, se ha deducido una banda prohibida de  $0.9 \pm 0.1$  eV. Dado que los átomos de azufre están en coordinación octaédrica sobre el hierro, el traslape entre los orbitales es menor, y la banda de valencia es estrecha, alrededor de 1 eV. La banda derivada de los niveles 3p del azufre es de aproximadamente 7 eV de ancho, y está justo debajo de la banda de valencia.

Una diferencia importante entre disulfuros de metales de transición, tales como pirita y otros semiconductores polares, tales como sulfuros de cadmio u óxidos de zinc, es que la banda de valencia es estrecha y de carácter no unión. La transferencia de electrones con esta banda será por inyección de huecos, así no tienen ningún efecto sobre la estructura o unión del sólido, y no se producirá oxidación.

En la tabla 1 se presentan las propiedades de algunos minerales sulfurados así como el tipo de semiconducción que presentan.

Tabla 1. Propiedades de algunos minerales sulfurados (Crundwell, 1988).

Mineral	Fórmula	Resistividad ( $\Omega\text{m}$ )	Tipo de semiconductor	$E_{\text{rep}}(\text{V})$
Pirita	$\text{FeS}_2$	$0.1 - 3 \times 10^{-2}$	n, p	0.63
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$	$0.2 - 9 \times 10^{-3}$	n	0.53
Calcocita	$\text{Cu}_2\text{S}$	$10^{-2} - 10^{-5}$	p	0.44
Covelita	$\text{CuS}$	$10^{-4} - 10^{-6}$	p metálica	0.42
Galena	$\text{PbS}$	$10^{-5}$	n, p	0.28
Esfalerita	$\text{ZnS}$	$10^5 - 10^7$	---	-0.24

### 3.7 TEORÍA DEL POTENCIAL MIXTO

Se ha demostrado por estudios anteriores [4] que la tasa de oxidación de ciertos sulfuros naturales aumenta en gran medida por la presencia de pirita. Las razones dadas para esta mejora de velocidad de oxidación fueron la presencia de un portador de oxígeno, en forma de sales de hierro, y la formación de ácido sulfúrico por la oxidación de los sulfuros de hierro. Se llevaron a cabo más estudios para investigar las posibilidades de la oxidación de la pirita y el suministro de hierro como oxidante [8]. Se concluyó que en estas mezclas de dos diferentes minerales de sulfuro, hubo una oxidación significativa de uno solo de los sulfuros, esto ocurrió por la protección galvánica que uno adquiere frente al otro y debido a la diferencia de potencial entre los dos minerales de sulfuro. La velocidad de disolución se aceleró en presencia de pirita, molibdenita y estibina, pero se retrasó en presencia de galena. Un estudio de interacción galvánica entre calcopirita y cobre ha demostrado la conversión rápida de calcopirita a calcocita. Se observaron efectos galvánicos similares durante un estudio de la reducción de la calcopirita por el cobre, hierro o metales de plomo en solución ácida.

Cuando dos minerales de sulfuro tienen diferente potencial de reposo y están en contacto entre sí en solución ácida, el mineral con más alto potencial de reposo actuará como el cátodo y estará protegido galvánicamente de la siguiente forma:

Reacción catódica



Por el contrario el mineral con el potencial de reposo menor actuará como un ánodo y se disolverá:

Reacción anódica

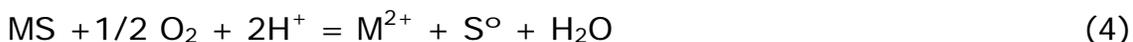


Dónde:

MS: Sulfuro de metal

M: Metal bivalente

La reacción galvánica en el potencial mixto está dada por [9]:



Un ejemplo puede ser la interacción de pirita y calcopirita en medio ácido. El potencial de reposo para la calcopirita es de 0.5V vs. ENH en solución ácida y es menor que el de la pirita 0.6V vs. ENH en solución ácida. Por lo tanto, cuando están en contacto uno con el otro en un medio ácido, la calcopirita actúa como ánodo por lo que se disuelve rápidamente, mientras que la pirita está protegida galvánicamente.

Lo anterior se determinó mediante observaciones por microscopía electrónica de barrido del material lixiviado, donde se mostraron que cuándo calcopirita y pirita estaban en contacto entre sí (ya sea pirita rodeando por completo a la calcopirita o los dos simplemente en contacto en un límite de grano), la calcopirita fue oxidada mucho más, mientras que la superficie de pirita se encontró que casi no fue afectada [3].

Termodinámicamente en la disolución férrica de la esfalerita que involucra la reacción (1) donde el hierro se reduce y el azufre se oxida, la condición energética para que se lleve a cabo la reacción es que el potencial sea positivo ( $\Delta E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}, \Delta E > 0$ ). Usando los potenciales de semireacción indicados en la tabla 2 se comprueba que la reacción (1) se lleva a cabo dado que:  $\Delta E = 0.77 - 0.14 = +0.63\text{V}$  cumpliendo la condición energética antes descrita.

Tabla 2. Potenciales de reacción para la lixiviación férrica.

Reacción	Potencial de reacción
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	$E = 0.77\text{V}$
$\text{S}^{\circ} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{S}^{2-}$	$E = 0.14\text{V}$

## 4. HIPÓTESIS

En la lixiviación férrica de un mineral de esfalerita asistida con pirita, el tiempo al cual se alcanza un rendimiento del 100% de extracción de Zn ( $t_{100}$ ) depende de las concentraciones de ion férrico y de pirita.

## 5. OBJETIVOS

- Determinar las condiciones para maximizar el rendimiento del proceso de disolución de esfalerita con sulfato férrico en medio ácido, es decir, las concentraciones de pirita y de ion férrico para las cuales  $t_{100}$  es un mínimo.
- Corroborar el efecto catalítico-galvánico de la pirita en la lixiviación férrica de esfalerita.

## 6. METODOLOGÍA DE TRABAJO

La Figura 1 presenta un diagrama de flujo para la metodología de trabajo a seguir.



Fig. 1. Diagrama de la metodología de trabajo resumida.

## **6.1 BENEFICIO Y CONCENTRACIÓN DEL MINERAL**

Los minerales utilizados para el desarrollo experimental fueron obtenidos de una mina subterránea localizada en el Estado de Zacatecas, el proceso de concentración del mineral fue por flotación, para finalmente obtener los concentrados de zinc (esfalerita) y hierro (pirita). Las muestras fueron proporcionadas y preparadas en el Laboratorio del Centro de Investigación y Desarrollo Carso, Querétaro, Qro.

## **6.2 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA**

El análisis de los metales se realizó en las soluciones resultantes del ataque ácido de las muestras minerales, por espectrometría de absorción atómica según los parámetros descritos en el anexo 2. Para ello en un vaso de precipitados se trataron 0.5 g de mineral con  $\text{HNO}_3$  calentando a ebullición hasta evaporar aproximadamente la mitad del líquido. Una vez frío se adicionó HCl concentrado continuando el calentamiento hasta sequedad. El residuo frío se humedeció con HCl y agua destilada y se filtró para aforar a 100 mL.

Las especies minerales presentes en las muestras de esfalerita y pirita se identificaron mediante análisis por difracción de rayos X.

### 6.3 SELECCIÓN DE CONDICIONES DE TRABAJO

Para un mejor análisis del estudio, el trabajo se dividirá en 3 secciones manteniendo constantes los parámetros descritos en la tabla 3.

En la primera parte se estudiará el efecto del ion férrico, variando la cantidad de sulfato férrico para obtener concentraciones de 12, 18, 24 y 30 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de una cantidad constante correspondiente al 100% de pirita con relación a la cantidad original del mineral de zinc.

La segunda parte del trabajo será el estudio del efecto de la presencia de pirita, variando la cantidad de pirita para obtener 75%, 100% y 150% con relación a la cantidad original del mineral de zinc, manteniendo constante la concentración de 24 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ . Y por último se realizó un comparativo de una lixiviación química (sin presencia de pirita ni  $\text{Fe}^{3+}$ ), Lixiviación férrica (en ausencia de pirita) y lixiviación química en presencia de pirita (en ausencia de  $\text{Fe}^{3+}$ ) para determinar el efecto de las variables antes descritas por separado además de analizar y comprobar cuantitativamente cómo mejora la lixiviación férrica asistida con pirita con respecto a las otras técnicas.

Tabla 3. Parámetros constantes en todas las pruebas.

Temperatura	pH	Tamaño de partícula	Concentración de esfalerita
70°C	1.0	-45 +38 micrómetros	10 g/L

## **6.4 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN**

Los experimentos de lixiviación se realizaron en reactores agitados de vidrio cerrados, tipo jarras Kettler usando un volumen de 1L para las pruebas químicas. Para dispersar los sólidos se utilizó un impulsor tipo marino y flecha de acero inoxidable acoplado a un motor con una velocidad constante de agitación de 250 rpm. La temperatura del reactor se controló a 70°C utilizando como medio de calentamiento una resistencia eléctrica externa, un termopar tipo "J" recubierto de teflón que se encuentra inmerso en la solución y un controlador de temperatura digital.

## **6.5 TÉCNICAS DE CONTROL, MONITOREO Y ANÁLISIS**

Para el seguimiento de la evolución de las pruebas de lixiviación se realizaron mediciones de los parámetros de pH y ORP (Potencial de Óxido-Reducción), utilizando dos electrodos combinados uno para medir pH y otro para medir ORP ambos en cuerpo de Epoxy acoplados a un pH metro modelo CON510 BENCHTOP de la marca OAKTON para la medición de pH y un potenciómetro de la marca BECKMAN modelo 451 para la medición de ORP. El ajuste del pH se realizó con la adición de ácido sulfúrico.

La evolución de la extracción de zinc durante las pruebas de lixiviación, se determinó tomando muestras de 3 mL de solución a diferentes intervalos de tiempo (especificados en el anexo 1), preparando diluciones de 1:1000 para su análisis por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Analyst 200 según los parámetros descritos en el anexo 2.

## 7. RESULTADOS

### 7.1 DIFRACCIÓN POR RAYOS X DE CONCENTRADOS

El resultado de difracción de rayos X de las muestras minerales de esfalerita y pirita, antes de la lixiviación, se presenta en las figuras 2.1 y 2.2:

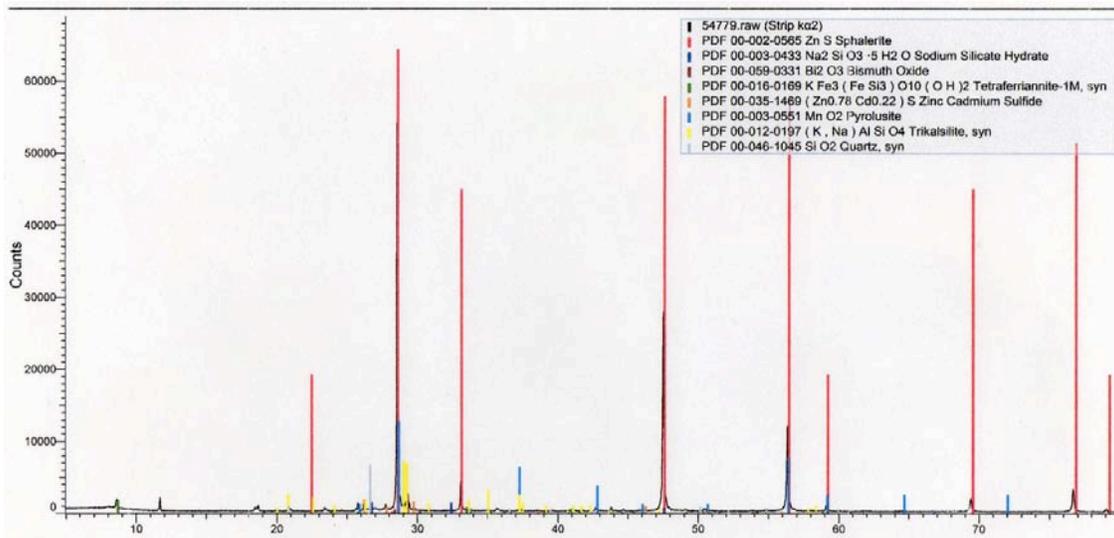


Fig. 2.1 Difractograma del concentrado de esfalerita.

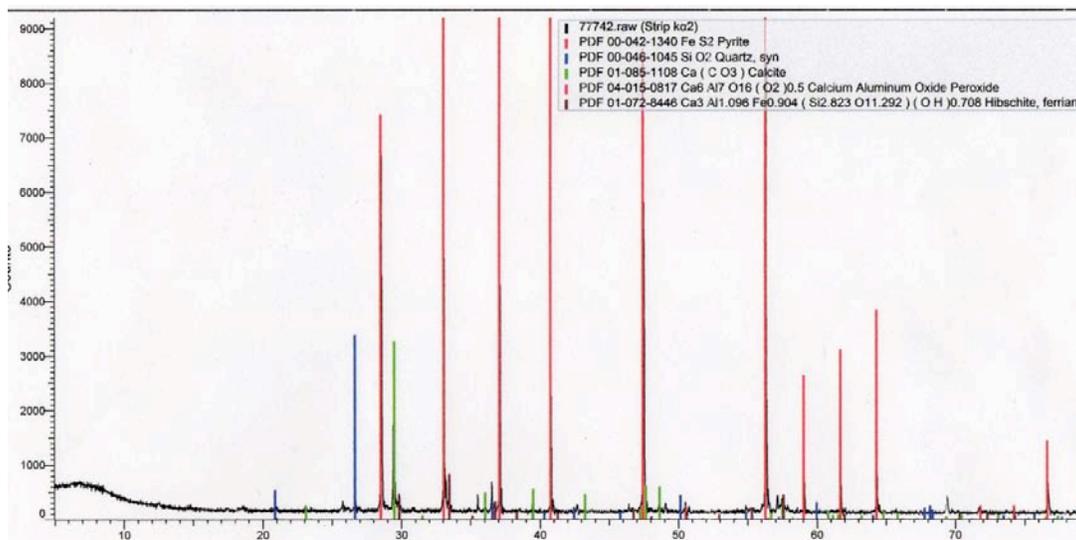


Fig. 2.2 Difractograma del concentrado de pirita.

Para el caso del mineral de zinc el estudio por difracción de rayos X muestra que se compone principalmente de Esfalerita (ZnS) y en menores cantidades se encuentran presentes las siguientes especies: Silicato de sodio hidratado ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ), Óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), Tetraferrianita ( $\text{KFe}_3 \cdot \text{FeSi}_3 \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$ ), Sulfuro de zinc-cadmio ( $\text{ZnCd} \cdot \text{S}$ ), Pyrolusita ( $\text{MnO}_2$ ), Trikalsilita ( $(\text{K}, \text{Na}) \cdot \text{AlSiO}_4$ ) y Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ).

El mineral de hierro se compone principalmente de Pirita ( $\text{FeS}_2$ ) además de tener pequeñas cantidades de las siguientes especies: Cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), Calcita ( $\text{Ca} \cdot \text{CO}_3$ ), Óxido peróxido de calcio aluminio ( $\text{Ca}_6\text{Al}_7\text{O}_{16} \cdot 1/2 \text{O}_2$ ).

Este estudio sólo rectifica que el mineral de zinc se compone principalmente de esfalerita y el mineral de hierro por pirita. Aunque están presentes otras especies minerales éstas no se encuentran en una concentración significativa y pueden despreciarse en el análisis pues no presentan un cambio significativo ni alteran los resultados en el experimento.

## 7.2 COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS

El análisis químico para zinc y hierro de los minerales utilizados se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados del análisis químico de los minerales.

Análisis mineral		
Elemento/Mineral	Esfalerita	Pirita
Zn	42%	< LD
Fe	< LD	40%

Para realizar el análisis químico de la esfalerita se disolvieron 500mg de mineral de zinc en 0.1 litros lo que representa una concentración de  $500\text{mg}/0.1\text{L}$  lo que corresponde a una concentración de 5000 ppm de mineral.

El análisis de zinc por espectrofotometría de absorción atómica, se hizo en una disolución 1:1000 de la solución anterior obteniendo una concentración de zinc de 2.1 ppm que al multiplicarla por el factor de disolución 1:1000 da la concentración total de zinc equivalente a 2100 ppm por cada 5000 ppm de mineral lo que representa un 42% de zinc en el mineral de esfalerita. Lo anterior se hizo de igual forma para la determinación de hierro en el mineral de hierro obteniendo una concentración de hierro de 2.0 ppm y una composición del 40% Fe en la pirita.

En la determinación de hierro en esfalerita y de zinc en pirita el análisis no fue posible ya que los resultados obtenidos estaban por debajo de los límites de detección del equipo.

## 7.3 LIXIVIACIÓN DE ZINC

### 7.3.1 Monitoreo de pH y ORP

Los resultados del monitoreo de pH y ORP para todos los experimentos se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente.

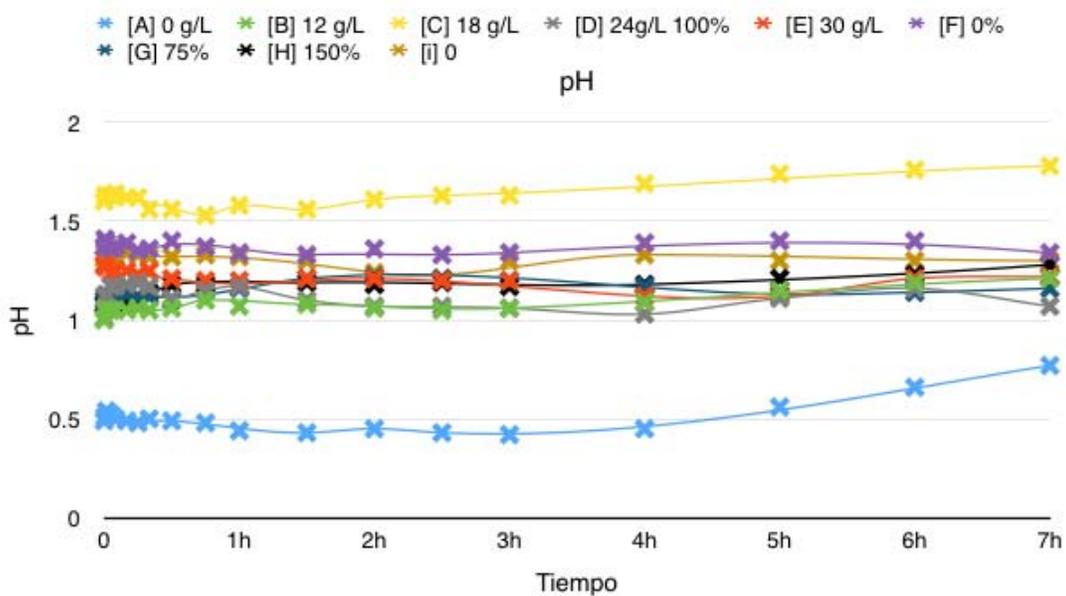


Fig. 3. Monitoreo de pH en todos los experimentos realizados.

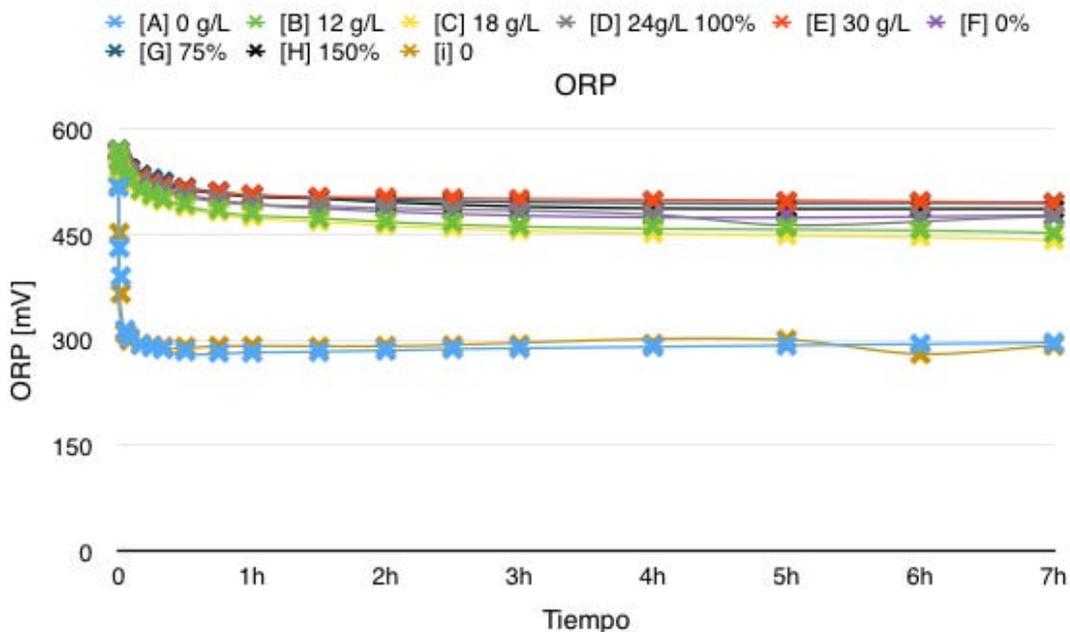


Fig. 4. Monitoreo del potencial en todos los experimentos realizados.

La leyenda de las gráficas en las figuras está especificada por el identificador de experimento y hace referencia a la variable modificada, en el caso de las concentraciones marcadas con g/L hace referencia a la variación en la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  y en las marcadas por un porcentaje se refiere a que la variable modificada fue la concentración de piritita con respecto a la cantidad de esfalerita. La información detallada de cada experimento se presenta en el anexo 1.

### 7.3.2 Extracción de zinc

En la figura 5 se muestran los resultados de la extracción de zinc en todos los experimentos. Los resultados se presentan en por ciento de extracción con respecto a lo reportado en el análisis químico de esfalerita.

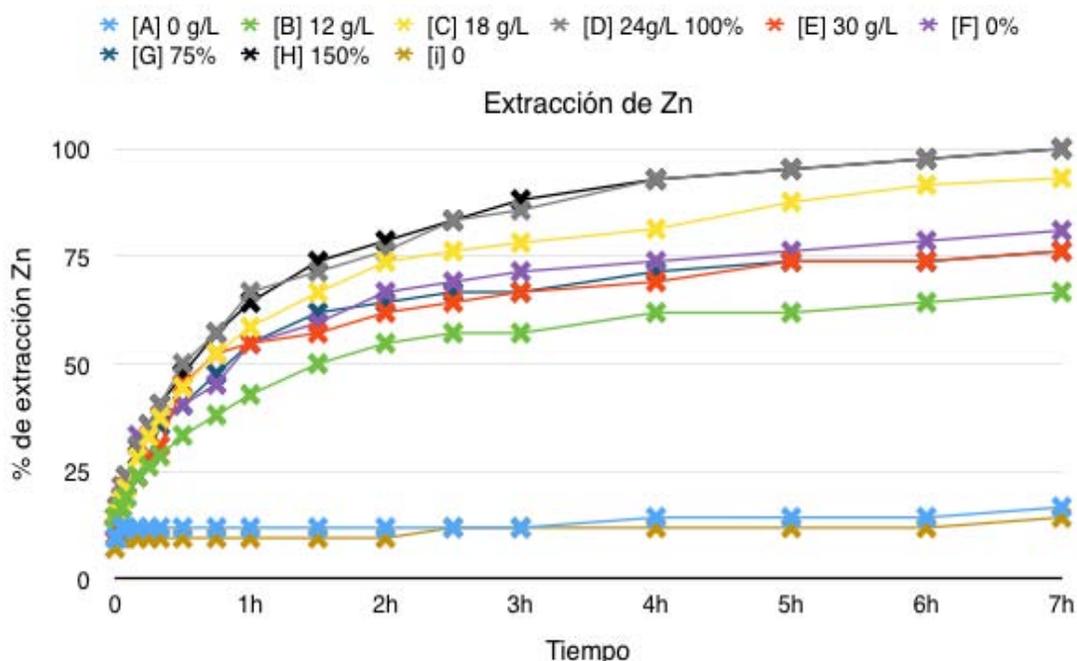


Fig. 5. Extracción de zinc en todos los experimentos.

### 7.3.3 Concentración de hierro

En la figura 6 se muestra la concentración de hierro presente en la solución en todos los experimentos. Cabe mencionar que las pruebas "[A] 0 g/L" e "[i] 0" no se muestran debido a que en el análisis de espectrometría de absorción atómica éstas reportaron concentraciones de hierro menores al límite de detección por lo cual no fue posible cuantificarlos.

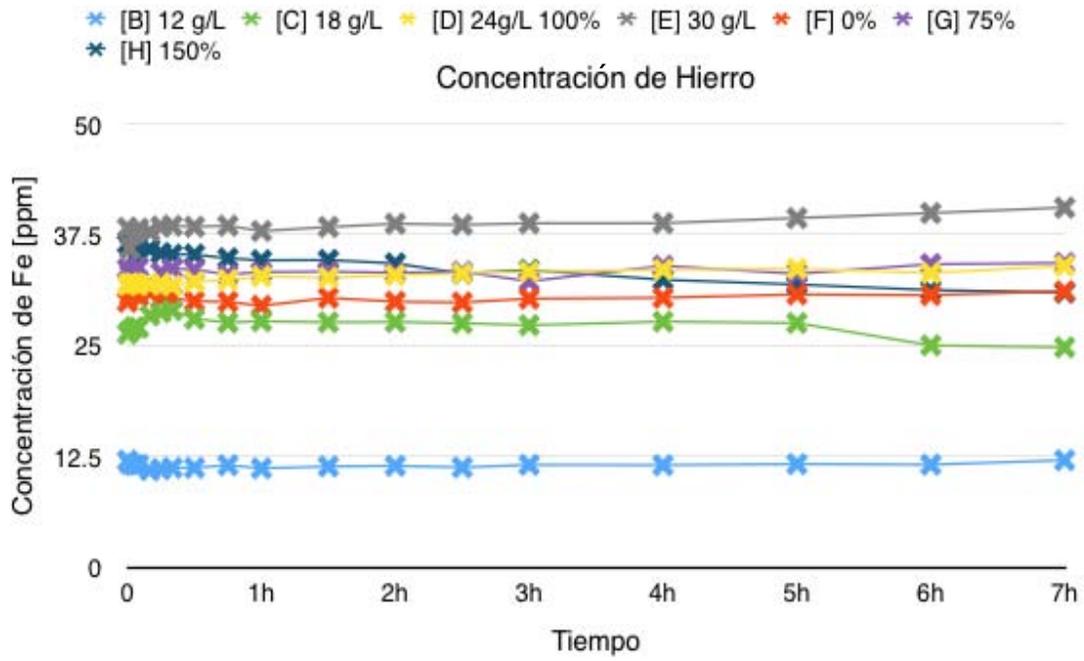


Fig. 6. Concentración de hierro todos los experimentos.

## 8. ANÁLISIS DE RESULTADOS: LIXIVIACIÓN DE ESFALERITA

### 8.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE $\text{Fe}^{3+}$ EN PRESENCIA DE PIRITA

#### 8.1.1 Evolución de pH

Para un mejor análisis y más comparativo sobre la evolución del pH, se tomó en cuenta la diferencial de los valores de pH, es decir cómo variaron éstos con respecto al valor original registrado antes de iniciar el experimento, esto debido que a pesar de que inicialmente se fijara el valor de pH a 1.0 para evitar la precipitación de especies metálicas, la variación en la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  generó variaciones de pH en las diferentes pruebas.

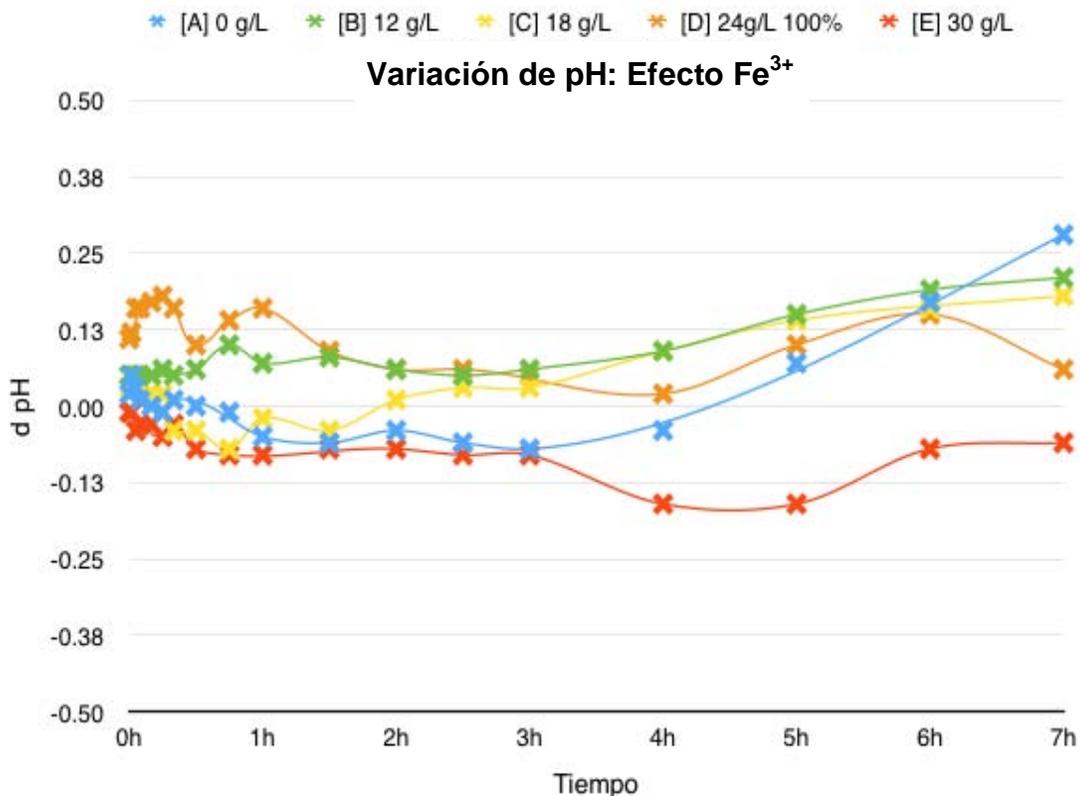


Fig. 7. Variación de pH a distintas concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de pirita.

Por ello se optó que sólo para este análisis la mejor forma de comparar es tomar las variaciones con respecto a la original antes de iniciar el experimento.

De los resultados mostrados en la figura 7 se puede deducir que aunque hay pequeñas variaciones de pH a lo largo del experimento ninguna tiene un cambio significativo como para justificar la producción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , y consecuentemente de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lo que avala y se demuestra como ventaja con respecto a técnicas tradicionales de lixiviación como es la RLE.

### 8.1.2 Monitoreo de ORP

La figura 8 muestra los resultados del monitoreo de ORP para los experimentos en la variación de concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  a lo largo de cada prueba.

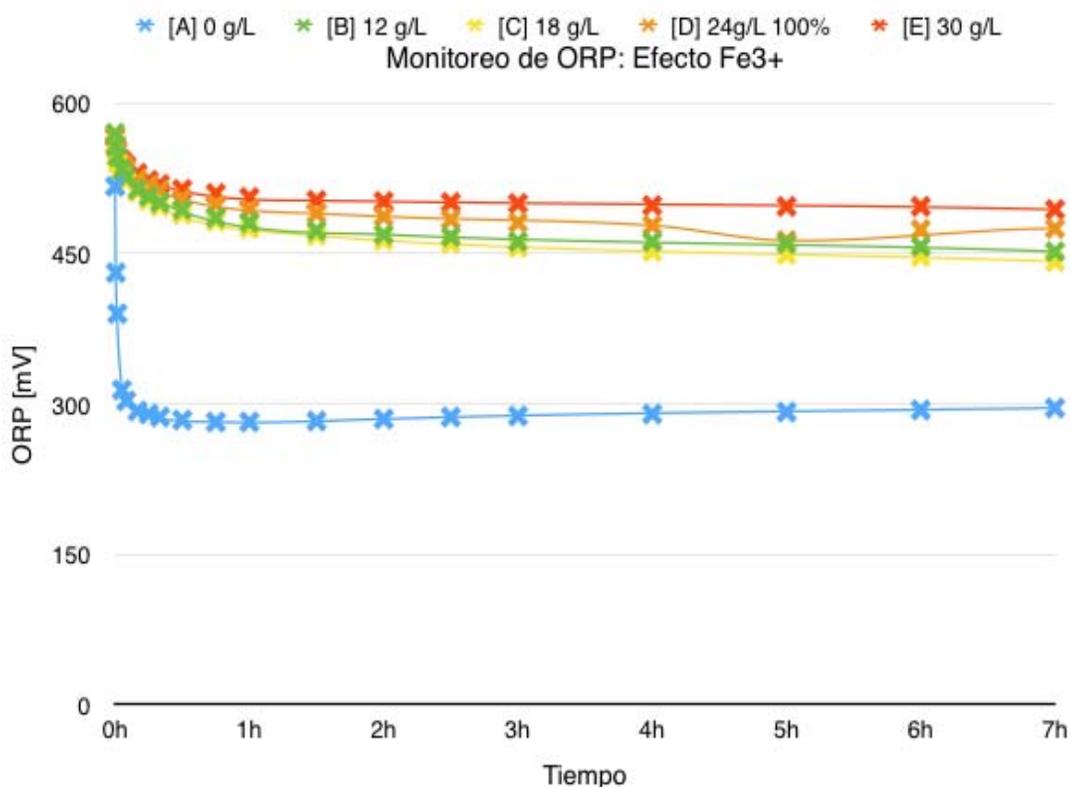


Fig. 8. Evolución de ORP variando la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de pirita.

Los resultados muestran que el potencial parte de un valor máximo alrededor de 600mV causado por que es el momento en que se dispone de una mayor cantidad de especies sin reaccionar a lo largo del experimento, y es cuando se obtiene la mayor concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  con respecto a el  $\text{Fe}^{2+}$ , lo cual según la ecuación de Nerst al existir una más alta relación de concentraciones de  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  dará por resultado un mayor valor en el potencial.

Al evolucionar la lixiviación, la esfalerita sin reaccionar va disminuyendo por lo que el  $\text{Fe}^{3+}$  reacciona generando  $\text{Fe}^{2+}$  y la relación de concentraciones del par  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  disminuye hasta mantenerse relativamente constante al final del experimento.

Lo anterior se demuestra con los resultados de la prueba “[A] 0g/L” donde el potencial empieza más bajo que el resto, alrededor de los 500 mV debido a que al no tener ninguna concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  el potencial desarrollado corresponde a la disolución de óxidos que es la más fácil y rápida del proceso de lixiviación. Esta disolución rápida demuestra y explica por qué en cuestión de un tiempo menor a 3 minutos el potencial alcanza sus valores mínimos para mantenerse constante, prácticamente esta prueba consiste en una lixiviación ácida de esfalerita en presencia de pirita.

Es por esto que es muy importante tener intervalos cortos de tiempo en los primeros minutos del experimento, pues es cuando existe más actividad tanto de relación en las concentraciones de  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$  además de que es la etapa donde las especies como los óxidos se disuelven y por lo tanto hay una mayor actividad, como más adelante se muestra, en el análisis de extracción de zinc.

### 8.1.3 Concentración de Fe

Una de las justificaciones iniciales en este estudio se basa en que la pirita sólo interviene como elemento catalítico-galvánico y no como parte de la reacción por lo que no debería de existir una disolución de hierro que incremente de manera considerable la concentración de éste a lo largo del experimento.

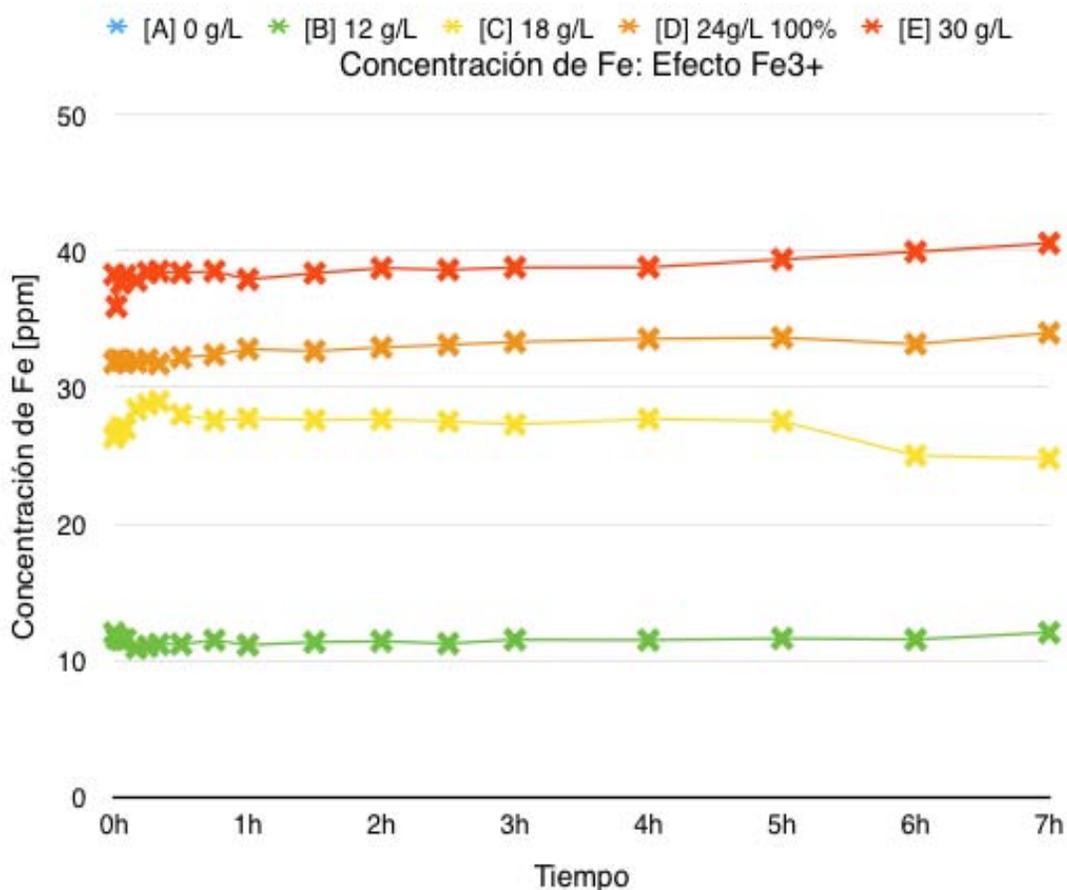


Fig. 9. Concentración de Fe total variando la concentración de Fe<sup>3+</sup> en presencia de pirita.

La figura 9 muestra los resultados de la concentración de hierro total a lo largo del experimento, cabe resaltar que no hay datos de la prueba "[A] 0g/L" debido a que la concentración de Fe<sup>3+</sup> en ésta es nula y por lo tanto las lecturas obtenidas están por debajo de los límites de detección.

La concentración de hierro tiene un comportamiento conforme a lo esperado en los distintos experimentos y es que va aumentando con respecto al aumento en la concentración establecida en las condiciones de trabajo. Lo importante y más destacable de este análisis es el comportamiento prácticamente lineal de cada prueba a lo largo de las 7 horas de experimentación lo que demuestra que no hay una disolución de hierro por parte de la pirita comprobando que la función de ésta es sólo de carácter catalítico-galvánico y no forma parte de la reacción en la lixiviación lo que hubiera representado un cambio representativo y alterado el comportamiento lineal en la extracción.

#### 8.1.4 Extracción de zinc

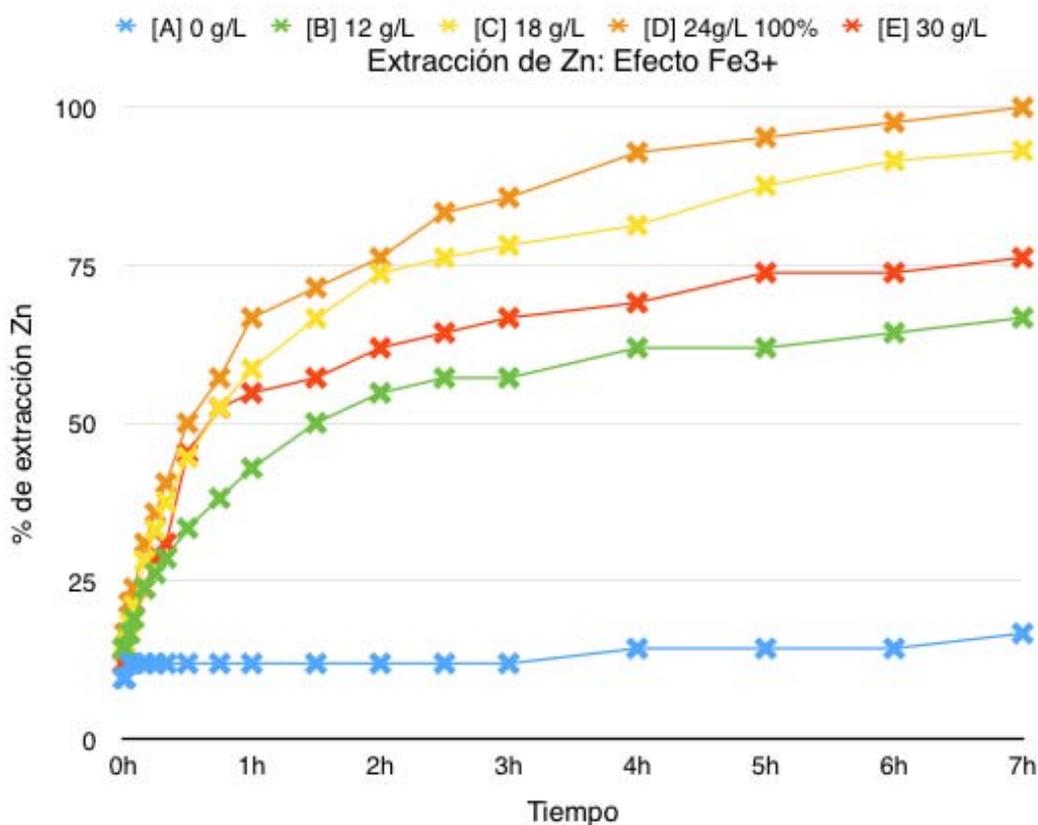
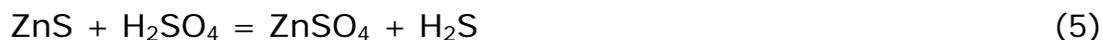


Fig. 10. Extracción de Zn variando la concentración de Fe<sup>3+</sup> en presencia de pirita.

Los resultados en la extracción de zinc están reportados en porcentajes con respecto a la extracción máxima posible del 42% de zinc en los 10g/L de esfalerita como se muestra en la figura 10. Para la prueba “[A] 0g/L” que es prácticamente una lixiviación ácida con presencia de pirita reporta los resultados más bajos de extracción esto debido a que sólo es la disolución ácida de óxidos en la esfalerita.

Para las siguientes concentraciones de  $\text{Fe}^{3+}$  se pudiera observar que hay un aumento de extracción de zinc conforme aumenta la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  pero no es proporcional y llega a una concentración de 24 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  que maximiza la extracción (se obtiene el 100% de extracción), al superar esta concentración a 30 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  hay una caída representativa en la extracción.

Esto puede ser explicado a que al existir un exceso de  $\text{Fe}^{3+}$  que no es reducido por la pirita promueve la reacción (1) y además de una reacción de disolución paralelo causada por la lixiviación acida inicial que implica  $\text{H}_2\text{S}$  y su posterior oxidación por Fe (III), como se representa por las ecuaciones (5) y (6) que suceden simultáneamente en el proceso, esto promueve la existencia de una capa de azufre elemental que cubre las partículas de ZnS durante el proceso de lixiviación e indica que el proceso tiene un efecto menor (Souza et al., 2007b).



Para hacer una aproximación matemática que prediga al valor máximo de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  antes de que suceda la formación de la capa pasivante, se presentan los valores máximos de la extracción de zinc reportados en cada experimento contra la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  a que correspondan según la figura 11, obteniendo la ecuación (7) que describe la función matemática del estudio mediante una línea de tendencia polinomial de tercer orden.

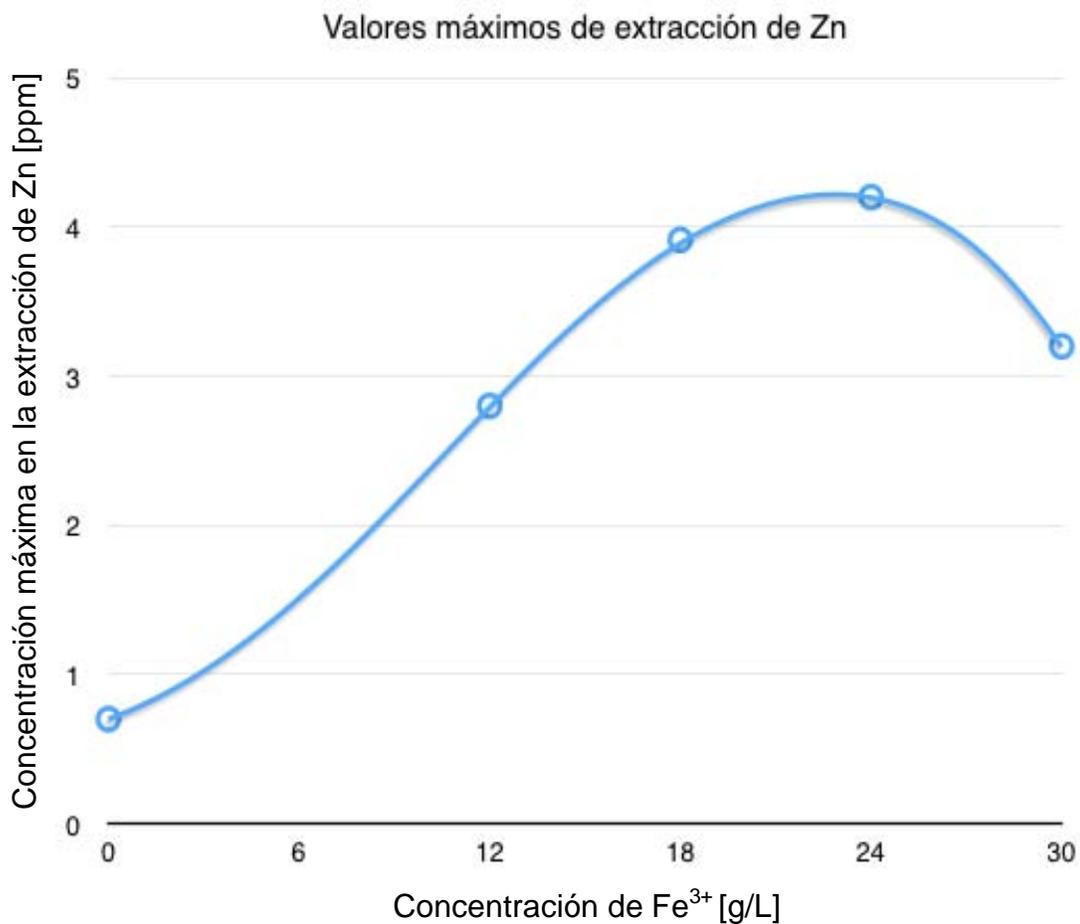


Fig. 11. Valores máximos de extracción de Zn en función de la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ .

$$\begin{aligned} \text{Zn}^{2+}_{(\text{Ac})} = & -0.0004(\text{Fe}^{3+}_{(\text{Ac})})^3 + 0.0137(\text{Fe}^{3+}_{(\text{Ac})})^2 \\ & + 0.0758(\text{Fe}^{3+}_{(\text{Ac})}) + 0.699 \end{aligned} \quad (7)$$

Para la función (7) donde  $Zn^{2+}_{(Ac)}$  está en ppm y  $Fe^{3+}_{(Ac)}$  en g/L, se obtuvo su primer derivada para igualarla a 0 y así obtener el valor máximo, que para este caso de estudio es 25.3, correspondiente a la concentración de  $Fe^{3+}$  crítica, que define el inicio de la formación de una capa pasivante, cuando se supera esta concentración.

## 8.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PIRITA EN LA LIXIVIACIÓN FÉRRICA

### 8.2.1 Evolución de pH

De igual manera que en el análisis anterior de pH (Fig. 7), la figura 12 muestra las variaciones de pH con respecto al inicial para las distintas pruebas donde se varió la concentración de pirita en relación a la cantidad original de esfalerita siguiendo con la misma estructura en la leyenda de gráfica, es decir especifica primero el identificador de prueba y la variación de concentración de pirita en porcentaje. Para un análisis comparativo todas las pruebas fueron realizadas a una concentración constante de 24g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ .

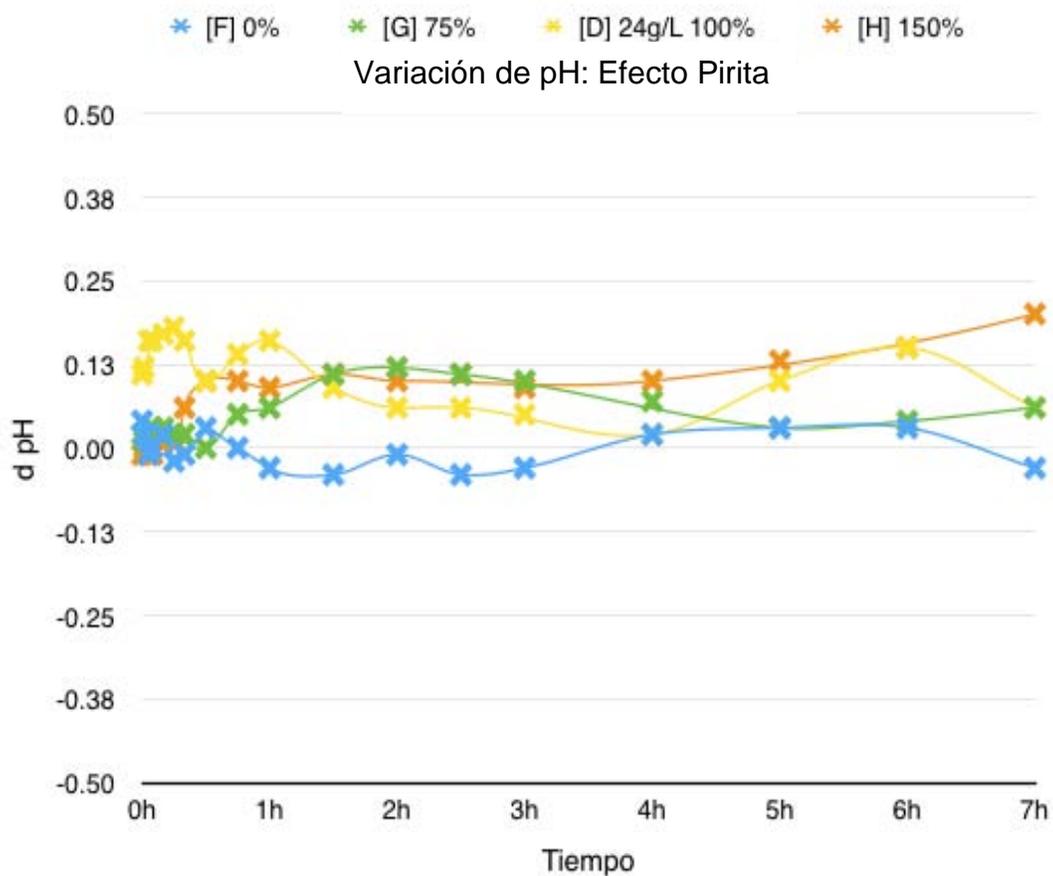


Fig. 12. Variación de pH a distintas concentraciones de pirita en la lixiviación férrica.

Se observa que no existen cambios significativos en la evolución de pH, lo que indica que no hay una producción de  $\text{SO}_4$  al variar la concentración de pirita, por lo que ninguna de las dos especies que varía ( $\text{Fe}^{3+}$  y pirita) promueve la formación de  $\text{SO}_4$  haciendo esta alternativa amigable al ambiente en comparación con antiguas técnicas de lixiviación.

### 8.2.2 Monitoreo de ORP

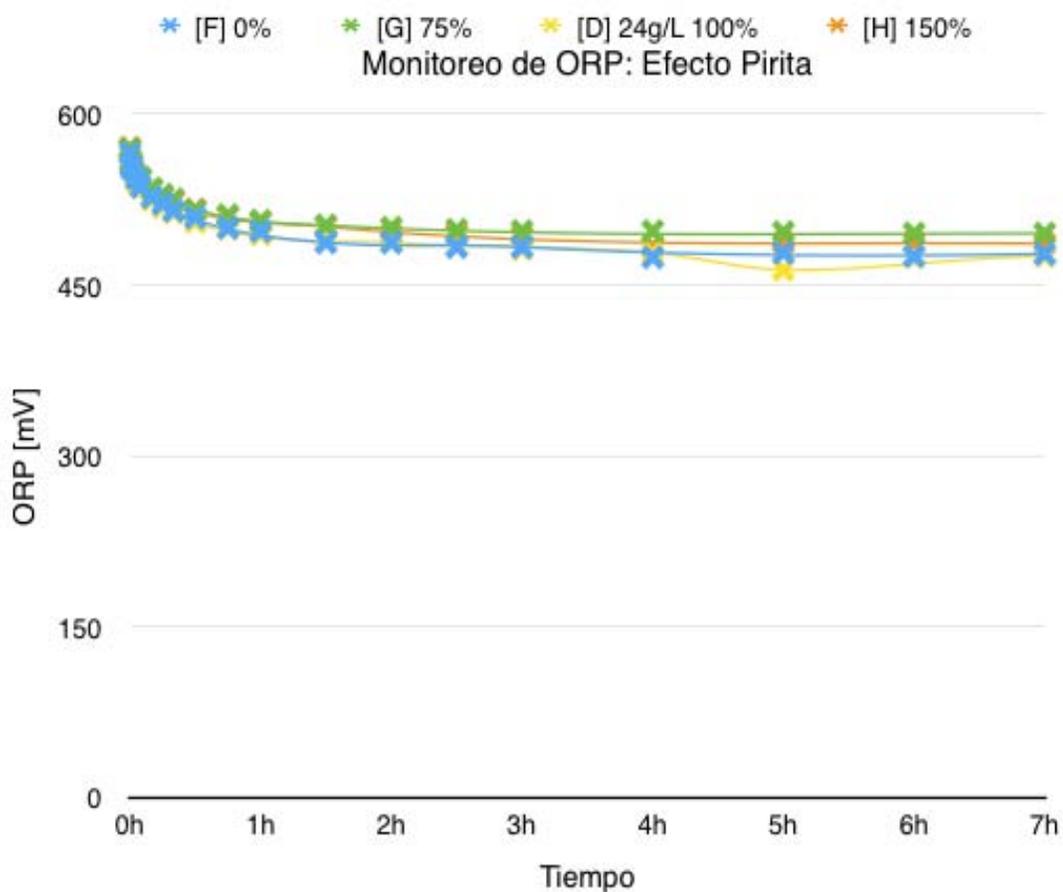


Fig. 13. Evolución de ORP variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.

En el caso del monitoreo de ORP no hay una clara diferencia o modificación con respecto a la variación en la concentración de pirita, indicando que el valor de potencial en la reacción lo

determina la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  y por lo tanto la pirita no está involucrada en la reacción.

### 8.2.3 Concentración de Fe

Para la concentración de hierro total, la figura 14 muestra que aunque existen variaciones en la concentración de hierro ninguna representa una variación significativa o drástica para deducir que la pirita es lixiviada o participe en la reacción de lixiviación. Además de que todas las pruebas están en el mismo rango de concentración correspondiente a 24 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ .

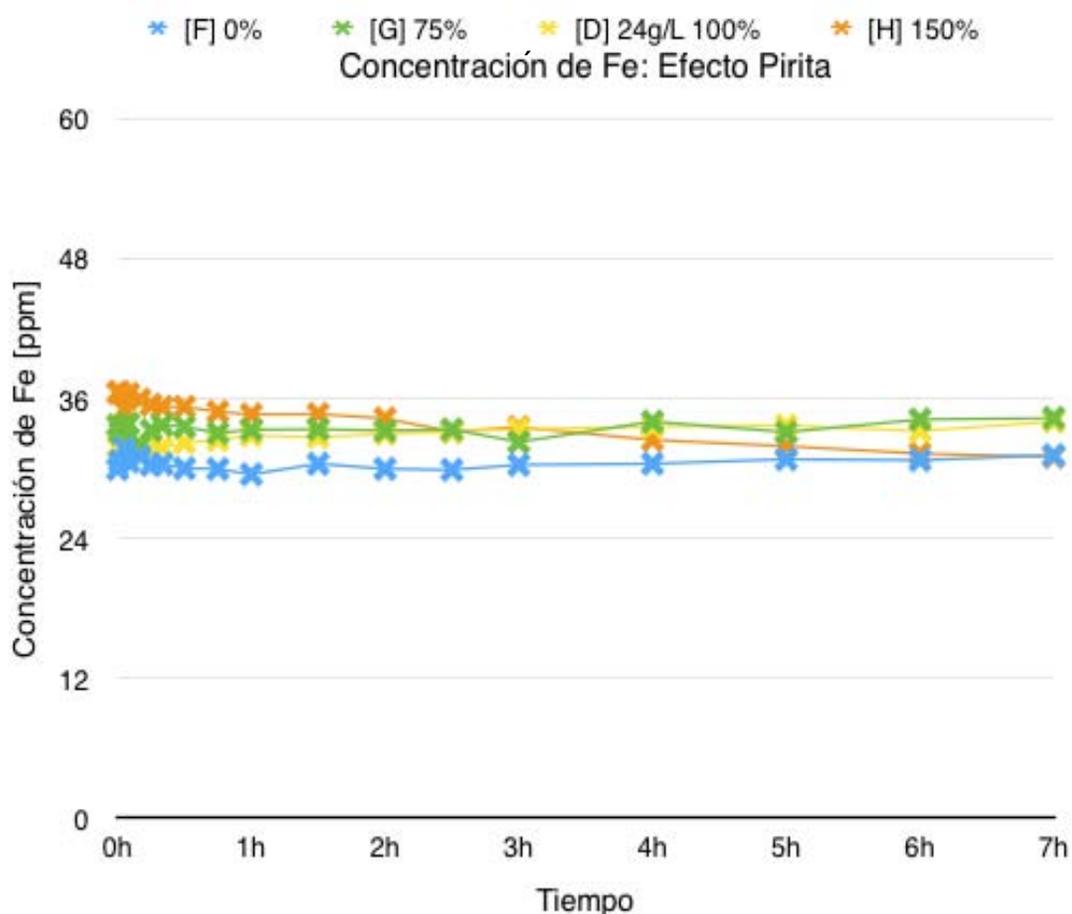


Fig. 14. Concentración de Fe variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.

### 8.2.4 Extracción de zinc

En el caso del efecto de la variación en la concentración de pirita se observa que hay una concentración que maximiza el rendimiento del proceso de lixiviación, para este caso es el 100% de pirita con respecto a la cantidad de esfalerita original.

Y aun excediendo esta concentración no se obtienen mejores resultados debido a un efecto parecido al de reactivo limitante, donde superando la cantidad de pirita que interactúa con el  $\text{Fe}^{3+}$ , el exceso no tiene ningún efecto positivo ni negativo según lo mostrado por los experimentos "[D] 24g/L 100%" y "[H] 150%" de la figura 15.

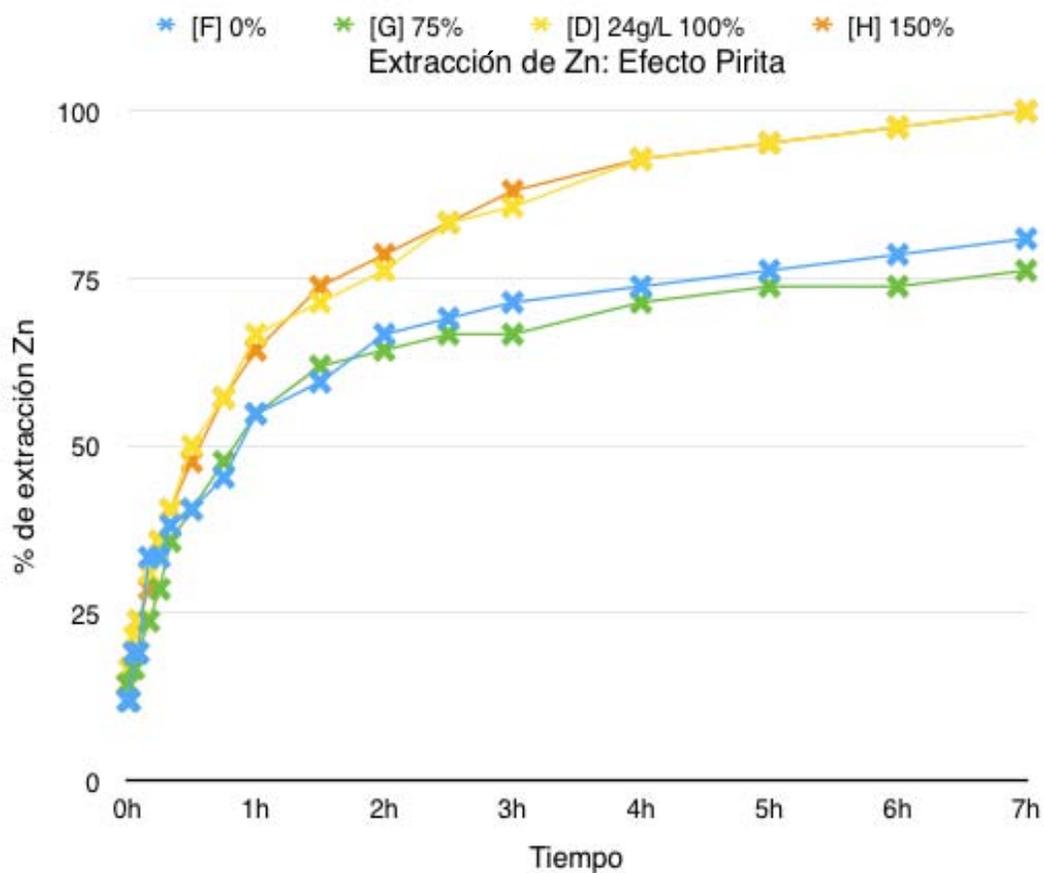


Fig. 15. Extracción de Zn variando la concentración de pirita en la lixiviación férrica.

En el caso de la prueba “[G] 75%” que es ligeramente menor a una lixiviación férrica sin presencia de pirita, se debe a que al tener menos pirita que catalice al  $\text{Fe}^{3+}$  el exceso de sulfato férrico forme sulfatos de hierro y zinc, además de promover la formación de azufre elemental (Ec. 8) que muy probablemente forme una capa pasivante a una muy temprana etapa del proceso evitando la extracción de zinc.



## 8.3. Análisis comparativo de la lixiviación férrica en presencia de pirita

### 8.3.1 Comparación de las técnicas de lixiviación

Teniendo las condiciones de concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  y pirita que maximizan la extracción de zinc, en la figura 16 se comparan los resultados obtenidos bajo las condiciones de maximización (24 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  y 100% de pirita) con otras técnicas como la lixiviación ácida que es la presencia de esfalerita a un medio ácido a pH1 (prueba "[i] 0"), lixiviación férrica a 24 g/L (prueba "[F] 0%) y lixiviación ácida en presencia de pirita al 100% (prueba "[A] 0g/L"). Manteniendo constantes los parámetros de la tabla 3.

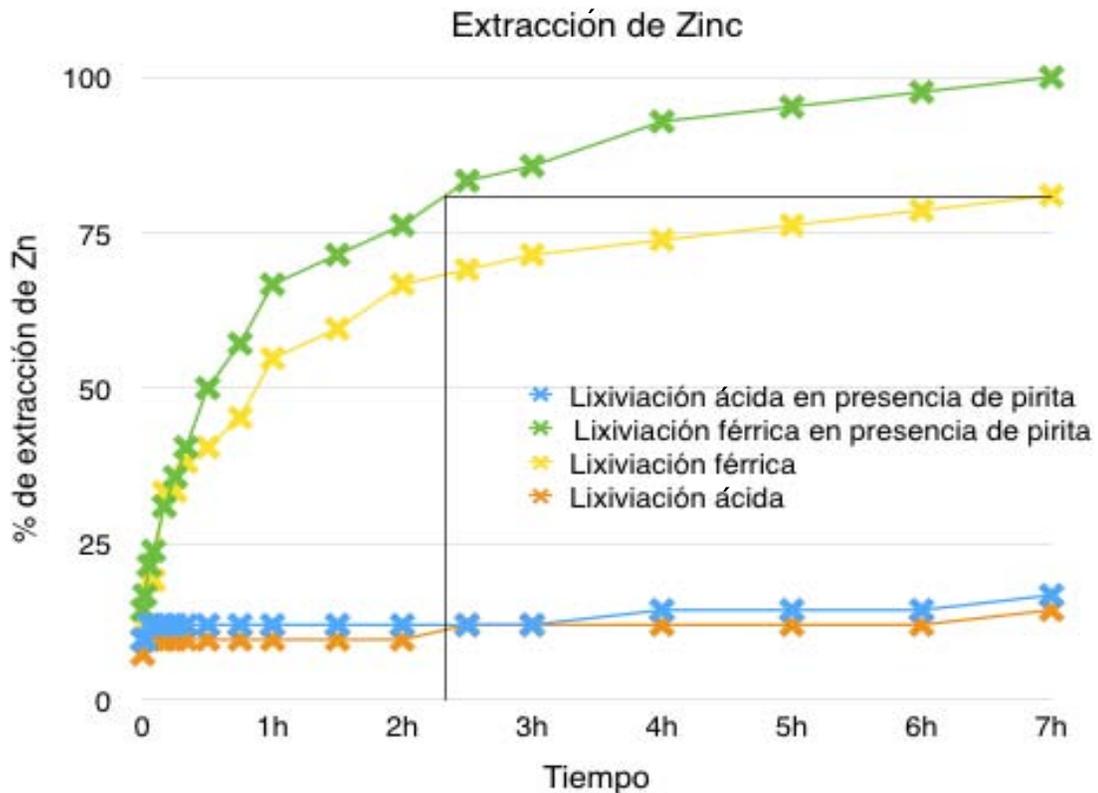


Fig. 16. Extracción de Zn de diferentes técnicas de lixiviación.

El efecto de la pirita es sinérgico con el  $\text{Fe}^{3+}$ ; sin este ion pierde efectividad, pues no reacciona ni contribuye en solitario de ninguna forma a la lixiviación. Pues la presencia de la pirita en la lixiviación ácida no muestra prácticamente ningún efecto comparándolo con la lixiviación ácida.

El  $\text{Fe}^{3+}$  tiene un importante efecto positivo en la lixiviación aun trabajando solo. Se observa que la presencia de este ion a una cierta concentración (antes de la formación de una capa pasivante) mejora la extracción de un 15% al 80%, sólo con el efecto de este ion sin presencia de pirita.

Ahora el efecto del  $\text{Fe}^{3+}$  en sinergia con la pirita logra una extracción de zinc al 100%, es decir un rendimiento 20% mejor que una lixiviación férrica. Puede parecer una mejora relativamente pequeña vista desde el punto de extracción total de zinc pero haciendo un análisis desde la cinética de reacción, obtiene en poco menos de 2.5 horas el valor de extracción máximo que una lixiviación férrica de 7 horas.

### **8.3.2 Comparación con otras técnicas en diferentes condiciones**

El efecto de las variables que se mantuvieron fijas en este estudio tales como la temperatura, tiempo, concentración de ácido sulfúrico y tamaño de partícula son importantes en el proceso de lixiviación férrica donde al variarlas se modifican los resultados de extracción. Con el fin de extender y comparar los resultados obtenidos con respecto a pruebas variando las distintas condiciones antes mencionadas, se tomarán como referencia los resultados (Fig. 17) obtenidos del artículo "Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of a sphalerite concentrate" (Dehghan et al., 2008) donde estadísticamente se

obtiene, mediante el promedio de distintas pruebas, cómo varía la extracción con distintas modificaciones en las variables mencionadas.

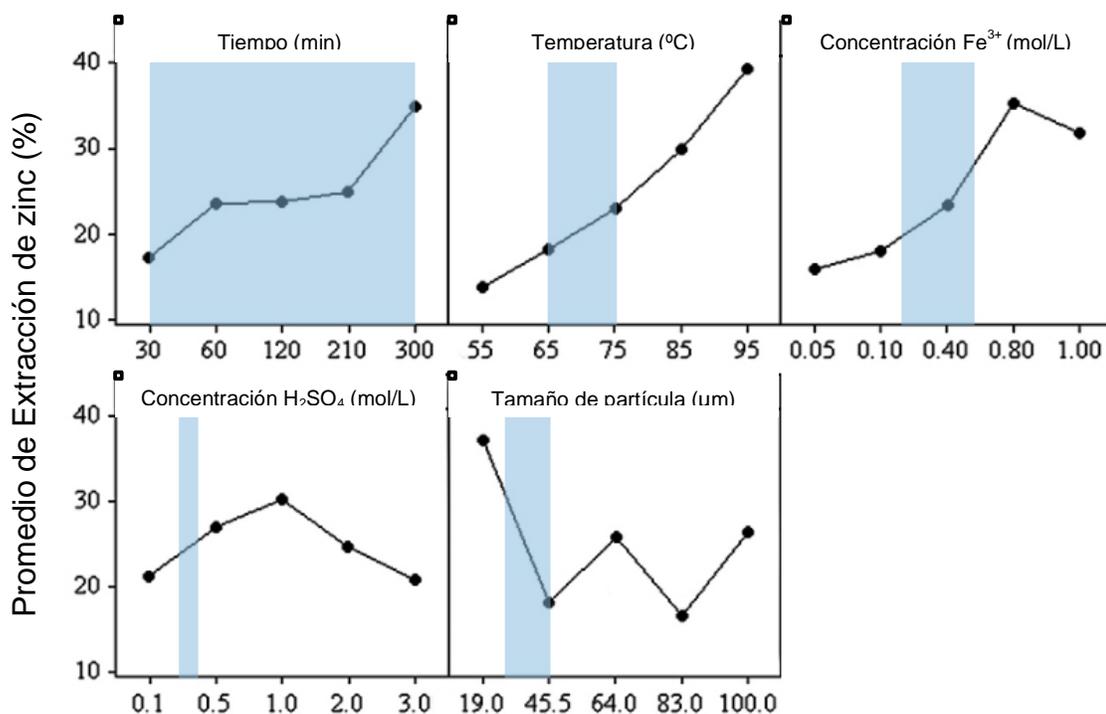


Fig. 17. Efecto promedio de los factores para cada nivel en la extracción del porcentaje de Zn.

Las zonas marcadas de color azul muestran las regiones dónde se definieron las condiciones constantes de esta tesis.

Para un mejor análisis comparativo con los obtenidos de la figura 17 sólo se tomará en cuenta los resultados obtenidos hasta el intervalo de tiempo en 5 horas.

Tomando la variable de tiempo que va de 30 minutos a 5 horas se obtiene una extracción del 17% al 35% de zinc para una lixiviación férrica promedio a comparación del rango de 50% al 95% obtenido por la lixiviación férrica en presencia de pirita de esta tesis en el mismo intervalo de tiempo, mostrando una mejoría significativa de rendimiento.

## 9. CONCLUSIONES

La lixiviación férrica asistida con pirita de esfalerita mejora la extracción de zinc con respecto a otras técnicas bajo ciertas condiciones de maximización.

Para las condiciones de este experimento las concentraciones que maximizan el proceso son: 24 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$  y 100% de pirita con respecto a la cantidad inicial de esfalerita.

La pirita no participa en la reacción del proceso, sólo es un agente catalítico-galvánico que actúa en sinergia con el  $\text{Fe}^{3+}$ . La presencia sola de la pirita no tiene efecto de ningún tipo en el proceso.

El  $\text{Fe}^{3+}$  juega un papel importante en la lixiviación y se tiene que tener un control de la concentración de este ion, pues al sobrepasar cierta concentración, el exceso promoverá la formación de una capa pasivante que afectará de manera negativa el proceso reduciendo el porcentaje en extracción de zinc.

## Anexo 1: Condiciones de trabajo durante la lixiviación

Experimento	Sp [g]	Py [g]	Fe <sup>3+</sup> [g/L]	Sulfato férrico [g]
A	10	10	0	0
B	10	10	12	62.3185
C	10	10	18	93.4776
D	10	10	24	124.6368
E	10	10	30	155.7960
F	10	0	24	124.6368
G	10	7.5	24	124.6368
H	10	15	24	124.6368
i	10	0	0	0

## Anexo 2: Condiciones de trabajo el análisis de espectrofotometría de absorción atómica

Absorción atómica Fe	
Equipo	AAAnalyst 200
Energía	70
Longitud de onda	248.33 nm
Slit	1.8/1.35
Corriente	30 mA
Mínimo en coeficiente de linealidad	0.997
Curva de calibración	5,10,25,35 ppm
%RDS máximo	5%

Absorción atómica Zn	
Equipo	AAAnalyst 200
Energía	49
Longitud de onda	213.86 nm
Slit	2.7/1.8
Corriente	15 mA
Mínimo en coeficiente de linealidad	0.999
Curva de calibración	1,5,10 ppm
%RDS máximo	2%

## Bibliografía

- [1] Aydogan, S., Aras, A., Canbazoglu, M., 2005. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching. *Chemical Engineering Journal* 114, 67–72.
- [2] Beiser, A., Física aplicada. Segunda edición. Mc. Graw-Hill, México, 1990.
- [3] Berry, V.K., Murr, L.E. and Hiskey, J.B., *Hydrometallurgy*, 3 (1978) 309-326.
- [4] Buehler, H.A. and Gottschalk, V.H., *Econ. Geol.*, 5 (1910) 28-35.
- [5] Crundwell, F.K., 1988. The influence of electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals. *Hydrometallurgy* 21, 155–190.
- [6] Dehghan, R., Noaparast, M., Kolahdoozan, M., Mousavi, S.M., 2008. Statistical evaluation and optimization of factors affecting the leaching performance of a sphalerite concentrate. *Int. J. Miner. Process.* 89, 9–16.
- [7] Dehghan, R.; Noaparast, M.; Kolahdoozan, M. Leaching and kinetic modelling of low-grade calcareous sphalerite in acidic ferric chloride solution. *Hydrometallurgy* 2009, 96, 275–282
- [8] Gottschalk, V.H. and Buehler, H.A., *Econ. Geol.*, 7 (1912) 15-34.
- [9] Mehta and Murr (1983). Fundamental-studies of the contribution of galvanic interaction to acid bacterial leaching of mixed metal sulfides. 235-256. *Hydrometallurgy* 9(3), 235-256.
- [10] Santos, S.M.C., Machado, R.M., Correia, M.J.N., Reis, M.T.A., Ismael, M.R.C., Carvalho, J.M.R., 2010. Ferric sulfate/chloride leaching of zinc and minor elements from a sphalerite concentrate. *Miner. Eng.* 23, 606–615.

[11] Song, J., Gao, L., Lin, J., Wu, H., Lin, J., 2013. Kinetics and modelling of chemical leaching of sphalerite concentrate using ferric ion in a redox-controlled reactor. *Chin. J. Chem. Eng.* 21 (8), 933–936.

[12] Souza, A.D., Pina, P.S., Leao, V.A., 2007a. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry. *Miner. Eng.* 20, 591–599.

[13] Souza, A.D., Pina, P.S., Leao, V.A., Silva, C.A., Siqueira, P.F., 2007b. The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 89, 72–81.

[14] White, H., *Física moderna (Vol. II)*. UTEHA, México, 1982.