



*Estudio del mecanismo de la disolución electroquímica
de la calcopirita y cambios en su reactividad, cuando se
encuentra en un concentrado industrial. Caracterización
electroquímica y por espectroscopia fotoelectrónica
de rayos-X (XPS).*

Tesis que presenta:
Dora Patricia Nava Gómez.

Para obtener el grado de
**Doctor en Ciencias
(Química)**

Asesor:

Dr. Ignacio González Martínez.

Departamento de Química, Área de Electroquímica.

Unidad Iztapalapa.

División de Ciencias Básicas e Ingenierías.

Secretaría Académica.

Av. San Rafael Atlixco N° 186, Col. Vicentina C.P. 09340, Iztapalapa, México D.F.

Este trabajo se realizó con el apoyo económico de:

CONACyT. SNI y AUIP

México D. F., Noviembre de 2008.

Este trabajo se llevó a cabo en la:

Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa,

Área de Electroquímica,

México, D.F. (MEXICO).

Y en la

Universidad de Málaga, Campus Teatinos,

Departamento de Física Aplicada

(Laboratorio de Materiales y Superficies, Unidad asociada al CSIC)

Málaga, (ESPAÑA)

Con la colaboración del

Dr. José Ramón Ramos Barrado, Dr. Dietmar Leinen y Dr. Enrique Castellano.

Agradezco el apoyo y las contribuciones obtenidas para la realización de la última parte de este trabajo de investigación.

Agradecimientos

A mi asesor

Dr. Ignacio González Martínez.

Por su apoyo, sus consejos, su enseñanza, su entusiasmo por la investigación, por su ejemplo de bondad y humildad y por ser una motivación más para superarme en lo profesional y en lo personal.

A la Doctora Gretchen T. Lapidus Lavine.

Por su amable ayuda e importante aportación para la elaboración de los artículos que se han publicado sobre los temas de este trabajo de investigación.

A la Doctora Mercedes T. Oropeza Guzmán

Por motivarme, apoyarme y ayudarme en mi vida profesional.

A los miembros del Jurado

Dra. Fabiola C. Nava Alonso.

Dr. Ramiro Escudero.García

Dr. Cesar Alberto Sosa Blanco.

Por sus aportaciones para enriquecer este trabajo.

Agradecimientos Especiales

Dr. Martín Gómez, Dr. Carlos Ponce de León y Dr. José Sepúlveda.

Por su amistad y consejos.

A mi mamá (mi mejor amiga), a mi Tía Tere (ejemplo de carácter y bondad) a mi Tía Paty, y a mis primas Conchita y Lupita Parra (apoyo y unión familiar).

Por brindarme su cariño y apoyo incondicional.

A mis hermanos Mario y Héctor, los que más quiero.

Ah! Y Alfonso Carlos Tirado.

A mis amigas:

Rocío Romero Pareja.

Por escucharme, aconsejarme y motivarme. Por los buenos momentos en viajes, fiestas y convivios familiares.

Grisell Guzmán, Raquel Cuero, Lourdes Romero, Yara Márquez y Margarita Teutli.

Por los muy gratos momentos que he compartido con cada una de ustedes.

A mis amigos Luis Felipe Cházaro y José María Sánz,

Por ser buenos amigos y excelentes compañeros de viaje.

A mis amigos Ricardo Cruz Huizache, Edgar J. Butrón y Ángel M. Meléndez.

Por brindarme su ayuda en todo momento.

A mis entusiastas amigos de la UAM-I

Ángeles, Inés, Nelly, Dulce, Verito (hermana de Dulce), Nancy, María Luisa, Lizet, Sairi, Yazmín, Ana, Doralice, Vero (Q. Inorgánica), Alejandro Recéndiz, Rosa Gonzaga, Fernando Felipe, Bayardo y Cristina, Oscar, Ricardo Hernández, Héctor, Víctor Ugalde, Edgar Joe, Román, José Luis, Omar, Arturo Cadena y Aristeo.

A mis amigos de España, por hacer de mi estancia de lo más acogedora y divertida.

Lidia, Julián, Emi, Paco, Fefi, El Tito Antonio, Conchi, Ani, Paqui, Antonio (esposo de Paqui), Mari Carmen, Toñi, La otra Conchi, Marcos, Bea, Isa, Desi, José, María del Valle, Antonio y Rocío, Eva y Valle, Maritia y Juan, Vicky y José.

Agradecimientos por las becas otorgadas.

Al Programa de Becas CONACyT

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la finalización de mi tesis. CONACyT 47162-Q.

Al Sistema Nacional de Investigadores (SNI), por la beca de ayudantía de investigador.

Al Consejo Andaluz de Universidades (AUIP), por la beca otorgada para la estancia en España.

ÍNDICE

Resumen.....	vi
Summary.....	viii
Publicaciones.....	x
Glosario de términos.....	xi
Índice de Figuras.....	xii
Índice de Tablas.....	xiii
Introducción.....	1
Hipótesis.....	5
Objetivos y estrategias.....	6
Capítulo 1. Antecedentes.....	7
1.1 Estructura y enlace.....	8
1.1.1 Propiedades semiconductoras.....	9
1.2. Algunos estudios de lixiviación química, electroquímica y espectroscópica realizados a la Calcopirita.....	10
1.2.1. Medios lixiviantes.....	10
1.2.2. Ión Férrico.....	11
1.2.3. Fenómeno pasivo en el proceso de disolución de la calcopirita.....	12
1.2.3.1 Capa de azufre.....	12
1.2.3.2 Capas de sulfuro.....	13
1.2.4. Estudios electroquímicos.....	13
1.2.4.1 Electrodos modificados con pasta de carbono (CPE).....	14
1.2.4.2 Estudios Voltamperométricos.....	15
1.3. Estudios de calcopirita utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, (XPS).....	19

1.3.1. Oxidación por aire.....	19
1.3.2. Oxidación en soluciones alcalinas (estudios relacionados con la flotación)....	20
1.3.3. Oxidación en soluciones ácidas.....	22
1.4. Procesos de reducción de la calcopirita.....	23
1.5. Interacción galvánica.....	25
Capítulo 2. Planteamiento Experimental.....	26
2.1 Composición mineralógica de la calcopirita.....	26
2.2 Composición mineralógica del concentrado de calcopirita.....	27
2.3 Equipos.....	27
2.4 Celda Electroquímica.....	28
2.5 Dispositivo experimental electroquímico.....	28
2.6 Electrodo de pasta de carbono compuestos con calcopirita pura (CPE-CP) y con el concentrado (CPE-CC).....	28
2.6.1 Procedimiento para la formación y caracterización por Voltamperometría Cíclica (CV).....	29
2.7 Electrodo sólido de calcopirita pura (ES-CP) y del concentrado de calcopirita (ES-CC).....	31
2.7.1 Diseño de los ES-CP y ES-CC.....	31
2.7.2 Condiciones del equipo XPS.....	33
2.7.3 Procedimiento para la caracterización por XPS.....	33
2.7.4 Pulido mecánico para los electrodos ES-CP y ES-CC.....	34
2.8 Electrodo de película fina de mercurio (MFE).....	34
2.9 Electrodo de referencia y contraelectrodo.....	37
2.10 Reactivos y soluciones.....	37
Capítulo 3. Estudio del mecanismo de reducción electroquímica de la calcopirita.....	38

3.1. Resultados y Discusión.....	39
3.1.1 Estudio Voltamperométrico de la reducción de la calcopirita (CPE-CP) en 1.7M H ₂ SO ₄	39
3.1.2 Estudio de la reducción de la calcopirita en una ventana de potencial, en $-0.285 \leq E \leq 0.765$ V vs. SHE.....	40
3.1.3. Reducción Potenciostática en las superficies del CPE-CP, con diferentes pulsos de potencial.....	42
3.1.4. Comportamiento Voltamperométrico, de los estados superficiales, formados en la reducción previa del CPE-CP, iniciando el barrido en dirección negativa.....	44
3.1.5. Comportamiento Voltamperométrico, de los estados superficiales, formados en la reducción previa del CPE-CP, iniciando el barrido en dirección positiva.....	49
3.1.6. Estudio de identificación electroquímica, en los electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP, compuestos por un 80% de CuFeS ₂ y un 20 % de grafito, en peso y distinto tamaño de partícula: grafito (0.075 mm) y CuFeS ₂ (0.045 y 0.075 mm).....	56
3.1.6.1. Formación y caracterización electroquímica de los diferentes estados superficiales de oxidación de los electrodos, ES-CP (80:20 calcopirita-grafito en peso y tamaño de partícula de 0.045 mm.....	58
3.1.7. Caracterización por XPS, de las especies químicas formadas en la superficie de los ES-CP (80: 20 % peso), al haber aplicado valores de potencial catódicos, E_{cat} que se encuentran en la región $0.1615 \leq E_{cat} \leq -0.385$ V vs. SHE.....	61
3.1.7.1 Método de análisis utilizado para identificar por XPS, a las especies químicas presentes en las superficies modificadas de los ES-CP.....	61
3.1.7.2 Estudio de los espectros multi-región de los átomos de Cu 2 <i>p</i> _{3/2} , Fe 2 <i>p</i> _{3/2} , S 2 <i>p</i> _{3/2} y O 1s.....	65
3.2 Conclusiones.....	75
Capítulo 4. Estudio del mecanismo de disolución electroquímico de la calcopirita y el fenómeno pasivo.....	77
4.1 Resultados y discusión.....	78

4.1.1 Estudio Voltamperométrico de la oxidación de la calcopirita (CPE-CP) en 1.7 M H ₂ SO ₄	78
4.1.2. Variación del potencial de inversión positiva $E_{\lambda+}$	79
4.1.3. Oxidación Potenciostática en las superficies del CPE-CP, con diferentes pulsos de potencial.....	84
4.1.4 Análisis de los iones contenidos en electrolito resultante, después de la oxidación potenciostática impuesta al CPE-CP.....	87
4.1.5 Comportamiento Voltamperométrico de los estados superficiales finales, formados durante la oxidación potenciostática al CPE-CP.....	91
4.1.6. Formación y caracterización electroquímica de los diferentes estados superficiales de oxidación de los electrodos, ES-CP (80:20 calcopirita-grafito en peso y tamaño de partícula de 0.045 mm.....	107
4.1.7. Caracterización por XPS, de las especies químicas formadas en la superficie de los ES-CP (80: 20 % peso), al haber aplicado valores de potencial anódico, E_{anod} , que se encuentran en la región $0.615 \leq E \leq 0.215$ V.....	111
4.1.7.1. Método de análisis utilizado para identificar por XPS, a las especies químicas presentes en las superficies modificadas de los ES-CP.....	111
4.1.7.2 Estudio de los espectros multi-región de los átomos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O 1s	113
4.2 Conclusiones.....	124
Capítulo 5. Estudio comparativo del proceso de oxidación potenciostática entre un cristal de calcopirita y un concentrado industrial de calcopirita.....	128
5.1. Resultados y Discusión.....	12
5.1.1. Estudio comparativo del comportamiento voltamperométrico entre el electrodo de pasta de carbono compuesto con el cristal de calcopirita (CPE-CP) y electrodo de pasta de carbono compuesto con el concentrado de calcopirita (CPE-CC) en 1.7M H ₂ SO ₄	129
5.1.2. Estudio comparativo de la disolución del CPE-CP y CPE-CC bajo el control de una serie de potenciales anódicos impuestos, E_{anod}	130

5.2. Análisis de los iones metálicos que se desprendieron en la solución durante la oxidación potencioestática impuesta al CPE-CC.....	133
5.3 Estudio comparativo de la caracterización de las especies químicas formadas potencioestáticamente, aplicando valores de potencial que se encuentra en la zona I, a los CPE-CC y CPE-CP por la técnica CV y XPS.....	135
5.3.1 Estudio de caracterización superficial de las especies químicas formadas potencioestáticamente en el CPE-CC, por la técnica de XPS.....	139
5.4 Conclusiones.....	142
Conclusiones Generales.....	144
Perspectivas.....	147
Bibliografía.....	148
Apéndice 1.....	166
Apéndice 2.....	174
Apéndice 3.....	185
Apéndice 4.....	191

RESUMEN

Este trabajo muestra un estudio sistemático que permite conocer el mecanismo de oxidación y reducción electroquímica de un cristal de calcopirita; así como, el estudio de la reactividad de oxidación de la calcopirita contenida en un concentrado. Este estudio se lleva a cabo a través de la identificación y caracterización de especies químicas formadas potencioestáticamente, en la superficie de electrodos de pasta de carbono compuestos con polvo del cristal de calcopirita (CPE-CP), y compuestos con polvo del concentrado de calcopirita (CPE-CC); así como de electrodos sólidos del cristal de calcopirita (ES-CP) y del concentrado (ES-CC).

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un cristal de calcopirita con un 99.46% de pureza, y un concentrado de calcopirita, cuya composición química es: Calcopirita (CuFeS_2) 71.7%, Galena (PbS) 16.6%, Arsenopirita (FeAsS) 0.8%, Esfalerita (ZnS) 5.0%, Pirita (FeS_2) 3.1%, y Tetraedrita ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb}_4\text{As})\text{S}_{13}$) 0.4%. En un medio 1.7 M H_2SO_4 en ausencia de agentes oxidantes o reductores que alteren el comportamiento de los minerales. La caracterización de las especies químicas, se realizó con la técnica de voltamperometría cíclica (CV) y con la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

En la parte del estudio de oxidación del cristal de calcopirita; así como el estudio de la reactividad de oxidación de la calcopirita contenida en el concentrado, se determinaron los iones metálicos que se desprendieron en las soluciones durante la oxidación potencioestática, aplicada a los CPE-CP y a los CPE-CC. Esta determinación se lleva a cabo con la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV), utilizando electrodos de película fina de mercurio (MFE).

Los resultados obtenidos, tanto en el estudio de la oxidación, como el de la reducción electroquímica de la calcopirita, mostraron que, ambos procesos son inhibidos en su

inicio, por la formación de polisulfuros no estequiométricos, cuya velocidad de descomposición es lenta, debido probablemente, al reacomodo interno de los átomos en su estructura.

En el estudio de reducción del cristal de calcopirita, se observó que la zona de potencial donde ocurre una transformación completa y cuantitativa de calcopirita (CuFeS_2) a calcocita, (Cu_2S), es $-0.185 > E_{\text{cat}} \geq -0.285$ V vs. SHE; sugiriendo imponer un potencial de $E_{\text{cat}} = -0.385$ V vs. SHE.

En el estudio de la oxidación de la calcopirita, se observó que este mineral, se disuelve de manera cuantitativa en la zona de potencial, $0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015$ V vs. SHE. La existencia, demostrada por la técnica de XPS, de covelita, CuS y de un azufre neutral (S_8^0), en esta zona de potencial, señalan que estos productos no son los responsables del fenómeno pasivante. El fenómeno, se debe a la lenta descomposición de productos transitorios, denominados polisulfuros no estequiométricos de *carácter pasivo* ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$), que se forman a potenciales menores de 0.715 V vs. SHE. Las propiedades físicas y químicas del azufre neutral S_8^0 , son distintas a las del azufre elemental, por lo que permite el paso difusional de las especies cargadas. Se descarta, la formación electroquímica del azufre elemental, en esta zona de potencial.

Por otro lado, el estudio comparativo del mecanismo de oxidación entre el cristal de calcopirita y el concentrado de calcopirita, muestra el efecto de las interacciones galvánicas, ocurridas entre los sulfuros metálicos, permitiendo que el proceso inicial de la calcopirita contenida en el concentrado, inicie en valores de potencial menos positivos ($E < 0.615$ V) que en los observados, en el cristal de calcopirita ($E \geq 0.615$ V), evitando la ocurrencia del efecto pasivante, en la zona de potencial $0.615 \leq E \leq 1.015$ V vs. SHE. Este comportamiento presenta una ventaja en el proceso de oxidación de la calcopirita contenida en un concentrado industrial, en presencia de los otros sulfuros metálicos.

A study of the electrochemical dissolution mechanism of chalcopyrite and of the changes in its reactivity when contained in an industrial concentrate. Electrochemical and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) characterizations.

SUMMARY

This work involves a systematic study which provides insight into the electrochemical oxidation and reduction mechanisms of a chalcopyrite crystal, as well as into the oxidative reactivity of chalcopyrite contained in a flotation concentrate. This was achieved through the identification and characterization of the potentiostatically formed chemical species on the surface of carbon paste electrodes with pure chalcopyrite powder (CPE-CP) and with chalcopyrite concentrate (CPE-CC), as well as on solid electrodes of pure chalcopyrite (ES-CP) and the concentrate (ES-CC).

The experiments were performed on a chalcopyrite crystal (99.46%) and a concentrate with the following composition: 71.7% chalcopyrite (CuFeS_2), 16.6% galena (PbS), 0.8% arsenopyrite (FeAsS), 5.0 % sphalerite, 3.1 % pyrite (FeS_2) and 0.4% tetrahedrite ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb}_4\text{As})\text{S}_{13}$) in a medium containing 1.7 M H_2SO_4 , in the absence of oxidizing and reducing agents, that could alter the behavior of the minerals. The characterization of the chemical species was accomplished using cyclic voltammetry (CV) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).

In the section dealing with the oxidation of the chalcopyrite crystal, as well as in the study of the oxidative reactivity of chalcopyrite contained within the concentrate, the metal ions in the resultant solution were determined after potentiostatic oxidations were applied to the CPE-CP and to the CPE-CC. This quantification was performed using anodic solution voltammetry (ASV), with mercury film electrodes (MFE).

The results of the electrochemical oxidation and reduction of the chalcopyrite demonstrate that both processes are initially inhibited by the formation of non-stoichiometric polysulfides, whose decomposition velocity is slow, probably due to a structural rearrangements of its atoms.

In the reduction study of the chalcopyrite crystal, a potential zone is observed ($-0.185 > E_{\text{cat}} > -0.285$ V vs SHE), where a complete and quantitative transformation of chalcopyrite (CuFeS_2) to chalcocite (Cu_2S) occurs, suggesting that, in order to assure this transformation, a potential greater than $E_{\text{cat}} = -0.385$ V vs. SHE would have to be applied.

In the oxidation study of chalcopyrite, it was observed that this mineral dissolves quantitatively in the potential zone between $0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015$ V vs. SHE. The existence of covellite (CuS) and a neutral sulfur species (S_8^0) in this potential zone, demonstrated by XPS, shows that these products are not responsible for the passivation phenomenon. The passivation is due to the slow decomposition of transient products, denominated passive non-stoichiometric polysulfides ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$), which form at potentials below 0.715 V vs SHE. The physical and chemical properties of the neutral sulfur species S_8^0 are different from those of elemental sulfur, permitting diffusion of the charged species. For this reason, the case for the electrochemical formation of elemental sulfur in this potential zone is discarded.

On the other hand, the comparative study of the oxidation mechanism of the pure chalcopyrite and the concentrate shows that the galvanic interactions that occur between other metallic sulfides, cause the initial processes of the chalcopyrite to commence at less positive potentials ($E < 0.615$ V) than those observed in the chalcopyrite crystal ($E \geq 0.615$ V), avoiding the passivation effect in the potential zone between $0.615 \leq E \leq 1.015$ V vs. SHE. This behavior offers an advantage in the oxidation process of chalcopyrite in an industrial concentrate, when it is found in the presence of other metallic sulfides.

PUBLICACIONES

Los resultados contenidos en esta tesis han sido publicados en revistas internacionales con arbitraje:

Dora Nava and Ignacio González “ Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid” *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 25 (marzo) pp 5295-5303 (2006).

Dora Nava and Ignacio González . “The Influence of Galena Galvanic Interaction on the Reactivity of Chalcopyrite Flotation Concentrate”. In F.M. Doyle, G.H. Kelshall , R. Woods (Eds.) “Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII”, ISBN 1-56677-440-3, The Electrochemical Society Inc., Pennington, USA. Electrochemical Society Transactions Vol. 2, No. 3 pp.255-264 (2006)

José Luis Nava, Dora Nava, and Ignacio González. “Electrochemical Study of a Flotation Zinc Concentrate in Sulfuric Acid: Galvanic Interactions Affecting the Rate of Dissolution of Sphalerite” In F.M. Doyle, G.H. Kelshall , R. Woods (Eds.) “Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VII”, ISBN 1-56677-440-3, The Electrochemical Society Inc., Pennington, USA. Electrochemical Society Transactions Vol. 2, No. 3 pp.143-153 (2006).

Dora Nava, Ignacio González, Dietmar Leinen and José R. Ramos-Barrado. “Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopyrite. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 14 (Febrero) pp 4889-4899 (2008).

Glosario de Términos

<i>Símbolo</i>	<i>Significado</i>	<i>Unidades</i>
E	potencial	Volts
$E_{\lambda+}$	Potencial de inversión positivo	Volts
$E_{\lambda-}$	Potencial de inversión negativo	Volts
E_d	Potencial de depósito	Volts
E_p	Potencial pico	Volts
E_{OCP}	Potencial de circuito abierto	Volts
E_{anod}	Pulso de potencial anódico	Volts
E_{cat}	Pulso de potencial catódico	Volts
v	Velocidad de barrido de potencial	V/s
I	Corriente	Ampere
I_{ASp}	Corriente del pico de redisolución anódica.	Ampere
t	tiempo	segundo
α^*	Parámetro Auger	Electrón voltios
EB	Energía de enlace	Electrón Voltios
E_k	Energía cinética	Electrón Voltios

<i>Abreviación</i>	<i>Significado</i>
CPE-CP	Electrodo de pasta de carbono compuesto con polvo de cristal de calcopirita
CPE-CC	Electrodo de pasta de carbono compuesto con polvo de concentrado de calcopirita
ES-CP	Electrodo sólido de calcopirita
ES-CC	Electrodo sólido de concentrado de calcopirita.
MFE	Electrodo de película fina de mercurio
SSE	Electrodo de sulfatos saturado mercurioso
SHE	Electrodo normal de hidrógeno
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica

Índice de Figuras.

Capítulo 1. Antecedentes

Figura 1.1 Estructura de la calcopirita.

Figura 1.2 Voltamperograma cíclico de la oxidación y reducción de calcopirita en 1M de H_2SO_4 . La línea gruesa muestra el barrido iniciado en dirección positiva, la línea punteada muestra el barrido iniciando en dirección negativa. Las condiciones experimentales fueron: $T = 20^\circ\text{C}$, 20 mVs^{-1} ; *seleccionado del Hydrometallurgy* 56 (2000) 145.

Figura 1.3. Voltamperogramas cíclicos de CPE – calcopirita, en 1M H_2SO_4 . Iniciando el barrido en dirección anódica con variación en el potencial de inversión catódico: (1) 0.115 V; (2) – 0.385 V y (3) – 0.585 V vs SHE, a 20°C en 20 mVs^{-1} , *seleccionada del Minerals Engineering* 15 (2002) 215.

Figura 1.4 Modelo estructural para la asignación en XPS de S $2p_{3/2}$ en valores de energía de enlace (BE) altos, en las superficies de sulfuros minerales; *seleccionado del Surf. Interf. Anal.* 28 (1999) 101.

Capítulo 2. Planteamiento Experimental

Figura 2.1 Esquema de la estrategia experimental propuesta, que controla los estados de oxidación o de reducción en la superficie del CPE-CP. 1) pulsos de potencial anódicos o catódicos, impuestos al CPE-CP o ECP-CC en el intervalo de $0.615 \leq E \leq 1.215 \text{ V}$ vs. SHE. 2) El electrodo fue enjuagado con agua desionizada e inmediatamente sumergido a una solución recién preparada de 1.7M H_2SO_4 . 3) Los Voltamperogramas fueron trazados a partir del OCP iniciando tanto en dirección positiva como en la negativa a 0.100 Vs^{-1} .

Figura 2.2 Electrodo sólido de: a) cristal de calcopirita (ES-CP); b) concentrado de calcopirita (ES-CC).

Figura 2.3 Proceso de caracterización superficial: a) Cámara seca en ambiente nitrógeno conteniendo en su interior a la celda electroquímica; b) Celda electroquímica y electrodo sólido (ES-CP o ES-CC) que está siendo modificado en su superficie; c) Electro sólido contenido en la pre-cámara del XPS, en ambiente nitrógeno.

Figura 2.4 Esquema de la redisolución anódica para el análisis de los metales desprendidos en la solución durante la oxidación potencioestática a los electrodos CPE-CP y CPE-CC.

Capítulo 3. Estudio del mecanismo de reducción electroquímica de la calcopirita.

Figure 3.1. Voltamperograma típico, en valores bajos de corriente, del CPE-CP (80:20% en peso), obtenido en una solución 1.7M H_2SO_4 ($\nu = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs.SHE) en dirección negativa. En el recuadro, se muestra el voltamperograma completo del CPE-CP.

Figure 3.2. Voltamperogramas típicos de CPE-CP (80:20 % en peso), obtenidos en una ventana de potencial de $-0.285 \leq E \leq 0.765 \text{ V vs SHE}$, en una solución 1.7M H_2SO_4 ($\nu = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs.SHE) en dirección : i) negativa y en ii) positiva.

Figura 3.3. Transitorios de corriente típicos, obtenidos de los CPE-CP (80:20% en peso) en 1.7M H_2SO_4 . Aplicando diferentes pulsos de potencial catódicos, E_{cat} : a) 0.115, b) 0.015, c) 0.085, d) -0.135, e) - 0.185 y f) - 0.285 V.

Figura 3.4. Cargas en función del potencial aplicado, evaluadas a partir de los transitorios de corriente de la figura 3.3 a diferentes potenciales catódicos, E_{cat} , aplicados al CPE-CP en 1.7M H_2SO_4 . Las tres regiones están señaladas en la figura.

Figura 3.5. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100\text{ Vs}^{-1}$). La superficie del CPE-CP fue modificada, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{cat} : (a ii) 0.115V, (a iii) -0.085 V (b iv) -0.135 V, (b v) - 0.185 V y (b vi) - 0.285 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

Figura 3.6. Voltamperograma típico de la bornita en CPE, en 1M H_2SO_4 seleccionada del Int. Miner. Process. 67 (2002) 17. El barrido fue iniciado en dirección positiva.

Figura 3.7. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100\text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue modificado, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{cat} : (a ii) - 0.085 V (b ii) -0.135 V, (c ii) - 0.185 V y (d) - 0.285 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.

Figura 3.8. Efecto del potencial de inversión positivo ($E_{\lambda+}$) en los voltamperogramas característicos de la calcocita, Cu_2S (La calcocita, fue previamente formada, al aplicar el pulso de potencial catódico, $E_{cat} = -0.285\text{V}$ vs. SHE. El electrodo fue enjuagado y sumergido en un electrolito recién preparado. Los voltamperogramas fueron iniciados en dirección positiva, invirtiendo el barrido en diferentes valores de potencial, $E_{\lambda+}$: a) 0.445 V, (b) 0.565 V, (c) 0.695 V vs. SHE.

Figura 3.9. Ejemplos del comportamiento voltamperométrico entre dos electrodos, ES-CP, compuestos con diferente porcentaje en peso y tamaño de partícula de CuFeS_2 y grafito: (a) ES-CP, compuesto con 85% CuFeS_2 (0.045mm) y 15 % de grafito (0.075 mm); (b) ES-CP, compuesto con 80% CuFeS_2 (0.075 mm) y 20% de grafito (0.075 mm).

Figura 3.10. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El ES-CP fue modificado, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{anod} : (a) -0.085 V, (b)- 0.185 V, (c) -0.285 V, (d) – 0.335 V, (e) -0.385 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.

Figura 3.11. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El ES-CP fue reducido durante 300 s; a través del pulso de potenciales catódico, $E_{\text{cat}}=-0.385 \text{ V}$. El barrido se inicio en a) dirección positiva, y b) en dirección negativa.

Figura 3.12 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del cristal fracturado de CuFeS_2 .

Figura 3.13 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de: a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a las superficies del cristal fracturado, y las superficies modificadas en $E_{\text{cat}} = 0.115, -0.085, -0.285, -0.385 \text{ V}$ vs. SHE, indicados en la figura.

Figura 3.14 Ejemplos de los picos Auger, $\text{CuL}_{3}\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, de cinco superficies: cristal fracturado, y superficies previamente modificadas en $E_{\text{cat}} = 0.115, -0.085$ y -0.385 V.

Figura 3.15. Ejemplos de la deconvolución de los picos fotoelectrónicos de: a) Fe 2p y b) O 1s de la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = 0.115$ V.

Figura 3.16. Región atómica de azufre, tomado de la superficie del cristal fracturado de calcopirita. La deconvolución del doblete S 2p, muestra tres estados de oxidación de azufre: S[2-] (S^{2-} , sulfuro), S[1-] (S_2^{2-} , disulfuro) y $\text{S}^{\text{d-}}$ (polisulfuros).

Figura 3.17. Composición atómica porcentual de los elementos de Cu, Fe y S^{2-} detectados por XPS, de las superficies de los ES-CP, modificados al aplicar los pulsos de potencial catódicos, $0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.385$ V vs. SHE.

Capítulo 4. Estudio del mecanismo de disolución electroquímico de la calcopirita y el fenómeno pasivo.

Figura 4.1. Voltamperograma típico del CPE-CP 80:20 en peso %, obtenido en una solución 1.7M H_2SO_4 ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs.SHE) en dirección positiva.

Figura 4.2 Voltamperogramas típicos, obtenidos para el CPE-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, invirtiendo la dirección del barrido a diferentes potenciales, $E_{\lambda+}$ i) 0.615 V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.065 V, v) 1.115 V, vi) 1.165 V, vii) 1.215 V, viii) 1.315V.

Figura 4.3 acercamiento de la figura 4.2, en la que sólo se muestran los procesos de reducción formados después de invertir el barrido de potencial positivo, $E_{\lambda+}$ en i) 0.615

V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.065 V, v) 1.115 V, vi) 1.165 V, vii) 1.215 V, viii) 1.315V.

Figura 4.4. Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CP (20 % mineral) en 1.7 de H_2SO_4 . Imponiendo los siguientes pulsos de potencial : a) 0.615 V, b) 0.915V, c) 0.975V, d) 1.015 V, e) 1.045 V, f) 1.075 V, g)1.085 V, h)1.115 V, i)1.165 V.

Figura 4.5. Variación de la carga asociada a la oxidación potencioestática, en función del potencial anódico impuesto al CPE-CP, durante 300s; sin agitación del electrolito, en 1.7 M H_2SO_4 .

Figura 4.6. Algunos voltamperogramas obtenidos de la redisolución anódica (ASV), que detectan el incremento de la cantidad de iones Cu(II) en la solución resultante, después de haber impuesto previamente, pulsos de potencial anódico al CPE-CP en a) 0.615V, b) 1.015V, c) 1.035V, d) 1.075 V y e) 1.095V. La concentración de iones Cu(II) en estas soluciones es del orden de magnitud de 10^{-8} M.

Figura 4.7 Corrientes de pico redisolución anódica de cobre (I_{ASp}) vs. E_{anod} . Las I_{ASp} fueron obtenidas a partir de las corrientes máximas ASV de los iones cobre, previamente disueltos al haber aplicado un pulso de potencial anódico, E_{anod} al CPE-CP.

Figura 4.8. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue modificado previamente, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 0.615V, (iii) 0.915 V y (iv) 1.015 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) positiva y (b) negativa.

Figura 4.9. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7 M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue previamente oxidado durante 300 s a través de los pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 1.045 y (iii) 1.065 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) positiva y (b) negativa.

Figura 4.10. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado durante 180s, a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (i) 1.085; (ii) 1.105; (iii) 1.115 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

Figura 4.11. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado durante 180s a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 1.115 y (iii) 1.165 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

Figura 4.12. Voltamperogramas obtenidos para la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.165 \text{ V}$, invirtiendo la dirección del barrido en $E_{\lambda^-} = 0.13$ y 0.42 V . El barrido fue iniciado en dirección negativa. Para cada prueba, la superficie del CPE-CP, fue renovada, modificada, enjuagada con agua desionizada y sumergida en una solución nueva 1.7 H_2SO_4 .

Figura 4.13. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H₂SO₄ ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado a través de un pulso de potencial anódico, $E_{\text{anod}} = 1.165 \text{ V}$ vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron trazados: i) sin agitar la solución, ii) agitando la solución. Iniciando el barrido de potencial en dirección negativa.

Figura 4.14. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H₂SO₄ ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado a través de un pulso de potencial anódico, E_{anod} : (ii) 1.165 y (iii) 1.175 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron trazados iniciando el barrido de potencial en dirección negativa.

Figura 4.15. Voltamperograma típico del ES-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H₂SO₄, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva

Figura 4.16 Voltamperogramas típicos, obtenidos en ES-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H₂SO₄, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, invirtiendo la dirección del barrido a diferentes potenciales, $E_{\lambda+}$ i) 0.615 V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.115 V.

Figura 4.17 Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP (80:20% peso) en una solución nueva 1.7M H₂SO₄ ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s; en los potenciales de oxidación, E_{anod} : ii) 0.615V e iii) 0.915 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en la solución recién preparada, dejándolo en reposo durante 30 s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada,

que sirvió como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: a) positiva y b) negativa.

Figura 4.18 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del cristal fracturado de CuFeS_2 .

Figura 4.19 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: cristal fracturado, electrodo pulido en la cámara seca y sumergido en la solución 1.7 M H_2SO_4 y las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615 \text{ V}$ y 0.715 V vs. SHE.

Figura 4.20 Ejemplos de los picos Auger, Cu LMM, de cinco superficies: cristal fracturado, electrodo pulido, y superficies previamente modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615$, 0.915 y 1.065 V .

Figura 4.21. Ejemplos de la deconvolución de los picos fotoelectrónicos de: a) Fe 2p y b) O 1s.

Figura 4.22. Región atómica de azufre, tomado de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.715 \text{ V}$. La deconvolución del doblete S 2p, muestra seis estados de oxidación de azufre: S[2-] (S^{2-} , sulfuro), $\text{S}^{\delta-}$ (polisulfuros con carga negativa), S[0] (S_8^0 , azufre neutral), $\text{S}^{\delta+}$ (polisulfuros con carga positiva), S[4+] (SO_3^{2-} , trisulfato), S[6+] (SO_4^{2-} , sulfato).

Figura 4.23. Región atómica de azufre, tomado de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.065 \text{ V}$. La deconvolución del doblete S 2p, muestra cuatro estados de oxidación de azufre: S[1-] (S_2^{2-} , disulfuro), S[0] (S_8^0), $\text{S}^{\delta+}$, S[6+] (SO_4^{2-}).

Figura 4.24 Muestra la concentración atómica de los productos de oxidación formados en cada valor de potencial impuesto, en las superficies de los ES-CP.

Capítulo 5. Estudio comparativo del proceso de oxidación potencioestática entre un cristal de calcopirita y un concentrado industrial de calcopirita

Figura 5.1. Voltamperogramas típicos que caracterizan el comportamiento electroquímico del electrodo CPE con: i) cristal de calcopirita, CPE-CP e ii) concentrado de calcopirita, CPE-CC, (20% mineral) en 1.7 M H_2SO_4 . $v = 0.1 \text{Vs}^{-1}$.

Figura 5.2 Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CC (20 % mineral) en 1.7 de H_2SO_4 . Imponiendo los siguientes pulsos de potencial, E_{anod} : a) 0.615 V, b) 0.715V, c) 0.915V, d) 1.015 V, e) 1.035, f) 1.045 V, g)1.065 V, h)1.115 V, i)1.165 V.

Figura 5.3. Variación de la carga asociada a la oxidación potencioestática, en función del potencial anódico aplicado a los CPE: i) cristal de calcopirita (CPE-CP) e ii) concentrado (CPE-CC). Sin agitación del electrolito en 1.7M H_2SO_4 . El recuadro muestra una ampliación de la zona I.

Figura 5.4. Algunos voltamperogramas obtenidos de la redisolución anódica (ASV), que detectan el incremento de la cantidad de cobre y plomo presentes, después de haber impuesto, previamente pulsos de potencial anódico al CPE-CC en a) 0.615V, b) 0.915 V, c) 1.015V.

Figure 5.5. Picos de corriente de redisolución anódica (I_{asp}) vs. E_{anod} . Los I_{asp} fueron obtenidos a partir de las corrientes ASV máximas de los iones metálicos, previamente

disueltos al haber aplicado un pulso de potencial anódico, E_{anod} a los CPE-CP y CPE-CC. i) Cu (II) del CPE-CP, ii) Cu (II) del CPE-CC, iii) Pb(II) del CPE-CC.

Figura 5.6. Voltamperogramas típicos que caracterizan la superficie modificada previamente, en $E_{\text{anod}} = 0.915\text{V}$, a los CPE: i) calcopirita pura CPE-CP, ii) concentrado de calcopirita CPE-CC (20% mineral). En $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} , iniciando en dirección a) positiva, b) negativa.

Figura 5.7 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del concentrado de CuFeS_2 .

Figura 5.8 Espectro normalizado de XPS, de la región atómica de Zinc, para las superficies del ES-CC, no modificada (Concentrado) y las superficies modificadas en 0.615 V , 0.915 V , y 1.015 V .

Figura 5.9 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de: a) Pb y b) S, correspondientes a cuatro superficies: cristal fracturado, concentrado de calcopirita sin un previo tratamiento electroquímico y las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615 \text{ V}$, 0.915 y 1.015 V vs. SHE.

Índice de Tablas

Capítulo 2. Planteamiento Experimental

Tabla 2.1 Composición mineralógica del cristal de calcopirita, evaluada por análisis químico y observaciones mineralógicas.

Tabla 2.2 Composición mineralógica del concentrado de calcopirita, evaluada por análisis químico y observaciones mineralógicas.

Capítulo 3. Estudio del mecanismo de reducción electroquímica de la calcopirita

Tabla 3.1 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial catódico E_{cat} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4 .

Tabla 3.2. Energías de enlace para las superficies: cristal fracturado, electrodo pulido.

Tabla 3.3. Valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O1s, obtenidos de los espectros de las superficies de ES-CP modificadas con diferentes pulsos de potencial.

Tabla 3.4. Valores encontrados en la literatura del parámetro Auger, α^* y la energía cinética del electrón Auger, (E_k) $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$, para compuestos de cobre. Así también, se presentan los valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O 1s, para diferentes compuestos químicos.

Tabla 3.5 Valores del parámetro Auger, α^* , energía cinética del pico $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$ y pico fotoelectrónico Cu $2p_{3/2}$. obtenidos de la caracterización por XPS de las superficies de ES-CP, modificadas con diferentes potenciales.

Capítulo 4. Estudio del mecanismo de disolución electroquímico de la calcopirita y el fenómeno pasivo.

Tabla 4.1 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4 .

Tabla 4.2. Valores encontrados en la literatura del parámetro Auger, α^* y la energía cinética del electrón Auger, (E_k) $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$, para compuestos de cobre. Así también, se presentan los valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O 1s, para diferentes compuestos químicos.

Tabla 4.3. Valores del parámetro Auger, α^* , energía cinética del pico $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ y pico fotoelectrónico Cu $2p_{3/2}$.

Tabla 4.4 Valores de energía de enlace de los picos fotoelectrónicos de Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O 1s, asociados a diferentes especies químicas, formadas en cada superficie: cristal fracturado, electrodo pulido y superficies modificadas potencioestáticamente.

Tabla 4.5 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4 sustituyendo el ion sulfato por el azufre neutral (S_8^0).

Capítulo 5. Estudio comparativo del proceso de oxidación potencioestática entre un cristal de calcopirita y un concentrado industrial de calcopirita.

Tabla 5.1. Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del CPC-CC, en 1.7M H_2SO_4

Introducción

Introducción.

La producción del cobre se ha multiplicado y expandido en forma global, ampliando continuamente sus usos, aleaciones y aplicaciones en tecnología: eléctrica, medio ambiental (energía sustentable), y en medicina, entre otros. Despertando de esta manera, el interés del sector productivo para extraerlo de forma eficiente de sus recursos naturales. Parte de la producción mundial, ha sido obtenida a partir de sulfuros secundarios, susceptibles de ser oxidados, como: la calcocita (Cu_2S), la bornita (Cu_5FeS_4) y la covelita (CuS); así como, de otros sulfuros mixtos. Sin embargo, la explotación de estos sulfuros durante siglos, ha originado su escasez, quedando como alternativa el sulfuro de cobre más abundante en la naturaleza, pero también, el más refractario en los procesos de lixiviación, “la calcopirita”, (CuFeS_2).

En México, este sulfuro (CuFeS_2) existe de manera predominante en los únicos yacimientos pórfidos cupríferos del país; el de Cananea (reconocido mundialmente) y el de La Caridad; así como, en yacimientos, donde su mineralización ocurre en forma diseminada y en stockwork [Valencia y col., 2006]. La baja concentración de CuFeS_2 , en este tipo de yacimientos impide su tratamiento directo mediante operaciones de fundición, por lo que el mineral es previamente concentrado mediante el proceso de flotación. La limitada selectividad de este proceso, ocasiona que en los concentrados de calcopirita, se encuentren presentes porcentajes considerables de otros sulfuros minerales, como la pirita (FeS_2), la galena (PbS) y la esfalerita (ZnS), entre otros. Estos sulfuros, al estar en contacto físico con la CuFeS_2 , modifican la reactividad de su disolución durante la lixiviación, por el efecto de la interacción galvánica [Berry y col., 1978; Metha y col., 1983; Jyothi y col., 1989, Cruz – Gaona y col., 2001, Urbano y col., 2007].

Debido a la problemática que presenta la CuFeS_2 , se han llevado a cabo diversos estudios cinéticos de lixiviación química de concentrados con elevado contenido de CuFeS_2 en diferentes medios (ácido nítrico, cloruros, sulfatos, entre otros), y con determinados agentes oxidantes, Cu^{2+} , Fe^{3+} , o catalizadores Ag^+ [Parker y col., 2003; Dutrizac y col., 1974; Muñoz y col., 1979; Price y col., 1986]. En todos los medios estudiados, se ha mostrado

que el proceso de disolución inicial, es pasivado. La naturaleza pasiva, aún es objeto de debate, debido a que de ella se derivan diversas hipótesis, como la formación de azufre elemental [Dutrillac, 1989] o la formación de un hidroxisulfato férrico (jarosita) [Parker y col., 2003], entre otras. Estas discrepancias entre las hipótesis, en parte puede deberse a los distintos medios lixiviantes, y a variaciones en temperaturas, pues dependiendo de estos parámetros, se da lugar a la formación de diferentes precipitados. También influye la dificultad de controlar el proceso para seguirlo, ya que en los diferentes tiempos de muestreo, se detectan distintas especies intermediarias.

A partir del postulado de que las disoluciones oxidativas, ocurren a través de transferencias de cargas, donde el agente oxidante se reduce para oxidar al mineral, modificándose el potencial; el concepto ha sido aprovechado en el campo de la electroquímica, donde se tiene un mayor control de las condiciones de estudio sustituyendo al agente oxidante por el potencial, se han derivado otras hipótesis sobre la naturaleza del fenómeno pasivante.

Linge [1976] a través de estudios potenciométricos a cristales de CuFeS_2 , propuso que en zonas bajas de potencial ocurren procesos internos, que cambian la estructura de la red cristalina del mineral, donde la velocidad de disolución, está controlada por un paso difusional de estado sólido. Observando que durante la oxidación de la CuFeS_2 , el hierro se disuelve preferentemente, en comparación con el cobre; propuso, la formación de un polisulfuro intermediario deficiente en hierro y rico en cobre, en la superficie del electrodo. Por otro lado, Warren y col. [1982] encontraron que el fenómeno pasivante ocurría en un intervalo de potencial de 0.6 a 0.9 V (SHE), proponiendo, que en esta región, se forman intermediarios causantes del fenómeno pasivante, como polisulfuros no estequiométricos deficientes de cobre y hierro ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) y polisulfuros de cobre $\text{CuS}_{(n-s)}$, de estructura semejante a la covelita, CuS .

Varios autores han tratado de identificar el comportamiento voltamperométrico de los procesos que involucran al fenómeno pasivante, así como, la curva voltamperométrica que caracteriza a la covelita, durante la disolución anódica de la CuFeS_2 en H_2SO_4 , por la técnica de Voltamperometría cíclica (CV) utilizando electrodos de pasta de carbono (CPE)

[Kuzeci y col., 1988, Lázaro y col., 1995; Lu y col., 2000, Arce y González., 2002, Elsherief, 2002].

El fenómeno pasivo, ha sido identificado por la formación de un pico anódico voltamperométrico. Algunos de estos autores [Lázaro y col., 1995; Lu y col., 2000, Arce y González., 2002], han observado que este pico aparece en valores de potencial, $E = 0.565 \text{ V vs. SHE}$, planteando que corresponde al proceso de oxidación de la calcopirita, donde se forman los polisulfuros no estequiométricos deficientes de cobre y hierro ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), descartando la posibilidad, de que se llegue a formar la covelita, CuS , como segundo producto de oxidación.

Otros autores, como Kuzeci [1988] y Elsherief, [2002], han observado la aparición de un pico anódico en $E = 1.165 \text{ V vs. SHE}$. Sin embargo, los procesos que proponen que ocurren en ese pico, resultan ser controversiales, pues Kuzeci señala la oxidación de calcopirita, produciendo iones Cu (II) , Fe (III) y al azufre elemental, este último, como el producto responsable del fenómeno pasivo. Mientras que Elsherief [2002], asocia la aparición del pico anódico en $E = 1.165 \text{ V vs. SHE}$, al polisulfuro no estequiométrico, propuesto por Lázaro [1995], Lu [2000] y Arce [2002], en $E = 0.565 \text{ V vs. SHE}$.

Las controversiales hipótesis de la naturaleza del fenómeno pasivante; así como las zonas de potencial donde éste se presenta, han ocasionado que la eficiencia de lixiviación de la calcopirita aún permanezca sin ser mejorada. Por esta razón algunos autores han propuesto otros procesos de lixiviación alternos, como el proceso de reducción de la CuFeS_2 que consiste en extraer al hierro de su estructura cristalina, para formar un sulfuro de cobre, más susceptible de ser lixiviado, como la calcocita (Cu_2S) [Mckay y col., 1974; Hiskey y Wadsworth, 1975; Nicol, 1975; Biegler y Swift, 1976; Biegler y Constable, 1977; Sohn y Wadsworth, 1980, Lapidus y Doyle, 2006; Fuentes y col., 2008]. Actualmente, los tratamientos de reducción hidrometalúrgicos, obtienen sulfuros de cobre, con cantidades bajas de hierro, por lo que aún se enfrentan al reto de removerlo de manera eficiente de la

red cristalina de la calcopirita. Para mejorar este proceso han estudiado el efecto de diferentes agentes reductores; así como, la composición del medio y variaciones en la temperatura [Hackl y Peters, 1982; Macleod y Muir, 1983; Avraamides y col. 1980; Dreisinger y Abed, 2002].

En relación a mejorar la eficiencia, en la remoción del hierro, varios autores han llevado a cabo estudios electroquímicos en ácido sulfúrico, en el que intentan conocer el mecanismo de reducción de la calcopirita, a través, de cristales de calcopirita y estudios potenciodinámicos, galvanostáticos; así como de técnicas de caracterización, como la voltamperometría cíclica, difracción de rayos-X y SEM [Biegler y Swift, 1976; Nicol, 1975; Biegler y Constable, 1977; Sohn y Wadsworth 1980; Macleod y Muir, 1983; Warren y col., 1985]. En esos estudios se han observado decaimientos en la corriente de reducción con respecto al tiempo, señalando que el proceso de reducción puede ser inhibido por la formación de precipitados de hierro [Biegler and Swift, 1976], o quizás, por la formación de especies intermediarias que todavía contienen algo de hierro en su estructura [Warren y col., 1985]. Desafortunadamente, las técnicas experimentales de estos trabajos, no logran identificar especies transitorias, por lo que sólo logran asociar a la calcocita, Cu_2S , mediante una curva voltamperométrica, a la que se le ha asignado comúnmente; sin embargo, su existencia todavía permanece sin ser comprobada por alguna técnica de caracterización superficial, por lo que es posible de que se trate de un sulfuro que todavía tenga algo de hierro en su estructura.

Otro aspecto a considerar, es que la mayoría de los estudios electroquímicos antes mencionados se han realizado utilizando cristales de calcopirita, con el fin entender mejor el mecanismo de su oxidación. Sin embargo, es importante considerar que a nivel industrial se trabaja con concentrados de calcopirita, que contienen bajos porcentajes en peso, de otros sulfuros minerales. El contacto físico con otros sulfuros minerales, suele modificar la reactividad de disolución de la calcopirita por el efecto de la interacción galvánica [Berry y col., 1978; Metha y col., 1983; Jyothi y col., 1989]. Se han llevado a cabo varios estudios, entre dos o más sulfuros minerales, que intentan mostrar los factores que influyen en las

interacciones galvánicas, utilizando celdas galvánicas de corto circuito o electrodos con minerales unidos [Jyoti, 1989; Buttinelli y col 1992]. Sin embargo el análisis de las interacciones galvánicas, en sistemas como los anteriormente descritos, no muestran el mismo comportamiento comparado con el de un concentrado industrial, donde el contacto eléctrico entre las fases mineralógicas es diferente. Algunos autores, recientemente, han constatado que el efecto galvánico ocurre por un contacto natural entre los minerales; es decir, por la manera de cómo se encuentran intercrecidos los minerales desde sus yacimientos [Cruz-Gaona y col., 2001; Urbano y col., 2007]. Por lo tanto resulta un tanto complejo imitar este tipo de contacto para conocer el efecto de interacción galvánica en sistemas reales. Por esta razón, es importante conocer este tipo de efecto realizando estudios en concentrados industriales.

Hipótesis

Mejorar la eficiencia de lixiviación de la calcopirita, requiere de una mayor comprensión del mecanismo de su disolución, tanto oxidativa como de reducción, mediante un proceso (de oxidación o de reducción) en muestras minerales simples como un cristal de calcopirita, utilizando un medio H_2SO_4 (por ser el más estudiado y del que mayor información se tiene), en el que no se encuentren presentes agentes oxidantes o reductores o catalizadores que alteren los procesos involucrados, y permita facilitar la identificación de la naturaleza pasiva.

La calcopirita contenida en un concentrado industrial presenta modificaciones en su reactividad por el contacto natural que tiene con los otros sulfuros minerales. Por lo que se requiere conocer el efecto de interacción galvánica en los concentrados industriales.

El estudio comparativo del proceso de disolución entre un cristal de calcopirita y un concentrado de calcopirita, bajo las mismas condiciones experimentales, logrará discernir las reactividades entre ambos procesos, permitiendo establecer condiciones energéticas óptimas de lixiviación para concentrados de calcopirita.

Objetivos y estrategias

- Comprender el mecanismo de oxidación y de reducción electroquímico de un cristal de calcopirita mediante la formación y caracterización de especies químicas, generadas potencioestáticamente en la superficie de un electrodo. Estos estudios tienen como objetivo identificar en el mecanismo de oxidación electroquímico, la zona de potencial donde se presenta el fenómeno pasivo y su naturaleza.
- El estudio de reducción tiene como objetivo conocer la zona de potencial donde la calcopirita se transforma completamente a un sulfuro de cobre, sin la presencia de hierro en su estructura cristalina asegurando la formación de calcocita (Cu_2S).
- Constatar si la calcopirita modifica la reactividad de su disolución anódica, cuando ésta se encuentra en un concentrado industrial.

El método experimental que se siguió para estudiar tanto al mecanismo de reducción como de oxidación, fue mediante la identificación de las especies formadas potencioestáticamente en la superficie de electrodos, en 1.7 M H_2SO_4 , en ausencia de agentes oxidantes o reductores que pudieran alterar el comportamiento de los minerales. La caracterización de las especies químicas, se realizó por la técnica de Voltamperometría Cíclica (CV) y por la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La técnica por CV tuvo como finalidad utilizar electrodos de pasta de carbono compuestos el cristal triturado de calcopirita (CPE-CP) y electrodos compuestos con polvo del concentrado de calcopirita (CPE-CC), para poder identificar de manera inmediata y reproducible, el comportamiento voltamperométrico de las especies químicas formadas en las superficies de los electrodos. Mientras que con la técnica de XPS, se requirió de la utilización de electrodos sólidos del cristal triturado de calcopirita, ES-CP (polvo compactado del cristal de calcopirita) y electrodos sólidos del concentrado, ES-CC (polvo compactado del concentrado) para hacer incidir en la superficie de éstos, fotoelectrones al ultra alto vacío (UVH), y así obtener la información química de la especies.

Los electrodos, CPE-CP, CPE-CC, ES-CP y ES-CC fueron contruidos utilizando, polvo del cristal triturado de calcopirita con un 99.46% de pureza y polvo del concentrado de calcopirita, cuya composici3n qu4mica es: Calcopirita (CuFeS_2) 71.7%, Galena (PbS) 16.6%, Arsenopirita (FeAsS) 0.8%, Esfalerita (ZnS) 5.0%, Pirita (FeS_2) 3.1%, Tetraedrita ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb}_4\text{As})\text{S}_{13}$) 0.4% y Silicatos (SO_2) 2.4%.

En la parte del estudio de oxidaci3n del cristal de calcopirita; as4 como, el estudio de la reactividad de oxidaci3n de la calcopirita contenida en el concentrado, se determinaron los iones met4licos contenidos en las soluciones resultantes de la oxidaci3n potencioest4tica previa, aplicada a los CPE-CP y a los CPE-CC. Realiz4ndose con la t4cnica de voltamperometr4 de redisoluci3n an3dica (ASV) y electrodos de pel4cula fina de mercurio (MFE).

En el cap4tulo 3, se muestra la estrategia experimental que se sigui3 para el estudio del mecanismo de reducci3n. El cap4tulo 4 muestra el estudio del mecanismo de oxidaci3n, mientras que el cap4tulo 5, muestra la estrategia de estudio que se sigui3 para observar las modificaciones en la reactividad de la calcopirita en el concentrado.

Capítulo 1

Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

Existe una gran variedad de publicaciones que han proporcionado información acerca de las características físicas, químicas y termodinámicas de la calcopirita. También se han publicado libros que presentan revisiones extensas de trabajos enfocados a los procesos de flotación y lixiviación, en concentrados de calcopirita [Habashi, 1978; Subramanian y Jennings, 1972, Burkin, 2001]. Así también, se han realizado diversos estudios electroquímicos que se enfocan, a entender el mecanismo y la cinética de la disolución oxidativa de este sulfuro mineral. En las últimas dos décadas, también se han llevado a cabo estudios de caracterización superficial de este mineral, con el fin de comprender su estructura electrónica y soportar los estudios de disolución oxidativa, realizados con diferentes estrategias experimentales.

Todos los trabajos han contribuido, de manera importante, al conocimiento del comportamiento de la calcopirita. Sin embargo, el objetivo de este capítulo es presentar algunos aspectos importantes del mineral; así como, algunos ejemplos de estudios químicos y electroquímicos realizados a la calcopirita, en el que prevalecen temas de debate, como la naturaleza de la capa pasiva. También se presentan algunos ejemplos de estudios electroquímicos, realizados bajo condiciones experimentales similares (medio de sulfatos, por ser el más estudiado), mediante el uso de electrodos de pasta de carbono, en el que resultan ser controversiales algunas de las discusiones de sus resultados.

1.1 Estructura y enlace.

La estructura cristalina del sulfuro complejo de calcopirita (Figura 1.1.) se deriva de la estructura de la blenda de zinc, en el que dos átomos de zinc, son remplazados por los átomos de cobre y hierro. Cada átomo metálico se encuentra rodeado por el átomo de azufre en intersticios tetrahedrales (Habashi 1978).

De acuerdo a Shuey (1975), la calcopirita posee una estructura antiferromagnética en la que sugiere existen dos estados iónicos posibles, $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ y $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$, los cuales son soportados por análisis estequiométricos realizados por Hall y Stewart [1973] .

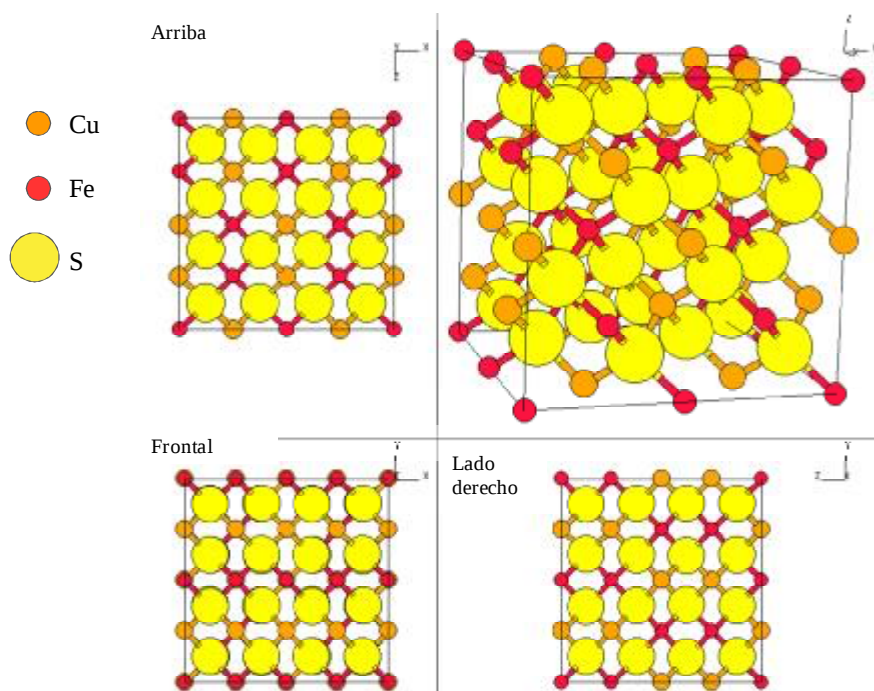


Figura 1.1 Estructura de la calcopirita.

1.1.1 Propiedades semiconductoras.

De acuerdo a Teranishi [1961], los cristales naturales de calcopirita, presentan el comportamiento de un semiconductor típico. En general, un semiconductor presenta resistividades en un intervalo de 10^{-3} a $10^{-5} \Omega\text{m}$. Shuey [1975] estudió la resistividad de 24 muestras de calcopirita tipo *n*, obteniendo valores en el intervalo de resistividad de 1.6×10^{-4} a $3 \times 10^{-1} \Omega\text{m}$, principalmente de $3 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$.

El estudio fundamental de semiconducción electroquímica en calcopirita, surge debido al interés que se tiene para su aplicación tecnológica. Crundwell [1988] y Osseo-Asare [1992] han aplicado las teorías de semiconducción electroquímica y estructura de estado sólido, en el análisis de la disolución de sulfuros metálicos. La primera, estudia el efecto de la estructura electrónica y las propiedades de semiconducción en la disolución anódica de sulfuros, incluyendo a los sulfuros de calcopirita, galena, pirita, esfalerita y covelita. Esta teoría propone que el mecanismo de disolución involucra huecos y electrones. Osseo-Assare aplicó los conceptos de semiconducción eléctrica, al análisis de disolución de minerales, sugiriendo que las reacciones de transferencia de carga interfacial involucran a ambos procesos; el de transferencia de huecos y el de electrones.

Hiskey [1993] ha publicado un trabajo en el que enfatiza la aplicación de semiconducción electroquímica a respuestas electroquímicas en el mineral, en condiciones ácidas.

1.2. Algunos estudios de lixiviación química, electroquímica y espectroscópica realizados a la Calcopirita.

1.2.1. Medios lixiviantes.

La calcopirita es soluble en medio acuoso en presencia de oxígeno, su disolución puede ser llevada a cabo en soluciones ácidas, alcalinas y neutras. El proceso generalmente se acelera cuando la solución es agitada. La lixiviación con ácido clorhídrico, es más agresiva que en ácido sulfúrico; esta diferencia se atribuye a que los iones cloruro reaccionan con los iones metálicos del mineral. Similarmente, la calcopirita reacciona más rápido cuando los iones férricos están presentes en un medio de cloruros, comparados con uno de sulfatos. Sin embargo, el medio más estudiado, ha sido el de sulfatos, utilizando al ión férrico como agente oxidante. Así también, el medio de sulfatos, presenta problemas mínimos de corrosión y un menor costo, regenerando el ácido sulfúrico, durante la electro-obtención de cobre.

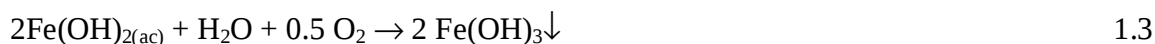
1.2.2. Ión Férrico

En varios trabajos se ha encontrado que la oxidación de la calcopirita puede representarse estequiométricamente por la siguiente reacción:



En esta reacción el sulfuro mineral es oxidado a azufre elemental. Al inicio, la reacción es rápida, pero de inmediato decae. Se ha encontrado que la velocidad de la reacción, depende tanto de la temperatura, como del área superficial del mineral. La agitación constante, mantiene la suspensión de las partículas y la concentración de la acidez en el medio, evitando la hidrólisis del hierro y/o su oxidación (ecuaciones 1.2 y 1.3) (Dutrizac, 1981; Hirato y col., 1987). Así también se observó, que la velocidad de lixiviación de calcopiritas originarias de diferentes yacimientos, era análoga, en muestras con grados de pureza y tamaño de partícula similares.

En presencia del ión sulfato (Dutrizac, 1982), el hierro se hidroliza, formando precipitados de hidroxosulfatos de hierro (jarositas), ecuación 1.4.



El $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y el $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ se encuentran disueltos en la solución.

La formación de estos precipitados, provoca un alto consumo de reactivo (ácido) para continuar la disolución del mineral.

1.2.3. Fenómeno pasivo en el proceso de disolución de la calcopirita.

El decaimiento característico en la velocidad de lixiviación que presenta la calcopirita, ha sido atribuido a la formación de una capa pasivante. Diversos estudios han intentado discernir la naturaleza pasivante y las condiciones bajo las cuales ésta se presenta, resultando ser controversial en todas las publicaciones, debido a la gran variedad de propuestas planteadas.

La formación de una capa de azufre, ha resultado ser una de la más mencionadas [Muñoz y col., 1979; Dutrizac, 1989]; sin embargo, otros autores [Linge, 1976, Warren y col., 1982, Price y Warren., 1986] han propuesto la formación de un polisulfuro deficiente de cobre y hierro, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ o un polisulfuro de cobre, como Cu_xS_y [Ammou- Chokroum y col. 1978, Parker y col. 1981, Biegler y Horne, 1985, Dreisinger, 1997.] o bien precipitados de hierro [Dutrizac, 1969, Hamilton and Woods, 1984]

1.2.3.1 Capa de azufre.

Algunos autores [Dutrizac y col., 1969, Dutrizac, 1981, 1990, Beckstead, 1976,], han planteado que la formación de azufre elemental en la superficie de la calcopirita, es la que limita el proceso de disolución oxidativa de la calcopirita (ecuación 1.1). Wan y col., [1984] intentaron probar esta hipótesis, observando que al remover, con un solvente orgánico, el azufre de la superficie de la calcopirita, la cinética inicial de disolución se restablecía. Sin embargo, otros autores [Butinelli y col 1992] han notado que la lixiviación continúa siendo lenta, aún cuando se ha removiendo el azufre. Otro aspecto que contradice la hipótesis del fenómeno pasivo, ocasionado por la presencia de azufre elemental, fue que en un medio de cloruro férrico, se observaron cinéticas lineales, aún con la formación de azufre elemental. Los distintos comportamientos de lixiviación, en presencia del azufre elemental, han sido atribuidos a la formación de capas de azufre con diferente morfología, como lo sugiere Majima y col. [1985]; planteando que en un medio de cloruro férrico, se forman capas porosas de azufre elemental, mientras que en un medio de sulfato férrico, se forman cristales de azufre, que se encuentran compactados y apilados entre sí formando capas densas de azufre elemental.

Como se ya se ha mencionado, muchos de los estudios que refieren al fenómeno pasivo por la formación del azufre elemental, resultan difíciles de ser comparados, debido a la variación de las condiciones experimentales, en las que se llevan a cabo las lixiviaciones.

1.2.3.2 Capas de sulfuros

De acuerdo a una teoría desarrollada por Burkin [1969], ocurre la formación de capas de sulfuros ternarios que son diferentes en su estructura y en propiedades químicas a la calcopirita. Estas especies intermediarias, provienen de transformaciones que ocurren en estado sólido, ocasionando diferentes velocidades de disolución por el reacomodo de los átomos en la estructura interna de los sulfuros.

Los estudios electroquímicos [Linge, 1976; Ammou-Chokroum, 1978; Parker y col., 1981; Warren y col., 1982] han dado soporte a la teoría de los sulfuros, aunque la diversidad de mecanismos que plantean, desde la formación de polisulfuros de estructuras complejas $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ hasta la formación de estructuras más simples CuS , han originado la incógnita de la especie responsable del fenómeno pasivante.

1.2.4. Estudios electroquímicos

Los resultados encontrados a través de estudios electroquímicos, se apoyan en otra hipótesis: la velocidad de lixiviación de la calcopirita decrece por la formación de un sulfuro intermediario de capa compacta. Esta capa crece en la superficie de la calcopirita, a través de un mecanismo de difusión de un catión, en estado sólido, a diferentes velocidades (Linge, 1976; Ammou Chokroum y col., 1978; Parker y col., 1981). Por lo que se ha propuesto que la capa está formada por polisulfuros deficientes en metales, ocasionando la disminución en el transporte de los productos de reacción (Cu^{2+} y Fe^{2+}); así como, el transporte y transferencia de electrones para especies oxidadas (Fe^{3+} y Cu^{2+}) y especies reducidas como el Fe^{2+} (Parker y col., 1981). En este modelo, las reacciones oxidativas, no sólo se llevan a cabo en la superficie de la calcopirita, sino que también, *ocurren cruces de intercambio iónico, en una zona de reacción de profundidad finita*. Si esta hipótesis es

correcta, entonces, la zona de reacción puede ser detectada en la superficie lixiviada de calcopirita; lo cual hasta es una posibilidad que aún queda por constatar.

Por otro lado, Warren y col. [1982]; así como Price y Warren, [1986]; cuando llevaron a cabo el estudio electroquímico de calcopirita en H_2SO_4 , revelaron la existencia de una región pasiva, en un intervalo de potencial de 0.3 a 0.6 V (SHE), proponiendo que en esta región, la reacción inicial de calcopirita forma un intermediario de estructura defectuosa, $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$; sugiriendo controversialmente a la bornita, $(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$. A su vez, esta bornita se descompone nuevamente para formar un segundo intermediario, CuS_n , indicando la formación de covelita (CuS), respectivamente. Warren [1978]; Biegler y Swift [1979], mostraron que la naturaleza de la capa pasiva decrece cuando el potencial se incrementa, llamándola región de transpasivación.

Los resultados anteriores han sido la base de posteriores estudios electroquímicos que intentan mostrar el comportamiento pasivo, utilizando otras técnicas, como por ejemplo, la voltamperometría cíclica, en electrodos de pasta de carbono.

1.2.4.1 Electrodos modificados con pasta de carbono (CPE)

Los estudios de la cinética de reacción de los procesos de oxido-reducción en la calcopirita se han llevado a cabo, generalmente, construyendo electrodos a partir del mineral masivo, soportado en resina epóxica. Sin embargo, los efectos producidos por un pulido incompleto y la tendencia a la fractura, han conducido a la obtención de resultados poco reproducibles y con baja resolución. Adicionalmente, las propiedades físicas de estos electrodos son muy diferentes a las propiedades del mineral cuando se lleva a cabo el proceso de lixiviación.

Una alternativa ha sido el uso de electrodos de pasta de carbono-mineral (CPE-mineral), permitiendo tener una buena resolución en la respuesta voltamperométrica y reproducibilidad, además de que el mineral se puede estudiar en condiciones próximas a los procesos de lixiviación industrial (Lázaro y col., 1995).

1.2.4.2 Estudios Voltamperométricos

Con el fin de mostrar el comportamiento pasivo en la superficie del mineral durante la etapa inicial de lixiviación, se han utilizado técnicas, como la voltamperometría cíclica. A través de esta técnica, varios trabajos han planteado mecanismos similares a respuestas voltamperométricas, que resultan ser diferentes entre sí.

Un ejemplo de ello, es el trabajo realizado por Elsherief, [2002]; quien fundamentó sus resultados de caracterización voltamperométrica, realizados a un cristal de calcopirita, en los resultados que obtuvieron Lu y col., [2000]; realizados a un concentrado de calcopirita, utilizando electrodos de pasta de carbono, bajo las mismas condiciones experimentales (1M H_2SO_4 , $T=20^\circ\text{C}$ y 20 mVs^{-1}). La principal diferencia entre ambos trabajos, fue que Lu, estudió la oxidación electroquímica de un concentrado de calcopirita, en zonas relativamente bajas de potencial (-0.4 a 1.2 V vs SHE) (ver figura 1.12 Seleccionada del *Hydrometallurgy* 56 (2000) 145); mientras que Elsherief, las estudió en zonas altas de potencial (-0.385 a 1.615 V vs SHE), (ver figura 1.3, seleccionada del *Minerals Engineering* 15 (2002) 215).

Nota: Para comparar los voltamogramas obtenidos por Lu y por Elsherief, los valores de potencial que éstos presentan, son referidos en este trabajo, en voltios (V) y con respecto al electrodo normal de hidrógeno (SHE). Los datos de Lu y col., [2000] y de Elsherief [2002], en las referencias originales, están referidos con respecto a diferentes electrodos (SHE y SSE, respectivamente)

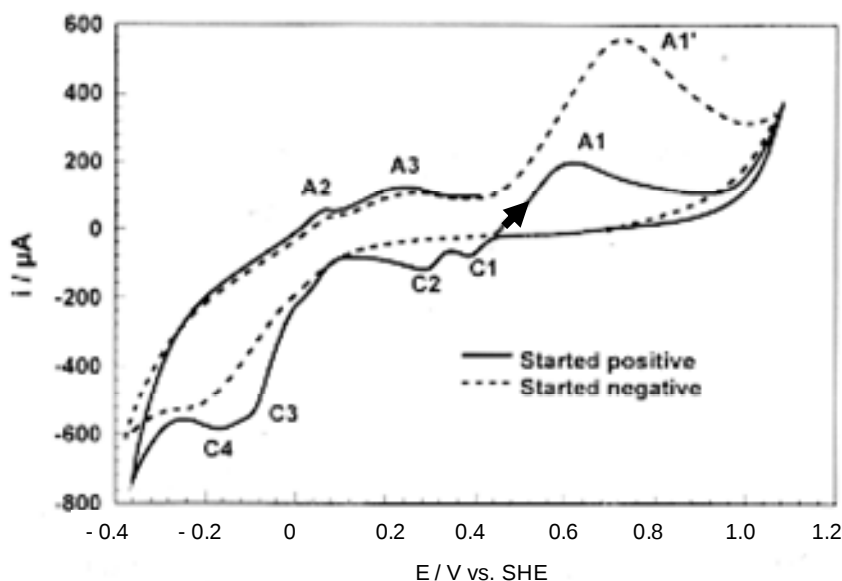
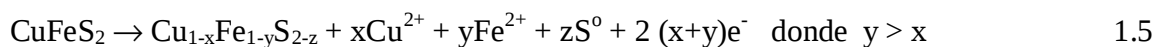


Figura 1.2 Voltamperograma cíclico de la oxidación y reducción de un concentrado de calcopirita en CPE en 1M H₂SO₄. La línea gruesa muestra el barrido iniciado en dirección positiva, la línea punteada muestra el barrido iniciando en dirección negativa. Las condiciones experimentales fueron: T= 20°C, 20 mVs⁻¹; seleccionado del Hydrometallurgy 56 (2000) 145.

Por otro lado, ambos experimentos, mostraron diferencias en los valores del potencial de circuito abierto (OCP), dando lugar a varias incongruencias, con respecto a los procesos que ocurren en la oxidación del mineral. Para Lu y col., [2000], el pico A1 formado en E_p = 0.853 V vs SHE (figura 1.2) es atribuido a la oxidación parcial de la calcopirita (ecuación 1.5), mientras que para Elsherief, en esta zona (0.175 a 1.015 V vs SHE) sólo se observa un comportamiento resistivo (figura 1.3) que no discutió en la referencia.



Realizando pruebas con disulfuro de carbono, CS₂ (para remover el azufre elemental), Lu y col. [2000] establecieron que el producto intermedio (Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}) denominado sulfuro

deficiente de metales, forma la capa pasiva, que impide el transporte electrónico en la superficie del mineral, cuyas propiedades son semiconductoras.

Para potenciales de inversión anódica $E_{\lambda+} = 1.273 \text{ V vs SSE}$ (figura 1.2), se observa un incremento en la corriente, no discutido por Lu y col [2000], el cual resulta ser de gran interés, debido a que en esta zona, se pueden estar llevando a cabo otros procesos de oxidación.

Por otro lado, Elsherief [2002] asumió que el pico de oxidación A1 formado en $E_{pA1} = 1.115 \text{ V vs SHE}$ (figura 1.3), correspondía a la ecuación 1.5, propuesta por Lu y col. [2000], resultando ser incongruente, debido a que en esta zona de potencial posiblemente se están llevando a cabo otros procesos de oxidación no contemplados y que son sustentados por las diferentes formas que presentan los picos de reducción C1, C2 y C3 (figura 1.3) en comparación con los picos de la figura 1.2.

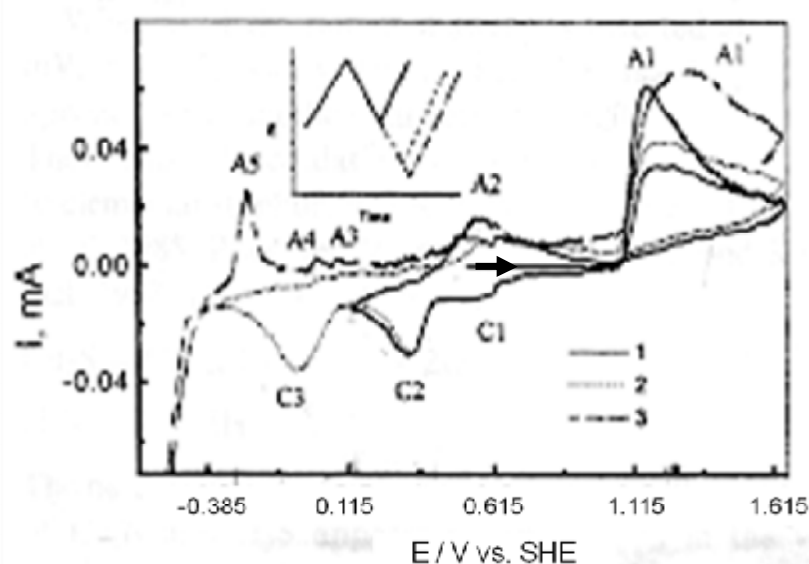
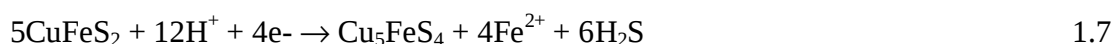
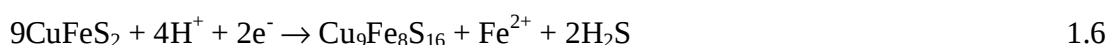


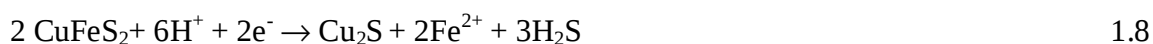
Figura 1.3. Voltamperogramas cíclicos de CPE – calcopirita pura, en 1M H_2SO_4 . Iniciando el barrido en dirección positiva, con variación en el potencial de inversión negativo: (1) 0.115 V; (2) -0.385 V y (3) -0.585 V vs SHE, a 20°C en 20 mVs⁻¹, seleccionada del Minerals Engineering 15 (2002) 215.

Sin embargo, los evidentes cambios en los procesos de reducción, no fueron tomados en consideración, ya que, tanto para Lu como para Elsherief, el pico C1 y C2 representan la reducción de los productos formados en A1.

El pico de reducción C3, es atribuido a la reducción de calcopirita que quedó sin reaccionar, formando como producto intermediario a la talnakita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) o a la bornita (Cu_5FeS_4) (ecuaciones 1.6 y 1.7).



A potenciales más negativos del pico C3, se propone la formación de calcocita (Cu_2S), en donde el hierro es completamente removido de la red cristalina, tal como lo muestra la ecuación 1.8. En esta zona de potenciales también se pueden estar llevando a cabo otras reacciones, como por ejemplo la reducción de Cu^{2+} a cobre metálico y la evolución de hidrógeno [Warren y col., 1985, Küzeci y col., 1988]



El ejemplo anterior, es sólo uno de varios artículos que muestran este tipo de incongruencias en sus mecanismos, sobre todo en las mismas condiciones experimentales.

En vista de las aparentes inconsistencias acerca de las especies formadas en la superficie del mineral durante la lixiviación, se han llevado a cabo otras propuestas de investigación, que utilizan como soporte experimental el estudio de caracterización superficial por la técnica de XPS, de especies generadas química y electroquímicamente,.

1.3. Estudios de calcopirita utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, (XPS).

A pesar de que el XPS es una técnica poderosa para el entendimiento de especies formadas en la superficie y de gran aplicación en la industria hidrometalúrgica, la interpretación, con respecto a las especies de azufre, a menudo resulta ser ambigua, debido a la diversidad de especies propuestas. Las asignaciones controversiales de los estados de oxidación que se encuentran cercanos al azufre elemental (polisulfuros); cuyos valores de energía de enlace (BE), están en el intervalo $163.0 \leq BE \leq 165.0$ eV, y los conceptos confusos que describen a un polisulfuro, incrementan la variación de las especies propuestas [Brion, 1980, Buckley y Woods, 1984; Hackl y col., 1995; Baláz y col. 1996; Smart y col., 1999; Klauber y col., 2001].

1.3.1. Oxidación por aire

Brion [1980] encontró que la superficie de la calcopirita se oxida fácilmente con el aire, formándose a través del tiempo, el hidróxido de hierro u oxihidróxido, que se transforma a un sulfato de hierro (jarosita). La formación de éstas especies dio lugar a que en la red cristalina del mineral quedara un sulfuro deficiente en hierro pero rico en cobre. Esta última especie fue sugerida por el autor, cuando al deconvolucionar el pico ancho S $2p_{3/2}$, encontró la existencia de grupos S_2 , en valores de BE altas, en el que curiosamente no afirmó haber encontrado al azufre elemental. Con respecto a este tema, a otros estudios, Baláz y col. [1996] señalaron que en valores de mayor energía, se forman estados de oxidación superior del azufre. En este caso, los espectros de XPS fueron interpretados con la formación de tres especies químicas diferentes de azufre: el sulfuro (S^{2-}), el azufre elemental (S^0) y el sulfato (S^{6+}). Buckley y Woods [1984], concluyeron que, el hierro migra hacia la superficie, para formar un oxihidróxido de hierro; una vez modificado el mineral, se forma una especie de CuS_2 , que se oxida a $CuSO_4$, en función del tiempo. De acuerdo con Brion [1980], el azufre elemental no es formado.

En otro estudio, se llevó a cabo la combinación del XPS y la microreflectometría óptica [Ruzakowski y col., 1989] para la caracterización de productos formados durante la oxidación de calcopirita, por contacto con el aire. Ruzakowski y col. [1989] informan que tanto el hidróxido de hierro, como los sulfatos de cobre/hierro se encuentran localizados en una capa fina (0.5 a 1.0 nm), en la superficie del mineral. De acuerdo al orden creciente de profundidad: primero se detecta el óxido de hierro (magnetita), parte externa, después aparecen los sulfuros ricos en cobre (posiblemente calcocita y bornita) y en la parte interna, la calcopirita.

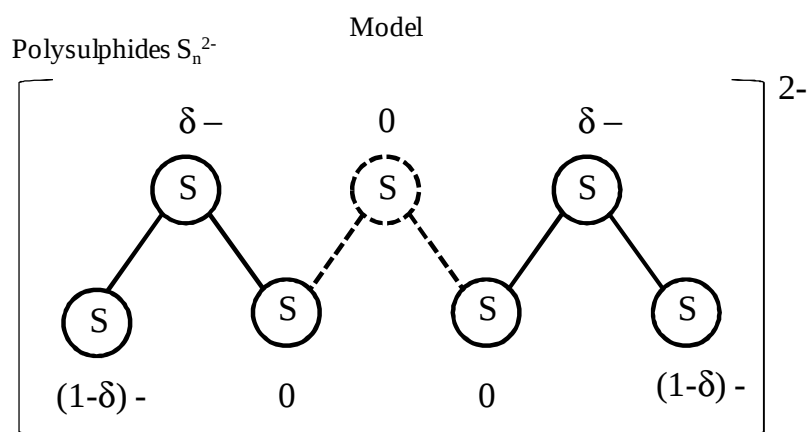
De lo discutido anteriormente, los productos formados por la oxidación en contacto con el aire, no han podido ser identificados con precisión, por lo que sigue existiendo controversias con respecto a la interpretación de los espectros de XPS; a pesar de que se puede suponer que la oxidación natural, es un sistema relativamente sencillo, comparado con el del mineral ya lixiviado.

1.3.2. Oxidación en soluciones alcalinas (estudios relacionados con la flotación)

Luttrell y Yoon [1984], estudiaron varios colectores, para la flotación de calcopirita en soluciones alcalinas, controlando el potencial. Estos autores detectaron que la oxidación del sulfuro, en la superficie de la calcopirita, forma especies de azufre elemental o polisulfuros. Haciendo pruebas para oxidar a la calcopirita en una solución saturada amoniacal, Buckley y Woods [1982], descubrieron oxígeno presente en la superficie oxidada, el cual está asociado con el hierro proveniente del mineral. Este hierro tiende a disolverse durante la oxidación, formando una capa de sulfuro de cobre deficiente en hierro. La superficie oxidada de calcopirita fue caracterizada a través del espectro fotoelectrónico S 2p; en el que se encontraron tres tipos de especies de azufre, asociados: a la calcopirita, al azufre elemental y a la covelita (CuS). Buckley y Woods, [1984], realizaron nuevos estudios proponiendo la estequiometría de una capa alterada de sulfuro de cobre ($\text{Cu}_{0.8}\text{S}_2$), considerada como una calcopirita deficiente de cobre y hierro o un sulfuro de cobre deficiente de metal.

Los polisulfuros, son representados de manera general como S_n^{2-} , éstos ya han sido varias veces mencionados, por lo que requieren ser, seriamente considerados [Mycroft y col. 1990].

Klauber y col., [2001], señalan que el disulfuro (S_2^{2-}) no pertenece a la familia de polisulfuros (S_n^{2-}) $n > 2$, ya que a pesar de ser incluido, como un oligómero de cadena corta, el enlace $S \bullet \bullet S$, posee átomos equivalentes. Mientras que los polisulfuros (S_n^{2-}) con $n > 2$, poseen átomos de azufre no equivalentes en su cadena oligomérica. De éste último, se tiene dos casos nominales propuestos por Smart y col. [1999] que representan la distribución de carga, a lo largo de la cadena oligomérica. Cualquiera de los átomos que se encuentren al final de la cadena, asumen una carga formal de -1, mientras que a la mitad de la cadena se tiene una carga formal de 0. El segundo modelo propone, que el átomo que se encuentra en la parte final de la cadena posee una carga de $-(1-\delta)$, en tanto que los átomos que se encuentran, en la parte central, tienen cargas pequeñas de $-\delta$ (Figura 1.4, seleccionada del *Surf Interface Anal.* **28** (1999) 101).



*Figura 1.4 Modelo estructural para la asignación en XPS de S 2p_{3/2} en valores de energía de enlace (BE) altos, en las superficies de sulfuros minerales, seleccionado del Surf. Interf. Anal. **28** (1999) 101.*

Estos modelos predicen dos o tres estados de oxidación de los átomos de azufre que conforman a una cadena oligomérica corta, en la que el azufre elemental, se encuentra incluido como parte de la cadena. La asignación de dichos estados de oxidación en polisulfuros implica un grado de dificultad de la que la gran mayoría de los estudios realizados en XPS no suelen analizar.

Los polisulfuros pueden ser propuestos como intermediarios para la formación de azufre elemental. De la misma manera, la presencia de azufre elemental puede constatar la existencia de polisulfuros [Fullstone y col., 1999]. En la actualidad, todavía se cuestiona la formación del sulfuro deficiente de metal o bien la formación de polisulfuros, pues pocos son los trabajos que toman en consideración la profundidad del concepto de polisulfuro y del valor preciso en donde se presenta ésta especie.

1.3.3. Oxidación en soluciones ácidas

De Filippo y col. [1988], caracterizaron por XPS la superficie de un concentrado de calcopirita, antes y después de la biolixiviación, en términos de sulfuros y sulfatos, de acuerdo a la formación de dos picos bien definidos en 162 y 169 eV. Hackl y col [1995], también estudiaron la superficie de un concentrado de calcopirita, antes y después de la lixiviación. A través de los datos obtenidos, informaron que la superficie lixiviada siempre despliega gran variedad, en su composición, desviándose de su estequiometría (CuFeS_2), la cual resulta ser baja en hierro y ligeramente elevada con respecto al cobre (relación Cu/Fe 1.6 – 1.7 :1). Hackl y col. [1995] interpretaron el ancho del espectro de XPS, en términos de cuatro especies de sulfuros (monosulfuro o sulfuro (S^{2-}), disulfuro (S_2^{2-}), polisulfuro (S_n^{2-}) y azufre elemental (S^0)). Ideando una secuencia de reacciones, propusieron que en el inicio se forma una fase de $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, posteriormente se forma CuS_n (donde $n > 2$). Estas fases alteradas, fueron clasificadas, como polisulfuros; sin embargo, un sulfuro deficiente de metal no necesita contener un enlace S-S de cadenas oligoméricas. Como ya se ha mencionado, la asignación correcta de las especies de azufre es un factor clave para constatar la existencia de polisulfuros responsables del fenómeno pasivo en la calcopirita.

Klauber y col. [2001] difieren en dos aspectos importantes sobre el modelo de polisulfuros de Smart, el primero es que Klauber y col. obtuvieron un azufre volátil de estado $S[0]$, mientras que el modelo de Smart requiere de un componente $S[0]$ no volátil. El segundo es que no se ha establecido el valor de energía de enlace donde aparece el estado $S[\delta +]$ (163.9 o 164.2 eV). Por lo tanto Klauber propuso un modelo con otro tipo de distribución de carga entre los átomos de S de un polisulfuro oligomérico. Establece que la formación de un azufre neutral S_8^0 , en lugar de un azufre elemental (S^0) que lo antecede un sub-componente $S[\delta -]$ denominado polisulfuro y que es precedido por un sub-componente $S[\delta +]$.

De acuerdo al modelo de Smart, pero corregido conceptualmente por Klauber; el orden de los estados de oxidación y el valor de la energía de enlace, tomado del pico principal, es la siguiente: $2Sp_{3/2}$ es: $S[2-]$ (sulfuro, S^{2-} , 161.4 eV) < $S[1-]$ (disulfuro, S_2^{2-} , 162.3 eV), $S^{\delta-}$ (polisulfuro, 163.3 eV) < $S[0]$ (azufre neutral, S_8^0 , 163.8 eV) < $S^{\delta+}$ (164.8 eV) < $S[4+]$ (trisulfato, SO_3^{2-} , 165.6 eV) < $S[6+]$ (sulfato, SO_4^{2-} , 169.0 eV).

1.4. Procesos de reducción de la calcopirita.

Debido a la gran reactividad que presentan los sulfuros de cobre simples (Cu_xS , donde $1 \leq x \leq 2$) en comparación con la calcopirita, se han llevado a cabo diversos estudios para convertir a la calcopirita, en este tipo de sulfuros de cobre. Este procedimiento lo han llevado a cabo adicionando cobre o azufre o por remoción del hierro. Este último método es el que más ha sido estudiado y es llamado proceso de enriquecimiento, debido a que el hierro es removido. Una de las mayores ventajas que ofrece el proceso de enriquecimiento es la disolución y extracción del hierro. En los procesos de lixiviación, resulta de gran importancia elevar las temperaturas durante el proceso de disolución. La solubilidad del sulfato ferroso decrece considerablemente en un intervalo de temperatura de 150 a 200°C [Jang y col, 1993].

Hackl [1995] demostró que la calcopirita puede convertirse a calcocita, Cu_2S (ecuación 1.9), llevando el proceso un proceso, en una autoclave a 180°C , con un tiempo de residencia de una hora.



Esta reacción se divide en dos reacciones, una reacción catódica y otra anódica:



Utilizando este método y en una solución que contiene un 5 % de exceso de Cu(II) en su valor estequiométrico (ecuación 1.10), la calcopirita, de un concentrado mineral, que contiene más del 30% de Fe fue convertida a calcocita, conteniendo sólo un 0.017 % de Fe, Mckay y col. [1972], Johnson y Coltrinari [1976] mostraron que la calcopirita se enriquece al reaccionar con los iones cúpricos, a temperaturas elevadas (140 a 200°C), en ausencia de oxígeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



Sohn [1980] observó esta misma reacción en un intervalo de temperatura de 55 a 99°C utilizando un cristal de calcopirita. Sugiriendo que la reacción se lleva en dos etapas:



1.5. Interacción galvánica.

Los estudios de oxidación electroquímica realizados a cristales de calcopirita, proporcionan información de la reactividad del mineral; sin embargo, ésta se modifica, en procesos de lixiviación industrial, en donde se trabaja con concentrados de calcopirita que contienen porcentajes menores de otros sulfuros minerales. Algunos autores [Mehta y Murr, 1983; Jyothi y col. 1989; Ermilov y col., 1969] han demostrado cuando otros sulfuros minerales, como la pirita o la esfalerita, están en contacto con la calcopirita, alteran la reactividad de su disolución; a través, del efecto de las interacciones galvánicas. A pesar que es conocido el fenómeno de las interacciones galvánicas, en los sulfuros minerales, aún no se ha entendido con precisión el proceso y mecanismo de este efecto. Metha y Murr [1983] explicaron el fenómeno de las interacciones galvánicas en términos de potenciales de reposo (rest potential) de cada mineral con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). El sulfuro mineral con el potencial de reposo más positivo, en un acoplamiento galvánico, actúa como cátodo, mientras que el mineral con el potencial de reposo más negativo, actúa como ánodo. Se han llevado a cabo varios estudios, entre dos o más sulfuros minerales, que intentan mostrar los factores que influyen en las interacciones galvánicas, utilizando celdas galvánicas de corto circuito o electrodos con minerales unidos [Jyoti, 1989; Buttinelli y col 1992]. Sin embargo el análisis de las interacciones galvánicas, en sistemas como los anteriormente descritos, no muestran el mismo comportamiento comparado con el de un concentrado industrial, donde el contacto eléctrico entre las fases mineralógicas es diferente. Algunos autores recientemente han constatado que el efecto galvánico ocurre por un contacto natural entre los minerales; es decir por la manera de cómo se encuentran intercrecidos los minerales desde sus yacimientos [Cruz-Gaona y col., 2001; Urbano y col., 2007]. Resulta un tanto complejo imitar este tipo de contacto para conocer el efecto de interacción galvánica en sistemas reales. Por esta razón, es importante conocer este tipo de efecto realizando estudios en concentrados industriales.

Capítulo 2

Planteamiento experimental

Capítulo 2. Planteamiento experimental.

2.1 Composición mineralógica de la calcopirita.

El cristal de calcopirita proviene de la zona minera de Durango, Dgo. La composición mineralógica (% peso) se muestra en la Tabla 2.1. La composición de este mineral fue proporcionado por el Instituto de Metalurgia de la Universidad de San Luis Potosí.

Tabla 2.1 Composición mineralógica del cristal de calcopirita, evaluada por análisis químico y observaciones mineralógicas.

Mineral		% masa
CuFeS ₂	Calcopirita	99.46
ZnS	Esfalerita	00.24
PbS	Galena	00.12
SiO ₂	Silicatos	00.42

2.2 Composición mineralógica del concentrado de calcopirita.

El concentrado de calcopirita proviene de mina Tizapa, México. La composición mineralógica (% peso) se muestra en la Tabla 2.2. La composición de este mineral fue proporcionado por el Instituto de Metalurgia de la Universidad de San Luis Potosí.

Tabla 2.2 Composición mineralógica del concentrado de calcopirita, evaluada por análisis químico y observaciones mineralógicas.

Mineral		% masa
CuFeS ₂	Calcopirita	71.7
PbS	Galena	16.6
ZnS	Esfalerita	5.0
FeS	Pirita	3.1
FeAsS	Arsenopirita	0.8
Cu ₁₂ (Sb ₄ As)S ₁₃	Tetrahedrita	0.4
SiO ₂	Silicatos	2.4

Para retirar los xantatos contenidos en el concentrado, éste fue sometido a un lavado con sulfuro de sodio (Na₂S · 3H₂O) a una concentración 2M a temperatura ambiente. P.M = 78.04 g / mol.

2.3 Equipos

Los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos fueron realizados utilizando un potencióstato-galvanostato EG&G PAR 273 acoplado a una PC con interfase de adquisición GPIB y un potencióstato galvanostato, Autolab PGSTAT30, acoplado a una PC con software GEPS.

2.4 Celda Electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica Pyrex convencional, cuya capacidad volumétrica fue de 100 ml, con una tapa de teflón con cuatro orificios adaptados para colocar el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia y la inyección de nitrógeno. El electrodo de referencia se introdujo en un capilar de Luggin con una solución saturada de cloruro de potasio.

2.5 Dispositivo experimental electroquímico.

Los estudios se llevan a cabo empleando una celda electroquímica, la cual está acondicionada para mantener una atmósfera inerte (burbujeo de nitrógeno); bajo un esquema típico de tres electrodos: como referencia ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (sat), SSE ($E = 0.615 \text{ V}/\text{SHE}$)); como contra electrodo una barra de grafito y finalmente como electrodo de trabajo el electrodo de pasta de carbono (CPE- muestra mineral) o el electrodo sólido (ES-muestra mineral). Como electrolito soporte se emplea una solución 1.7 M H_2SO_4 . Las respuestas electroquímicas se obtienen con un potenciostato EG&G de PAR 273 acoplado a una PC con software M270. Todos los experimentos, se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($T = 25^\circ\text{C} \pm 0.1$) a una velocidad de barrido de 0.100 Vs^{-1} . El potencial de circuito abierto (OCP) fue estabilizado antes de iniciar cada experimento. Los valores de los potenciales presentados en este trabajo, están informados con respecto al SHE.

2.6 Electrodos de pasta de carbono compuestos con calcopirita pura (CPE-CP) y con el concentrado (CPE-CC).

El electrodo de trabajo está compuesto con polvo de grafito y polvo del mineral, ya sea calcopirita pura o del concentrado. El grafito que se utilizó fue un polvo sintético marca Alfa Aesar TM, cuyo tamaño de partícula es de -200 mallas (0.075 mm) y pureza del

99.99%. La muestra de calcopirita tiene una pureza del 99.46%, con un tamaño de partícula de -300 mallas (0.045 mm), mientras que el concentrado contiene un 71.7% de calcopirita, con un tamaño de partícula de -200 mallas (0.075 mm). También se utilizó aceite de silicón de la marca AdrichTM, con una densidad de 0.963, n_D^{20} 1.4040.

La preparación de los CPE-CP y CPE-CC consistió de la siguiente manera: Se mezclaron 0.8 g de grafito y 0.2 g del mineral con 0.3 mL de aceite de silicón como aglomerante no conductor y de carácter hidrofóbico. La mezcla fue cuidadosamente homogenizada en un mortero de ágata, hasta obtener una pasta que fue introducida en una jeringa de 7 cm de largo y 0.2 cm de diámetro interno. El émbolo de la jeringa se utilizó para remover la pasta que ya había reaccionado (aproximadamente 0.5 cm). Cada superficie renovada fue pulida con una lija de carburo de silicio cuyo tamaño de grano fue de 600. El contacto eléctrico se logra mediante un alambre de platino unido a un alambre de cobre con soldadura de plata.

El área transversal de los CPE-CP y CPE-CC (80:20% peso) en contacto con electrolito fue de 0.0314 cm².

2.6.1. Procedimiento para la formación de superficies modificadas y su caracterización por Voltamperometría Cíclica (CV).

La técnica por CV utilizó electrodos de CPE-CP o CPE-CC para la caracterización de las especies formadas potencioestáticamente. La metodología que se siguió, está representada en la figura 2.7.1 y cuenta con los siguientes pasos:

1. Se aplicaron diferentes pulsos de potencial en el intervalo de potencial de $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V vs. SHE al electrodo CPE-CP o CPE-CC durante 300s, sin agitar la solución, seguidos de 30 s de estabilización.
2. Una vez modificada la superficie del electrodo, éste fue enjuagado con agua desionizada e inmediatamente sumergido a una solución nueva 1.7 M H₂SO₄. Antes de iniciar la

caracterización por CV, hubo un tiempo de espera de 30 s dentro de la celda, para alcanzar el valor del potencial de corriente nula.

3.- En seguida se trazó el voltamperograma a partir del OCP a una velocidad de barrido de 0.100 Vs^{-1} . La caracterización de las especies se realizó iniciando, tanto el barrido en dirección negativa como en la positiva. Es importante mencionar que para cada caracterización realizada ya sea en el sentido negativo o en el positivo, la superficie del electrodo siempre fue renovada.

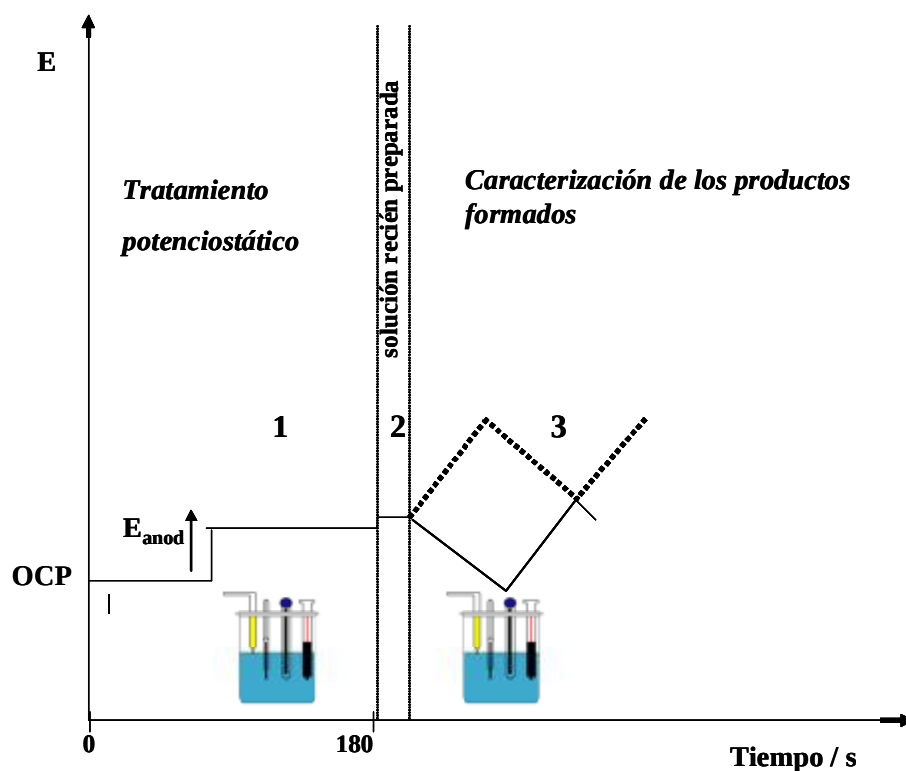


Figura 2.1 Esquema de la estrategia experimental propuesta, que controla los estados de oxidación o de reducción en la superficie del CPE-CP. 1) pulsos de potencial anódicos o catódicos, impuestos al CPE-CP o ECP-CC en el intervalo de $0.615 \leq E \leq 1.215 \text{ V vs. SHE}$. 2) El electrodo fue enjuagado con agua desionizada e inmediatamente sumergido a una solución recién preparada de $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$. 3) Los Voltamperogramas fueron trazados a partir del OCP iniciando tanto en dirección positiva como en la negativa a 0.100 Vs^{-1} .

2.7 Electrodo sólido de cristal de calcopirita (ES-CP) y del concentrado de calcopirita (ES-CC).

Una parte de este trabajo tiene como finalidad entender el mecanismo de oxidación de la calcopirita como mineral puro y cuando está contenido en un concentrado; a través de la caracterización superficial, por la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos -X (XPS), de las especies químicas generadas potencioestáticamente en un electrodo. Debido a que en esta técnica se hacen incidir fotones de rayos-X, en ultra alto vacío ($UVH \leq 10^{-8}$ torr), a la superficie de una muestra, para obtener información química de las primeras capas atómicas. En este estudio se requirió de un electrodo cuya área superficial fuese mayor a la de los CPE-CP o CPE-CC; y evitando la utilización del aceite de silicón. Por lo tanto, se utilizaron electrodos sólidos de calcopirita (ES-CP) y electrodos sólidos del concentrado de calcopirita (ES-CC). El diseño de estos electrodos se realizó con la idea de conservar los elementos con los que fueron preparados los CPE-CP y CPE-CC, pero con un menor porcentaje de grafito, sólo para que el electrodo sólido adquiriera el carácter de conductor eléctrico. Con esta finalidad, se llevó a cabo un estudio de percolación eléctrica que se encuentra descrito en el apéndice 1.

2.7.1 Diseño de los ES-CP y ES-CC.

Del estudio de percolación eléctrica (Apéndice 1), se encontró la relación 80 % en peso del mineral (ya sea el cristal de calcopirita o en el concentrado) y 20 % en peso de grafito; así como un tamaño de partícula de 0.075 mm, para la calcopirita pura y 0.045 mm, para el concentrado, sólo para que cada electrodo formado con estas características, pudiese adquirir el carácter de conductor eléctrico ($53.8 \Omega^{-1}$ para el cristal de calcopirita y $27.25 \Omega^{-1}$ para el concentrado). El área superficial de estos electrodos fue de $1.35 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$, facilitando así, el enfoque de los rayos-X incididos en ellos. Para la construcción de cada electrodo, se tuvo que mezclar de manera homogénea polvo de CuFeS_2 ya sea pura o del concentrado, con polvo de grafito. La mezcla del mineral y del grafito fue compactada, imponiendo una fuerza de 5 Ton durante 2 min, para finalmente obtener una pastilla. El contacto eléctrico se logra, uniendo la pastilla del compuesto mineral a una lámina circular

de cobre, con un adhesivo conductor de grafito (Alfa Aesar TM), la parte posterior de la lámina, se encuentra soldada con un alambre de cobre de 7 mm de longitud. Para dar mayor soporte al electrodo, éste fue encapsulado con una resina epóxica (Buehler), que polimeriza bajo un tratamiento térmico de 34 °C durante 6 hrs.

Nota: Para lograr el mejoramiento de alto vacío (de 10^{-8} a 10^{-9} torr) en la cámara de XPS, se recomienda utilizar una resina que no desprenda vapores en el momento de incidir los fotoelectrones de rayos -X a la muestra. Por esta razón se sugiere utilizar una resina estable, que resulta de la mezcla de cuatro componentes: 1) resina epóxica EMbed-812, 2) anhídrido dodecenil succínico (DDSA), 3) anhídrido metil-nádico (NMA) y 4) un acelerador que puede ser DMP30 ó también BDMA.

La mezcla se realiza utilizando las siguientes proporciones:

DDSA: 30 mL;

EMbed 812: 45 mL

NMA,: 25 mL

DMP30 ó BDMA: 1 a 2%

La empresa proveedora de este kit es Electron Microscopy Science. Su email: sgkcck@aol.com, la dirección de la página es : <http://www.emsdiasum.com>



Figura 2.2 Electrodos sólidos de: a) cristal de calcopirita (ES-CP); b) concentrado de calcopirita (ES-CC)

2.7.2 Condiciones del equipo XPS.

Para caracterizar las especies químicas, formadas durante el tratamiento electroquímico, se utilizó la técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), en un equipo PHI 5700 Multitechnique, que consta de una fuente de rayos X estándar dual de ánodos de MgK_α (1253.6 eV) y Al K_α (1486.6 eV) modelo 04-548. Para las muestras analizadas en este estudio se utilizó la fuente de Mg K_α con una potencia de bombardeo de 300 W. El analizador del equipo, es un analizador/detector hemiesférico (CHA).

La presión en la cámara fue de 1×10^{-8} torr, valor límite, para obtener las condiciones adecuadas de vacío. El analizador se colocó con apertura 4, cubriendo una superficie de diámetro de 1000 μm . Se utilizó el programa de adquisición de datos Multipak, en el que se calculó, la concentración atómica a partir de los picos fotoelectrónicos, utilizando la substracción de fondo Shirley, [1972] y factores de sensibilidad que se encuentran en la literatura [Moulder y col., 1992].

2.7.3. Procedimiento para la caracterización por XPS.

Fue necesario colocar la celda electroquímica en el interior de una cámara seca con atmósfera de nitrógeno, para evitar la oxidación por contacto con el aire de las especies recién formadas potenciostáticamente. La celda fue conformada de acuerdo a la descripción de la sección 2.5. Las respuestas electroquímicas se obtuvieron en un potenciostato galvanostato, Autolab PGSTAT30, acoplado a una PC con software GEPS (figura 2.3)

El electrodo sólido modificado fue transportado en una cápsula hermética en ambiente nitrógeno hacia la pre-cámara del equipo de XPS, para analizar las muestras de manera quasi-in-situ.

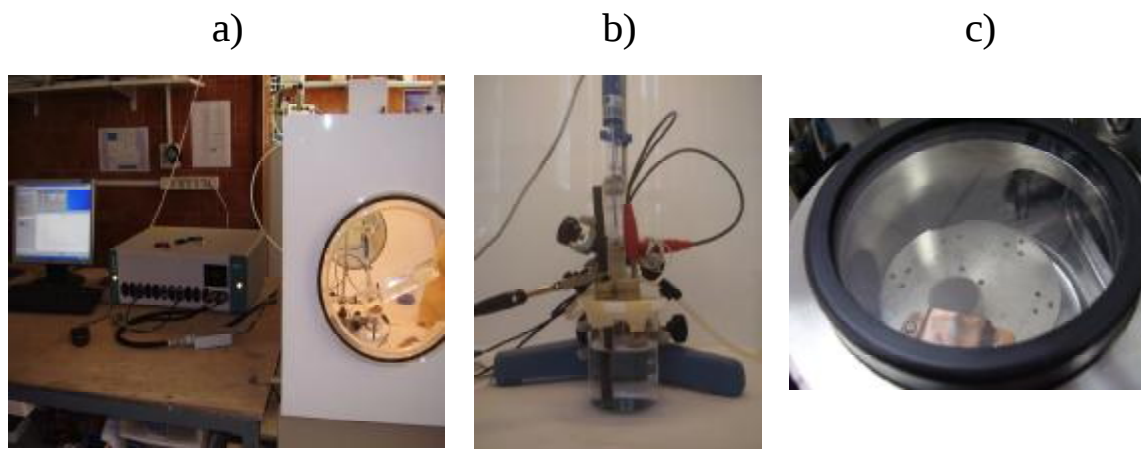


Figura 2.3 Proceso de caracterización superficial: a) Cámara seca en ambiente nitrógeno conteniendo en su interior a la celda electroquímica; b) Celda electroquímica y electrodo sólido (ES-CP o ES-CC) que está siendo modificado en su superficie; c) Electro sólido contenido en la pre-cámara del XPS, en ambiente nitrógeno.

2.7.4. Pulido mecánico para los electrodos ES-CP y ES-CC.

Para la preparación superficial del electrodo sólido, primero se llevó a cabo el pulido mecánico. Este consiste en pulir la superficie del electrodo, con papel de carburo de silicio con diferentes tamaños de grano, de P 600, P 800, P 1000, P 1200, P 2000 y P 4000 (Microcut, silicon carbide, Buehler, USA), este último se utilizó para obtener una superficie acabado espejo. El proceso de pulido; así como la oxidación potencioestática de los ES-CP y ES-CC, se llevaron a cabo de manera inmediata en una cámara seca, en atmósfera de nitrógeno.

2.8. Electrodos de película fina de mercurio (MFE).

Por otro lado la solución resultante de la oxidación potencioestática, fue analizada para determinar a los iones metálicos que se desprendieron durante la disolución del mineral. El análisis se realiza, utilizando un electrodo de película fina de mercurio (MFE, por sus siglas

en inglés). Una vez formada la MFE (ó amalgama), se lleva a cabo la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés).

Para el análisis de los metales, disueltos durante la electrólisis realizadas a las muestras de calcopirita pura y del concentrado de calcopirita, se llevaron a cabo estudios con la técnica de ASV, pues es una técnica electroquímica que permite determinar bajas concentraciones de iones metálicos (10^{-10} a 10^{-11} M) [Copeland y col., 1973; DeAngelis y col. 1977; Wang, 1979]. Para llevar a cabo este estudio se requirió del empleo del electrodo de trabajo de MFE.

La MFE se forma sobre un disco de carbón vítreo, cuya área transversal es de 0.1963 cm^2 . El electrodo es sumergido en la solución que contiene a los iones metálicos que se desprendieron durante la oxidación potenciostática, aplicada a los CPE-CP o a los CPE-CC. La solución se ajusta a un $\text{pH} = 4.2$; así también, se adiciona una cantidad de Hg(II) para obtener una concentración de $2 \times 10^{-5} \text{ M}$, en un volumen de solución de 50 mL. Los iones Hg (II) , forman una amalgama con los iones metálicos, en la superficie del electrodo, esto se consigue aplicando al electrodo, un potencial de reducción, lo suficientemente negativo ($E_d = -1.5 \text{ V}$) que permita asegurar el depósito de todos los iones metálicos. Una vez formada la MFE (ó amalgama), se lleva a cabo la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV), para disolver nuevamente a los metales. En esta técnica, aparecen picos de oxidación en potenciales característicos para cada metal. La altura del pico es proporcional a la cantidad del metal contenido en la solución [Wang, 1982].

La figura 2.1 muestra el esquema de la formación del MFE junto con el depósito de los metales (amalgama) contenidos en la solución sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo a 2000 rpm (en el límite de $100 < \text{rpm} < 6000$) [Pletcher, 1991], en un potencial de depósito, $E_d = -1.5 \text{ V vs. SHE}$, durante 5 m (figura 2.1 a). Con este valor de E_d se asegura un depósito confiable de los metales contenidos en la solución (Cu (II) y/o Pb (II)). Al finalizar la deposición de los metales, la rotación del electrodo fue detenida durante 30 s tiempo que se requiere para que la concentración de los metales dentro de la amalgama llegue a ser más homogénea (figura 2.1 b). En seguida del tiempo de reposo se lleva a cabo

la redisolución de estos metales. Para la redisolución, se utilizó la técnica de pulso diferencial: con velocidad, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$, en un periodo de pulso de 0.10 s y amplitud de pulso, 10 mV. Durante esta prueba el electrodo se mantuvo sin rotar (figura 21. c). Después de cada prueba, la superficie de carbón vítreo fue regenerada en ácido nítrico supra-puro, para remover las trazas de la amalgama que pudiesen haberse quedado en la superficie del electrodo, después de la redisolución. El electrodo fue enjuagado con acetona y sumergido en un baño de ultrasonido en acetona durante 5 minutos, previo a la siguiente prueba.

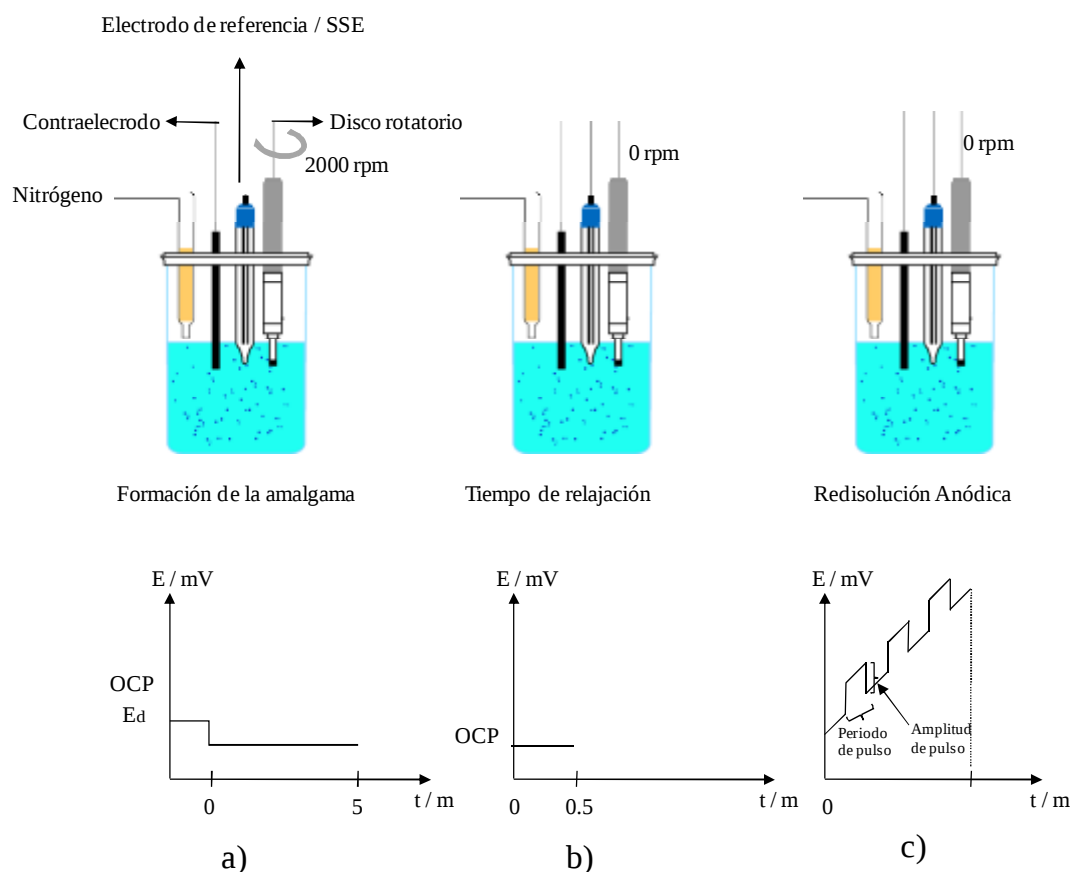


Figura 2.4 Esquema de la redisolución anódica para el análisis de los metales desprendidos en la solución durante la oxidación potencioestática a los electrodos CPE-CP y CPE-CC.

Después del montaje de la celda electrolítica, el baño electrolítico se mantenía con atmósfera de nitrógeno antes y durante los experimentos. El volumen del electrolito utilizado para el estudio electroquímico de la calcopirita y del concentrado de calcopirita, fue de 40 mL , mientras que el volumen utilizado para el estudio de redisolución anódica fue de 50 mL.

2.9 Electrodo de referencia y contraelectrodo.

Los estudios realizados al cristal de calcopirita, y al concentrado, fueron llevados a cabo utilizando como electrodo de referencia al electrodo de sulfatos saturado mercurioso, $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) / \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{sat})$ (SSE). Todos los resultados experimentales presentados en este escrito están referidos con respecto al electrodo normal de hidrógenos, ($E = 0.615 \text{ V vs. SHE}$).

Como contra electrodo se utilizó una barra de grafito de la marca Alfa AesarTM, Johnson Matthey 99.9995%.

2.10 Reactivos y soluciones.

Para la preparación de las soluciones se empleó agua desionizada, presentando un resistencia específica de $18.8 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Los estudios realizados al cristal de calcopirita, y al concentrado fueron realizados en una solución 1.7 M H_2SO_4 . El Hg (II) utilizado para la formación de los MFE, fue preparado en una concentración 2M de mercurio tridestilado en HNO_3 concentrado.

Capítulo 3

Estudio del proceso de reducción
electroquímico de la calcopirita

Capítulo 3. Estudio del mecanismo de reducción electroquímica de la calcopirita.

Este capítulo muestra una estrategia experimental que permite comprender mejor el mecanismo de reducción de la calcopirita, mediante la formación e identificación de especies químicas, generadas potencioestáticamente en la superficie de un electrodo. La identificación de las especies químicas, se realizó con la técnica de CV y con la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La técnica por CV tuvo como finalidad utilizar los CPE-CP para identificar de manera inmediata y reproducible el comportamiento voltamperométrico de las especies químicas formadas en la superficie del electrodo. Mientras que con la técnica de XPS, se requirió de la utilización de electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP para hacer incidir en su superficie, foto-electrones al ultra-alto vacío (UVH), y así obtener la información química de la especies.

Para la construcción de los electrodos, CPE-CP y ES-CP se utilizó polvo del cristal triturado de calcopirita, con un 99.46% de pureza. Los experimentos se llevaron a cabo en un medio electrolítico 1.7 M H_2SO_4 sin la presencia de agentes reductores que modifiquen las respuestas electroquímicas.

3.1. Resultados y Discusión.

3.1.1 Estudio Voltamperométrico de la reducción de la calcopirita (CPE-CP) en 1.7M H_2SO_4 .

La figura 3.1, muestra un voltamperograma típico de la calcopirita, iniciando el barrido en dirección negativa, a partir del potencial de circuito abierto (0.415 V vs. SHE), sin agitar la solución, en el intervalo de potencial de $-0.585 \leq E \leq 1.615$ V vs. SHE. Con una velocidad de barrido de 0.100 Vs^{-1} (contrario a los CPE con aglomerante conductor, que usualmente son caracterizados a bajas velocidades).

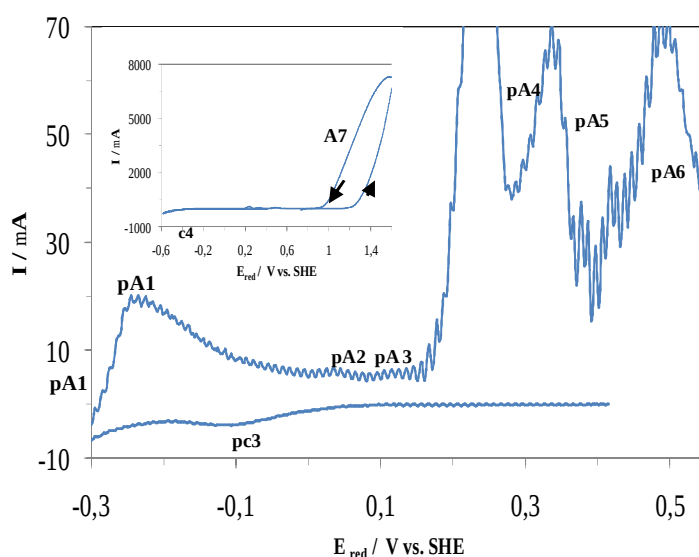


Figure 3.1. Voltamperograma típico, en valores bajos de corriente, del CPE-CP (80:20% en peso), obtenido en una solución 1.7M H_2SO_4 ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs. SHE) en dirección negativa. En el recuadro, se muestra el voltamperograma completo del CPE-CP.

Cuando el barrido de potencial, inicia en sentido negativo, se observa la formación de un pico catódico **pc3** en $E \cong -0.085$ V (Fig. 3.1), poco apreciable por la magnitud de la corriente del pico. Continuando hacia zonas de potencial más negativas, se observa un incremento en la corriente del proceso **c4** (recuadro figura 3.1). Al invertirse la dirección del barrido hacia potenciales positivos, aparecen diferentes picos anódicos (pA1, pA2, pA3, pA4, pA5 y pA6), que se encuentran asociados con la oxidación de los productos de reducción, formados durante el barrido directo. Hacia potenciales más positivos, se observa un incremento súbito en la magnitud de la corriente, proceso denominado, **A7** (recuadro figura 3.1.), en el que se muestra un comportamiento de activación, al cambiar, la dirección del barrido. La magnitud en la corriente del proceso, **A7**, ocasiona que los picos (pc3, c4, pA1, pA2, pA3, pA4, pA5 y pA6), sean poco apreciables, indicando que ocurren cinéticas lentas y procesos complejos en la reducción de la calcopirita con respecto al proceso de oxidación electroquímica.

El conocer las causas que originan las cinéticas bajas en el proceso de reducción, así como la zona de potencial en donde ésta ocurre; puede contribuir a mejorar la eficiencia, en la extracción del hierro de la estructura cristalina de la CuFeS_2 . Así que, para identificar el paso que limita la velocidad de reducción de la calcopirita, es importante conocer los procesos que suceden en el inicio de la reducción. Por lo tanto, se tiene como objetivo explorar los procesos que ocurren en la zona de potencial donde aparece el pico **pc3**.

3.1.2 Estudio de la reducción de la calcopirita en una ventana de potencial, en $-0.285 \leq E \leq 0.765$ V vs. SHE.

Para distinguir los procesos que se encuentran asociados al pico **pc3**, se llevaron a cabo estudios en una ventana de potencial, en $-0.285 \leq E \leq 0.765$ V vs. SHE. La figura 3.2, muestra los voltamperogramas típicos del cristal de calcopirita, iniciando el barrido, tanto en dirección negativa, como en la positiva.

En esta región de potencial, se puede apreciar que los productos de reducción formados en **pc3**, son oxidados en **pa2** (figura 3.2 i), mientras que en **pa1** ocurre la oxidación inicial de la calcopirita; por lo que los productos formados en este proceso son reducidos en **pC3** (figura 3.2 ii).

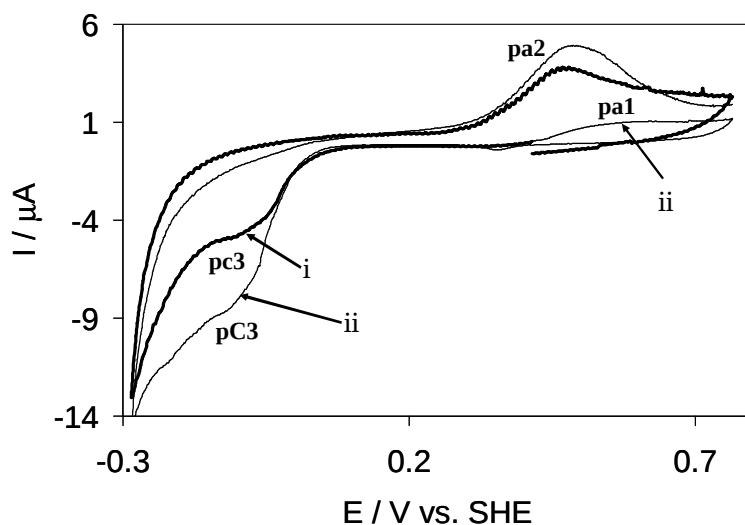


Figure 3.2. Voltamperogramas típicos de CPE-CP (80:20 % en peso), obtenidos en una ventana de potencial de $-0.285 \leq E \leq 0.765 \text{ V vs SHE}$ en una solución $1.7M \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($\nu = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs. SHE) en dirección: i) negativa y en ii) positiva.

La identificación de los productos formados en el pico, **pc3**, por la técnica de voltamperometría cíclica, se encuentra limitada, debido a la competencia que se establece entre la velocidad con la que se polariza la superficie del electrodo y la velocidad con la que se forman la especies en la interface. Por esta razón, en este trabajo, se considera formar productos específicos de reducción, incrementando la cantidad de éstos, al imponer diferentes pulsos de potencial catódicos, E_{cat} en la superficie del CPE-CP. Los valores de potencial impuestos, se encuentran en la zona de potencial, donde aparece el pico **pc3** ($0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.285 \text{ V vs. SHE}$).

La caracterización de las especies químicas, se realizó con la técnica de CV y con la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La técnica por CV, tuvo como finalidad utilizar los CPE-CP para identificar de manera inmediata y reproducible, el comportamiento voltamperométrico de las especies químicas formadas en la superficie del electrodo. Mientras que con la técnica de XPS, se requirió de la utilización de electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP para hacer incidir en la superficie de éstos, foto-electrones al ultra alto vacío (UVH), y así obtener la información química de las especies. El procedimiento realizado para ambas técnicas; CV y XPS está descrito en la sección experimental 2.6 y 2.7.

3.1.3. Reducción Potenciostática en las superficies del CPE-CP, con diferentes pulsos de potencial.

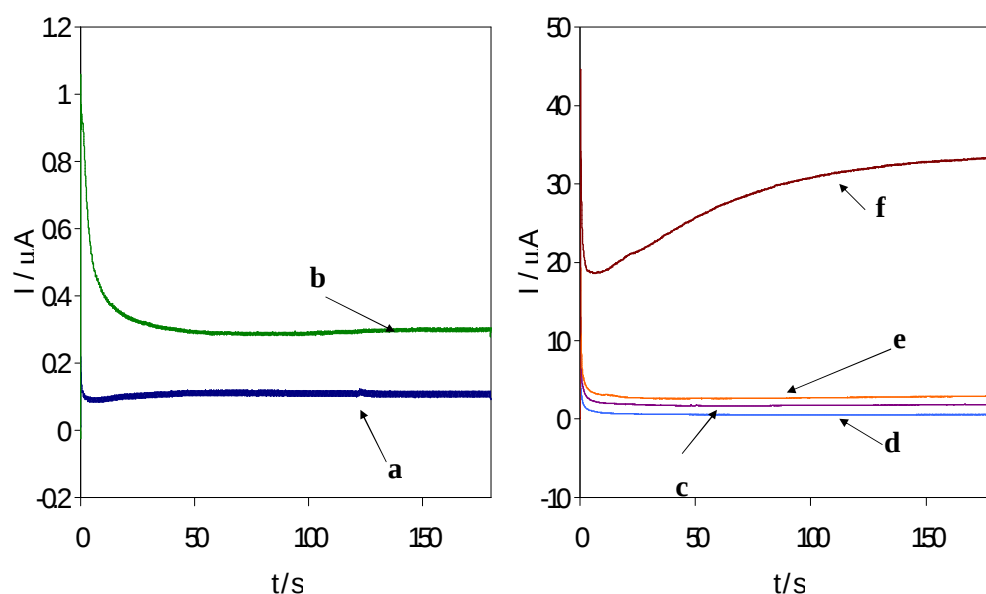


Figura 3.3. Transitorios de corriente típicos, obtenidos de los CPE-CP (80:20% en peso) en 1.7M H_2SO_4 . Aplicando diferentes pulsos de potencial catódicos, E_{cat} : a) 0.115, b) 0.015, c) 0.085, d) -0.135, e) -0.185 y f) -0.285 V.

La figura 3.3, muestra los cronoamperogramas característicos de la calcopirita, donde la corriente de reducción se incrementa en función del potencial aplicado (E_{cat}). Los cronoamperogramas obtenidos en: $E_{\text{cat}} = 0.115, 0.015, -0.085, -0.135, -0.185$ y -0.285 V (figuras 3.3 a, b, c, d, e), muestran que la corriente catódica se incrementa en función del potencial aplicado. Esto indica que la reducción de la calcopirita es progresiva; sin embargo, la corriente asociada es muy pequeña, indicando la posible formación de estados transitorios que limitan la velocidad de reducción de la calcopirita. Al aplicar un potencial $E_{\text{cat}} = -0.285$ V (Fig. 3.3 f), el proceso de reducción cambia de manera importante, incrementándose la corriente, un orden de magnitud.

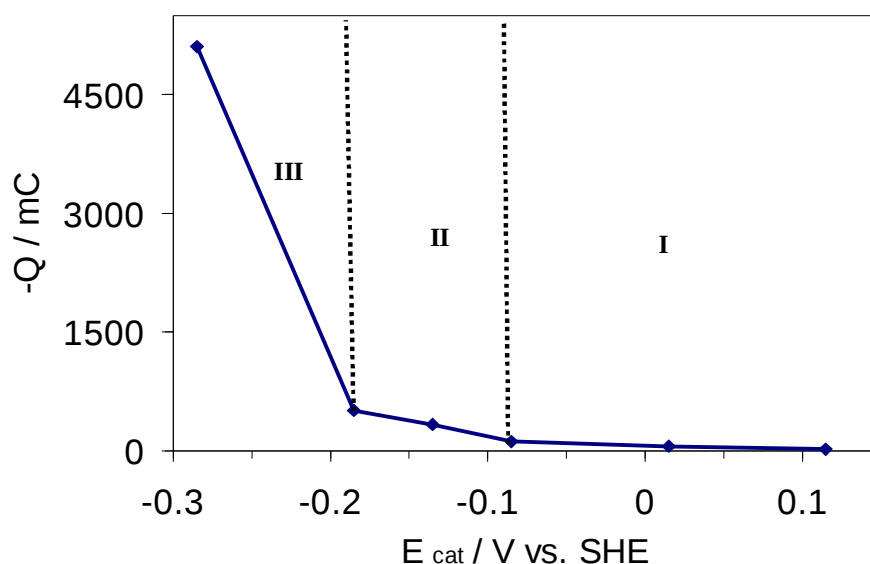


Figura 3.4. Cargas en función del potencial aplicado, evaluadas a partir de los transitorios de corriente de la figura 3.3 a diferentes potenciales catódicos, E_{cat} , aplicados al CPE-CP en 1.7M H_2SO_4 . Las tres regiones están señaladas en la figura.

A partir de estos cronoamperogramas, se evaluó, la carga total asociada, en función del pulso de potencial aplicado, E_{cat} (figura 3.4), mostrando tres regiones en las que ocurren cambios en el mecanismo de reducción de la calcopirita. La poca cantidad de calcopirita reducida en la región I, (figura 3.4 zona I), señala que ocurre un proceso de reducción inicial, en el que probablemente no cambie de manera importante la estructura cristalina de la calcopirita. En

la región II (figura 3.4 zona II), el cambio de pendiente señala un paso intermediario, que precede al proceso de reducción más importante de la calcopirita, como lo muestra el incremento en la pendiente de la región III (figura 3.4 zona III).

A través de estudios termodinámicos (figura A4.1) se han predicho diferentes productos de reducción de la calcopirita (Garrels and Christ, 1965; Peters and Majima, 1968), planteándose como proceso inicial, la transformación de calcopirita a bornita, Cu_5FeS_4 previo a la formación de la calcocita, Cu_2S . Para discernir acerca de la existencia de la Cu_5FeS_4 y la Cu_2S ; en este trabajo se identificó el comportamiento voltamperométrico de los productos formados durante la reducción potencioestática, por la técnica de CV.

Es importante mencionar que durante el estudio del comportamiento voltamperométrico de las superficies reducidas potencioestáticamente, se observó la presencia de procesos catódicos y anódicos, asociados a dos productos de reducción. Para explicar los procesos que se encuentran asociados a cada producto, fue importante observar el comportamiento voltamperométrico de las superficies modificadas, iniciando el barrido tanto en dirección negativa, como en dirección positiva. Cabe mencionar, que la superficie del CPE-CP, siempre fue renovada antes de iniciar el barrido en cualquiera de las direcciones.

3.1.4. Comportamiento Voltamperométrico, de los estados superficiales, formados en la reducción previa del CPE-CP, iniciando el barrido en dirección negativa.

Las figuras 3.5 a y b, muestran los voltamperogramas que caracterizan las superficies modificadas del CPE-CP, después de haber impuesto pulsos de potencial $0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.285 \text{ V}$ durante 300 s. Estos voltamperogramas fueron trazados en una solución nueva de $1.7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, sin agitación. Además, se utiliza como referencia una superficie no modificada de CPE-CP, (figura 3.5 a i y b i).

El voltamperograma que caracteriza la superficie modificada, en $E_{\text{cat}} = 0.115 \text{ V}$ iniciado en dirección negativa (figura 3.5 a ii), muestra la disminución de la corriente asociada al pico **pc3**, que es formado, en la superficie no modificada de referencia (figura 3.5 a i). Mientras que en la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.085 \text{ V}$ (figura 3.5 a iii), se observa la formación de un nuevo pico catódico, **pc4**, cuya magnitud de corriente es menor a la del pico, **pc3**, de la superficie no modificada (figura 3.5 a i). La disminución del pico, **pc3** en la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = 0.115 \text{ V}$ (figura 3.5 a ii); así como, la formación del pico **pc4**, de la superficie modificada, $E_{\text{cat}} = -0.085 \text{ V}$ (figura 3.5 a iii), señalan la existencia de procesos intermediarios en la reducción de la calcopirita. La poca cantidad de especie formada en la región I, que se asocia a la figura 3.4 zona I, indica que ocurre una pequeña transformación de la calcopirita, por lo que su estructura cristalina no ha cambiado de manera importante (figura 3.5 a iii). Al imponer un pulso de potencial, $E_{\text{cat}} = -0.085 \text{ V}$ al CPE-CP, se induce a la transformación de otra especie, cuya reducción ocurre en el pico **pc4**.

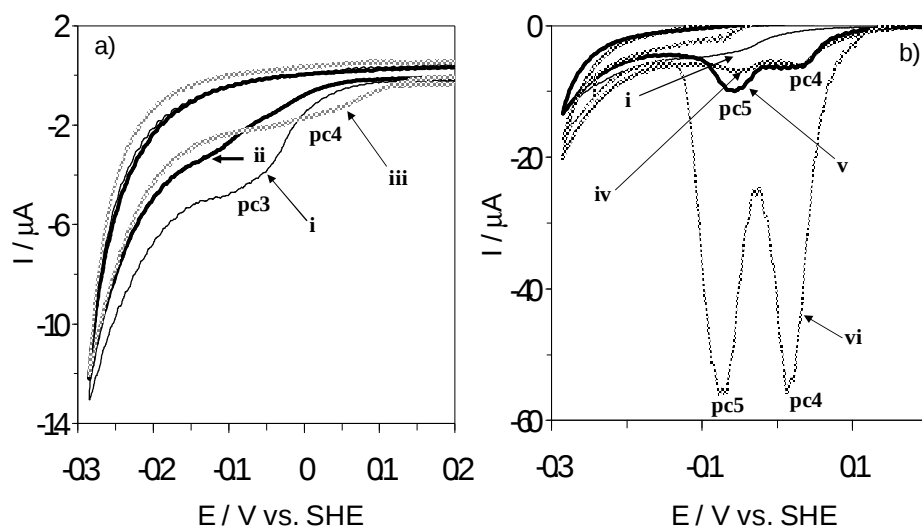


Figura 3.5. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE- CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). La superficie del CPE-CP fue modificada, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{cat} : (a ii) 0.115V, (a iii) -0.085 V (b iv) -0.135 V, (b v) - 0.185 V y (b vi) - 0.285 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

Las superficies modificadas en $E_{\text{cat}} = -0.135$ y -0.185 V (figura 3.5 b iv y b v), muestran la presencia del pico **pc4** y del pico **pc5**, incrementando la magnitud de la corriente de pico, en función del potencial catódico aplicado. Es importante notar que la corriente asociada a estos picos (figura 3.5 b iv y b v), incrementa un orden de magnitud con respecto a los observados en la figura 3.5 a iii. La presencia del pico, **pc5**, así como el cambio de pendiente observado en la región II, (figura 3.4 zona II), indican el proceso de reducción de otra especie formada en la superficie del CPE-CP. La superficie modificada $E_{\text{cat}} = -0.285$ V (figura 3.5 b vi), únicamente muestra incrementos mayores en la magnitud de la corriente de los picos **pc4** y **pc5**. De esta manera, al aplicar pulsos de potencial catódicos de $-0.135 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.285$ V, se induce a la formación de los mismos productos de reducción, siendo más cuantitativos en $E_{\text{cat}} = -0.285$ V, tal como se observa en la región III (figura 3.4 zona III). Es importante mencionar que existen pocos trabajos de reducción catódica de la calcopirita, que discutan la presencia de picos catódicos, similares a los obtenidos en este trabajo (**pc4** y **pc5**). Por lo que en este estudio, se presentan algunos argumentos que permiten relacionar los procesos que ocurren en **pc4** y **pc5**, con respecto a los productos formados en la superficie del CPE-CP durante la reducción potencioestática.

Beigler y Swift, 1976, plantearon un mecanismo de reducción de la calcopirita, en el que la bornita (Cu_5FeS_4), es un producto intermediario, que precede a la formación de la calcocita (Cu_2S). Sin embargo, estos autores, así como otros [Biegler y Swift, 1976; Warren y col., 1985], sólo han podido mostrar la formación de la calcocita, sin lograr identificar el comportamiento voltamperométrico de la bornita.

Por otro lado, Arce y González [2002], al estudiar el mecanismo de oxidación de la bornita, observaron la formación de dos picos catódicos, **m3** y **m4** (figura 3.6, seleccionada del *Int. Miner. Process.* 67 (2002) 17), similares a los obtenidos en este trabajo, **pc4** y **pc5** (figura 3.5 b vi). Estos autores, plantearon que en **m3** y **m4** se lleva a cabo la reducción de los productos formados al inicio de la oxidación de la bornita. Price y Chilton [1981], plantearon como producto inicial de la oxidación de la bornita, a un sulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$). De acuerdo a los resultados obtenidos por otros autores, así

como los presentados en este trabajo, es posible sugerir que en uno de los picos catódicos, se lleva a cabo, la reducción de este sulfuro no- estequiométrico, $\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$.

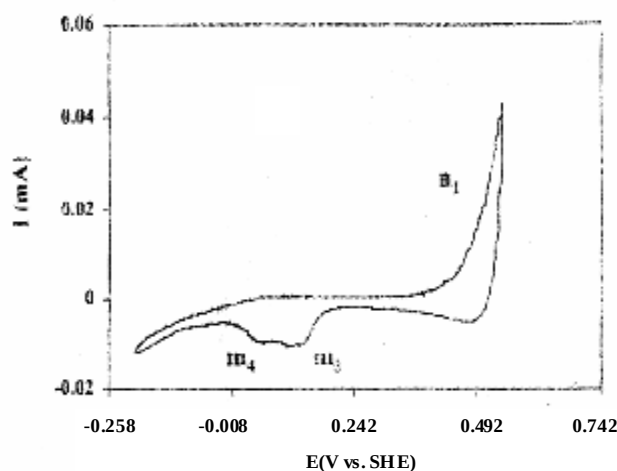


Figura 3.6. Voltamperograma típico de la bornita en CPE, en 1M H_2SO_4 seleccionada del Int. Miner. Process. 67 (2002) 17. El barrido fue iniciado en dirección positiva.

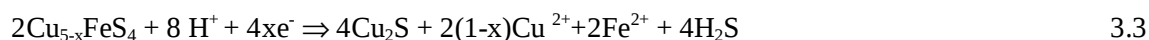
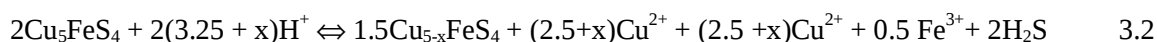
La explicación anterior permite plantear que al aplicar un pulso de potencial en la superficie del CPE-CP, $E_{\text{cat}} = 0.115 \text{ V}$ la calcopirita, se reduce a un producto intermediario, de acuerdo a la ecuación 3.1.1 de la tabla 3.1, cuya composición se encuentra entre la calcopirita y la bornita, como la talnakita, $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ [Biegler and Swift, 1976]. De esta manera, el pico pc3 está relacionado con la reducción de la talnakita. Sin embargo, cuando se aplica un potencial catódico al CPE-CP, de $E_{\text{cat}} = -0.085 \text{ V}$, la calcopirita es reducida hasta la bornita, como lo muestra la ecuación 3.1.2 de la tabla 3.1, por lo que, en el pico **pc4**, ocurre la reducción de la bornita a calcocita, como lo muestra la ecuación 3.1.



Tabla 3.1 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial catódico E_{cat} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4

Intervalo de potencial Reacciones electroquímicas			
V / SHE			
$0.115 \geq E_{cat} > -0.085$	$9CuFeS_2 + 4H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Cu_9Fe_8S_{16} + Fe^{2+} + 2H_2S$	3.1.1	
$-0.085 \geq E_{cat} > -0.285$	$5CuFeS_2 + 12H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Cu_5FeS_4 + 6H_2S + 4Fe^{2+}$	3.1.2	
$-0.135 \geq E_{cat} > -0.385$	$2CuFeS_2 + 6H^+ + 2e^- \Leftrightarrow Cu_2S + 2Fe^{2+} + 3H_2S$	3.1.3	

Al imponer un pulso de potencial $E_{cat} = -0.135$ V, se produce una mayor cantidad de bornita en la superficie del CPE-CP, una fracción de este sulfuro puede oxidarse con el medio ocurriendo una disolución oxidativa, que da lugar a la formación interfacial del sulfuro no estequiométrico ($Cu_{5-x}FeS_4$), ecuación 3.2. Por lo tanto, en el pico catódico **pc5** se lleva a cabo la reducción de este sulfuro no estequiométrico a calcocita, como lo muestra la ecuación 3.3.



Es importante mencionar que al caracterizar las superficies modificadas en el intervalo de $0.115 \geq E_{cat} \geq -0.285$ V (iniciadas en dirección negativa), sólo se ha identificado el comportamiento voltamperométrico de la bornita, sin haber identificado aún a la calcocita (Cu_2S). Este comportamiento contradice a las ecuaciones propuestas, 3.1 y 3.3, por lo que es probable que se trate de una formación parcial de la calcocita en la superficie de la

calcopirita. Por esta razón, es importante explorar el comportamiento de oxidación de los productos formados durante el tratamiento de reducción potencioestática, iniciando el barrido en dirección positiva.

3.1.5. Comportamiento Voltamperométrico, de los estados superficiales, formados en la reducción previa del CPE-CP, iniciando el barrido en dirección positiva.

Los voltamperogramas de la figura 3.7, muestran la caracterización de las superficies modificadas del CPE-CP en valores de potencial que se encuentran en el intervalo $-0.085 \geq E_{\text{red}} \geq -0.285$ V, iniciando el barrido en dirección positiva. En todos los casos, se utilizó, como referencia una superficie no modificada de CPE-CP (figura 3.7 i).

El voltamperograma que caracteriza la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.085$ V (figura 3.7 a ii), muestra la aparición de un pico anódico, **pa4**, cuya corriente es mayor que la del pico, **pa1**, de la superficie no modificada de referencia (figura 3.7 a i). Como se mencionó antes, al aplicar el pulso de potencial de $E_{\text{cat}} = -0.085$ V al CPE-CP se induce a la formación de bornita (ecuación 3.1.2, de la tabla 3.1), razón por la cual se propone, que en el pico, **pa4**, se lleva a cabo la oxidación, de la bornita al sulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$), como lo muestra la ecuación 3.4



Cuando la dirección del barrido es invertida hacia zonas negativas, se observa la formación de los picos catódicos, **pc2** y **pc4'** (figura 3.7a ii). La ausencia del pico pc5, demuestra que al aplicar un pulso de $E_{\text{cat}} = -0.085$ V, al CPE-CP, se forma muy poca bornita. Por lo que en el pico **pa4**, también se forma muy poca cantidad del sulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$), que puede ser reducido, también en **pc2**. Mientras que en **pc4**, ocurre la reducción de la bornita (ecuación 3.1) que ha quedado sin reaccionar, durante el barrido directo.

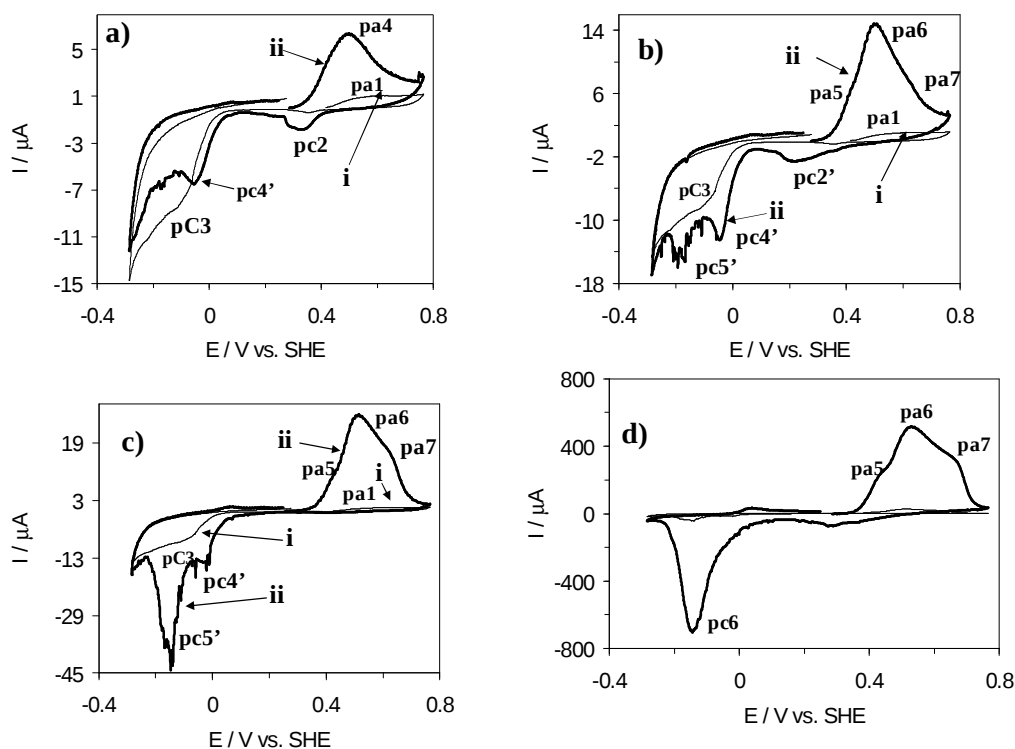


Figura 3.7. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE- CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100\text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue modificado, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{cat} : (a ii) - 0.085 V (b ii) - 0.135 V, (c ii) - 0.185 V y (d) - 0.285 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.

Por otro lado, la superficie modificada en $E_{cat} = -0.135\text{ V}$ (figura 3.7 b ii), muestra un comportamiento voltamperométrico distinto a las superficies anteriormente descritas, debido a la presencia de tres picos anódicos (que serán discutidos más adelante), **pa5**, **pa6**, **pa7**, que son mejor definidos, cuando la superficie, se modifica al imponer un pulso de potencial, $E_{cat} = -0.185\text{ V}$ (figura 3.7 c ii). Cuando la dirección del barrido es invertida hacia zonas negativas, aparece la formación de los **pc4'** y **pc5'**, característicos de la

reducción de la bornita y del sulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$). La superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.185 \text{ V}$ muestra un incremento en la magnitud de la corriente del pico catódico, **pc5'** (figura 3.7 c ii). Este incremento implica que en el pico **pc5'**, también ocurre la reducción de alguno de los productos formados en los picos, **pa5**, **pa6** o **pa7**.

La presencia de los picos anódicos **pa5**, **pa6**, **pa7**, durante el barrido positivo, señalan la oxidación de un segundo producto de reducción, que resulta ser diferente a la bornita. Sin embargo, la presencia de los picos catódicos **pc4'** y **pc5'**, señalan la existencia de la bornita en la superficie del electrodo, aún cuando se ha inducido a la formación del segundo producto de reducción, al imponer pulsos de potencial más negativos ($E_{\text{cat}} = -0.135$ y -0.185 V). Esta coexistencia entre la bornita y el segundo producto de reducción, indican que al modificar la superficie del CPE-CP aplicando pulsos de $E_{\text{cat}} = -0.135$ y -0.185 V , aún quedan partículas de bornita sin ser reducidas.

Es importante mencionar, que cuando la superficie ha sido modificada al imponer un pulso de potencial, $E_{\text{cat}} = -0.285 \text{ V}$ (figura 3.7 d), se observa la formación de los mismos picos anódicos (**pa5**, **pa6**, **pa7**), pero con corrientes de pico de un orden de magnitud mayor, a los obtenidos en la superficies que han sido modificadas en los pulsos impuestos de $E_{\text{cat}} = -0.135$ y -0.185 V (figura 3.7 b y c, la escala de corriente de éstas, es un orden de magnitud menor que el de la Figura 3.7.d). Al invertirse la dirección del barrido en sentido negativo, se observa la formación de un nuevo pico catódico, **pc6**. El incremento en la magnitud de las corrientes de los picos anódicos (**pa5**, **pa6**, **pa7**), así como la formación del pico catódico, **pc6**, señalan que al imponer un pulso de potencial $E_{\text{cat}} = -0.285 \text{ V}$ al CPE-CP se induce la reducción de la bornita al segundo producto de reducción, de manera más cuantitativa, tal como lo muestra la región III, (figura 3.4 zona III). La poca cantidad de especie transformada, en la región II (figura 3.4 zona II); así como la baja magnitud en la corriente de los picos anódicos (**pa5**, **pa6**, **pa7**) observados en las superficies que son modificadas en $E_{\text{cat}} = -0.135$ y -0.185 V , indican que ocurre un proceso que controla la velocidad de reducción de la bornita al segundo producto de reducción.

Biegler y Swift [1976], realizaron estudios cinéticos en la reducción electroquímica de la calcopirita, en el que sugieren como primer paso, la aceptación inicial de un electrón en los sitios de Fe^{3+} de la estructura cristalina de la calcopirita. Así también, proponen como paso siguiente, la liberación del hierro y un re-arreglo de los átomos de cobre y azufre que permanecen en la estructura cristalina, dando lugar a la formación de un sulfuro de cobre.

De acuerdo al comportamiento de reducción descrito por los autores anteriores, así como a los resultados obtenidos en este trabajo, es posible sugerir que en las regiones I y II (figura 3.4) suceden dos pasos que determinan la velocidad de reducción de la calcopirita. La región I ($-0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.085 \text{ V}$), señala una transformación relativamente lenta de la calcopirita a bornita, debido a los cambios de composición internos de la calcopirita. Mientras que, en la región II ($-0.085 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.185 \text{ V}$), el proceso de reducción de la bornita es lento por el re-acomodo de los átomos de cobre y azufre. Por lo que el gran incremento en la magnitud de la carga, observada en la región III (figura 3.4, zona III) así como el incremento en la magnitud de los picos (pa5, pa6 y pa7), muestran que al imponer un pulso de potencial $E_{\text{cat}} = -0.285 \text{ V}$ al CPE-CP, se han llegado a las condiciones energéticas necesarias para la ruptura inmediata de la red cristalina de la bornita, dando lugar a la formación de un sulfuro rico en cobre, como la calcocita, Cu_2S (ecuación 3.3).

Biegler y Swift [1976]; así como, Warren y col. [1985], han comprobado la formación de la calcocita, Cu_2S ; a través de la formación de tres picos anódicos voltamperométricos, como los obtenidos en este trabajo (pa5, pa6 y pa7), en los que se ha planteado que ocurre, la oxidación de la Cu_2S a través de diferentes sulfuros defectuosos, como la djurlita ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$), digenita ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$) y covelita (CuS).

Con el fin de probar que los procesos que ocurren en los pico, pa5, pa6, pa7, corresponden a la oxidación de la calcocita; se llevó a cabo un estudio invirtiendo el barrido de potencial, en cada pico. Para estos estudios, se utilizaron, superficies modificadas, en $E_{\text{cat}} = -0.285 \text{ V}$. Así también, la superficie del CPE-CP fue renovada en cada voltamperograma trazado.

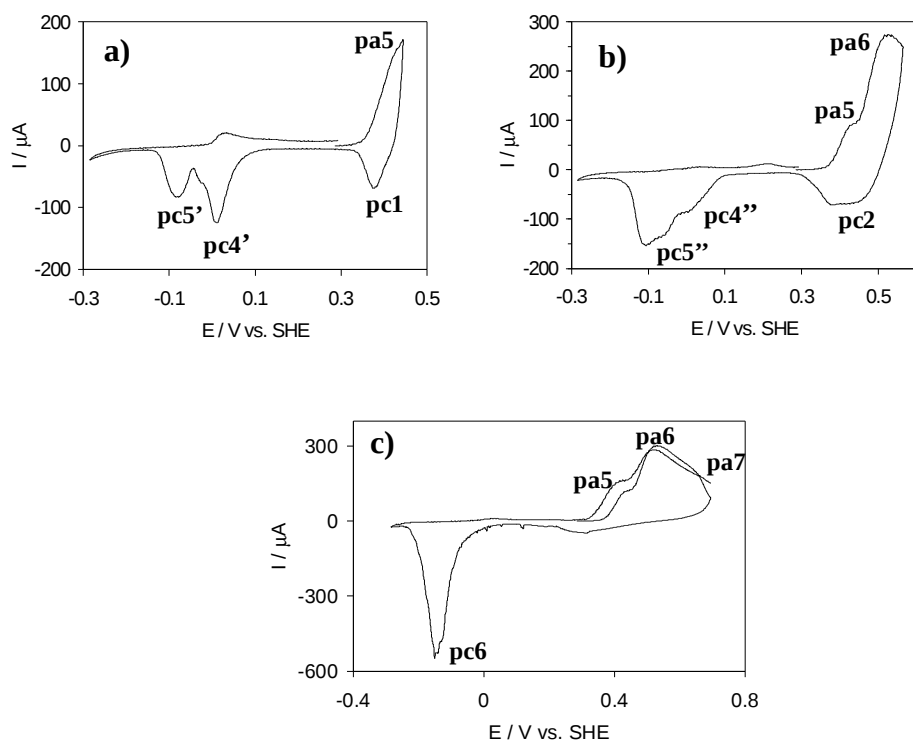


Figura 3.8. Efecto del potencial de inversión positivo ($E_{\lambda+}$) en los voltamperogramas característicos de la calcocita, Cu_2S (La calcocita, fue previamente formada, al aplicar el pulso de potencial catódico, $E_{\text{cat}} = -0.285\text{ V vs. SHE}$. El electrodo fue enjuagado y sumergido en un electrolito recién preparado. Los voltamperogramas fueron iniciados en dirección positiva, invirtiendo el barrido en diferentes valores de potencial, $E_{\lambda+}$: a) 0.445 V , b) 0.565 V , c) 0.695 V vs. SHE .

La figura 3.8 a, muestra la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.285\text{ V}$; iniciando el barrido en dirección positiva, en donde la formación del pico anódico **pa5** puede ser observado. Una vez formado este pico, la dirección del barrido es invertido en $E_{\lambda+} = 0.445\text{ V}$, donde se observa la formación de un pico catódico **pc1**. La distancia que existe entre el pico **pa5** y **pc1**, así como la forma simétrica y fina de cada pico, señala la existencia de un proceso reversible, en el que la transferencia de electrones ocurre, sin modificar notablemente la estructura cristalina del mineral. Por lo que en **pa5** ocurre la oxidación inicial de la calcocita (Cu_2S) a djurlita ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$), mientras que en **pc1** ocurre el proceso inverso. La ecuación que describe la reacción de oxidación que ocurre en el pico **pa5** es la siguiente [Arce y González., 2002; Koch y McIntyre., 1976]:

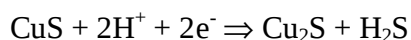


Continuando con la dirección del barrido, hacia zonas más negativas, se observa la presencia de los picos catódicos, **pc4'** y **pc5'**. La presencia de estos picos catódicos, prueban aún la existencia de bornita y del sulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-x}\text{FeS}_4$) en la superficie del CPE-CP.

La figura 3.8 b, muestra que al completar la formación de los picos pa5 y pa6, el barrido de potencial es invertido en $E_{\lambda+} = 0.565 \text{ V}$. Continuando con el barrido hacia potenciales negativos, se observa la formación de un pico catódico ancho pc2', en el que se encuentra implícito, el pico catódico pc1 (figura 3.8 a). Al continuar con la dirección del barrido hacia potenciales más negativos, se observa, que el pico pc4'' es cada vez menos definido, mientras que la magnitud de la corriente asociada al pico pc5'' se incrementa. Los pocos cambios observados en los picos catódicos, muestran la reducción de una especie similar a la djurlita, por lo que se propone que en el pico pa6, ocurre la oxidación anódica de la djurlita a digenita ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$). La ecuación que describe la reacción de oxidación que ocurre en el pico pa6 es la siguiente [Arce y González, 2002; Koch y McIntry, 1976]:

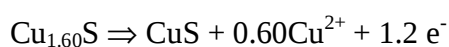


La figura 3.8 c, muestra la formación completa de todos los pa5, pa6 y pa7, cuando la dirección del barrido es invertida en $E_{\lambda+} = 0.695 \text{ V}$. Continuando con el barrido hacia potenciales negativos, se observa la formación del pico catódico pc6. Una vez formado este pico, la dirección del barrido se invierte nuevamente, dando lugar a la formación de los picos anódicos (pa5, pa6 y pa7). La presencia de los picos anódicos, indica que en el pico pc6 ocurre un proceso de reducción en el que es formada la calcocita, Cu_2S . De acuerdo a varios autores [Arce y González., 2002; Holliday and Richmond., 1990], el proceso que ocurre en el pico catódico pc6 es la reducción de covelita, CuS a calcocita, Cu_2S . La ecuación que describe la reducción de la covelita, CuS , es la siguiente:



3.7

Lo anterior, lleva a plantear que durante el barrido directo, la digenita, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ se oxida para formar a la covelita, CuS . Este planteamiento, es consistente con el mecanismo sugerido por varios autores [Warren et al., 1985; Arce and González, 2002; Koch and McIntry, 1976] Por lo que entonces es posible plantear que en pa7, ocurre la oxidación de digenita a covelita, como lo muestra la ecuación siguiente [Arce and González, 2002; Koch and McIntry, 1976]:



3.8

Debido al estudio sistemático utilizado en este trabajo, en el que fueron cambiadas las propiedades superficiales de la calcopirita para la formación de diferentes productos de reducción; así como, el estudio del comportamiento voltamperométrico que presentó cada especie al iniciar el barrido tanto en dirección negativa como en la positiva, fue posible llevar a cabo un estudio detallado de los procesos que ocurren en una pequeña región de potencial de $0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.285 \text{ V}$; logrando distinguir estados transitorios que anteceden a la formación de la bornita; así como también, identificar la zona de potencial en donde coexiste tanto la bornita como la calcocita en $-0.085 \geq E_{\text{cat}} > -0.285 \text{ V}$. Este fenómeno es ocasionado por la descomposición lenta de la bornita, resultando ser el paso que limita la cantidad de calcocita producida. Por esta razón, se sugiere que el valor de potencial en donde ocurre la conversión completa de calcopirita a calcocita es: $E_{\text{cat}} \leq -0.385 \text{ V vs. SHE}$.

Para confirmar la presencia de los productos de reducción propuestos en este trabajo, se llevó a cabo un estudio de caracterización superficial por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La información por esta técnica, se obtiene al hacer incidir fotoelectrones en la superficie del electrodo en ultra alto vacío (UVH) del orden de 10^{-10} torr. Generalmente, este tipo de caracterización se lleva cabo directamente sobre el cristal del mineral modificado electroquímicamente. Desafortunadamente, el comportamiento electroquímico de los cristales, lleva implícito las propiedades semiconductoras del mineral y las características de la interface mineral-solución. De esta manera, es difícil llevar a cabo

una comparación de los resultados obtenidos con los CPE-CP. Por esta razón, los electrodos utilizados para el estudio en XPS, fueron electrodos denominados sólidos de calcopirita ES-CP. Diseñados sin la presencia de aceite de silicón (alcanzando un UVH $\leq 10^{-8}$ torr) y con un mínimo porcentaje de grafito, que permita la conducción eléctrica en el electrodo, para sólo dejar la contribución mineral/solución en el comportamiento electroquímico. Este porcentaje fue obtenido a través de un estudio de percolación (Ver apéndice 1.), en el que el tamaño de las partículas de grafito y del mineral, así como la relación en peso de éstos se varían para lograr la relación que permita la conducción eléctrica en los ES-CP.

Con el fin de mostrar la diferencia en la conductividad de los ES-CP y obtener datos confiables de las zonas de potencial donde ocurren los procesos de oxidación, mostrados con los CPE-CP; fue importante realizar estudios de identificación electroquímica en los electrodos, ES-CP, previos al análisis por XPS.

3.1.6. Estudio de identificación electroquímica, en los electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP, compuestos por un 80% de CuFeS_2 y un 20 % de grafito, en peso y distinto tamaño de partícula: grafito (0.075 mm) y CuFeS_2 (0.045 y 0.075 mm).

La figura 3.9, muestra, como ejemplo, el comportamiento voltamperométrico de dos electrodos ES-CP, conteniendo partículas de CuFeS_2 de diferente tamaño (0.045 y 0.075 mm), manteniendo fijo el tamaño del grafito en 0.075 mm y, composición en peso de CuFeS_2 y grafito en una relación 85:15 % y 80:20 %. El barrido fue iniciado en dirección negativa, a partir del potencial de circuito abierto $E_{\text{OCP}} = 0.375$ V vs. SHE. Es importante mencionar que este valor de OCP, presenta una diferencia de potencial, de tan sólo 0.04 V, frente a los CPE-CP. También es importante mencionar que las pruebas se realizaron sin agitar la solución y con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

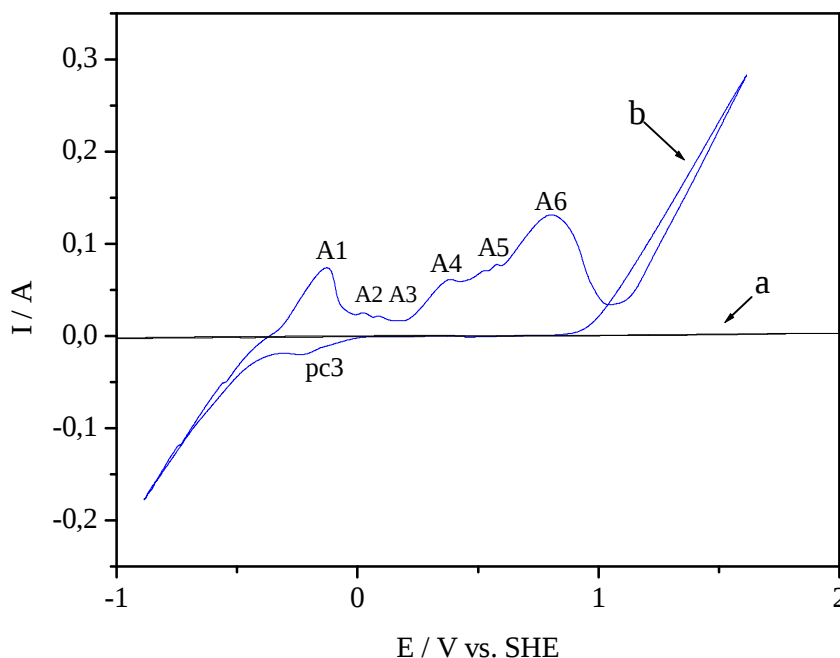


Figura 3.9. Ejemplos del comportamiento voltamperométrico entre dos electrodos, ES-CP, compuestos con diferente porcentaje en peso y tamaño de partícula de CuFeS_2 y grafito: (a) ES-CP, compuesto con 85% CuFeS_2 (0.045mm) y 15 % de grafito (0.075 mm); (b) ES-CP, compuesto con 80% CuFeS_2 (0.075 mm) y 20% de grafito (0.075 mm).

El ES-CP, compuesto en una relación 85:15% de CuFeS_2 – grafito (figura 3.9 a); muestra resistividad en toda la ventana de potencial de $-0.885 \leq E \leq 1.615$ V, resultado de una baja conductividad. La insuficiente cantidad de grafito (conductor eléctrico) en el electrodo; así como la diferencia entre los tamaños de grano de ambos componentes (0.045mm en CuFeS_2 y 0.075mm en grafito), impiden que se origine la coalescencia entre las partículas, para la formación de una trayectoria infinita, que logre el transportar de carga. Por lo tanto, se muestra que este electrodo aún se encuentra por de bajo del umbral de percolación. Mientras que el ES-CP, compuesto en la relación 80:20% de CuFeS_2 – grafito (figura 3.9 b), con un tamaño de grano de 0.075 mm para ambos componentes, presenta el voltamperograma típico de la CuFeS_2 cuando el barrido es iniciado en dirección negativa,

indicando que se ha rebasado el umbral de percolación, de la conductividad eléctrica. Los resultados anteriores muestran que el electrodo ideal para trabajar es el ES-CP de composición 80:20% en peso de CuFeS_2 -grafito, y tamaño de partícula para ambos componentes de 0.075 mm. Es importante mencionar que cuando se prepararan los ES-CP con la composición 80:20% en peso, pero con diferente tamaño de partícula (0.045mm en CuFeS_2 y 0.075mm en grafito), tampoco se logra el umbral de percolación.

Para asegurar la presencia de las especies químicas generadas, en los mismos valores de potencial ($0.115 \leq E_{\text{anod}} \leq -0.385 \text{ V}$) aplicados en los CPE-CP, se llevó a cabo la formación de los diferentes estados superficiales, sobre los ES-CP, a través de pulsos potencioestáticos, para después ser caracterizado a través del estudio del comportamiento voltamperométrico, de la misma manera en como se realizó en la sección 3.1.4.

3.1.6.1. Formación y caracterización electroquímica de los diferentes estados superficiales de oxidación de los electrodos, ES-CP (80:20 calcopirita-grafito en peso y tamaño de partícula de 0.045 mm.

La figura 3.10, muestra el comportamiento voltamperométrico de las superficies modificadas, en los valores de potencial catódico, E_{cat} : -0.085, - 0.185, -0.285, -0.335, -0.385 V, iniciando el barrido en dirección positiva. Los voltapermogramas mostrados en la Figura 3.10, son similares a los obtenidos en CPE-CP (Figura 3.7); sin embargo, muestran la presencia de una caída óhmica. La forma de los picos anódicos y catódicos observados en los electrodos ES-CP, son similares a los informados en la literatura para los electrodos que usan cristales de calcopirita (Warren y col., 1985).

La superficie que ha sido modificada en $E_{\text{cat}} = -0.085 \text{ V}$ (figura 3.10a), no muestra la formación de un pico anódico; sin embargo, el voltamperograma de la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.185 \text{ V}$ (figura 3.10b), muestra la formación de un primer pico anódico asociado a la oxidación de la bornita. En $E_{\text{cat}} = -0.285 \text{ V}$, se observa el pico anódico **pa6** (figura 3.10c), asociado a la oxidación de djurlita, $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ a digenita, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ (ecuación 3.6); mientras que en $E_{\text{cat}} = -0.335 \text{ V}$ (figura 3.10d), aparecen mejor definidos

los tres picos anódicos (**pa5**, **pa6** y **pa7**) característicos de la oxidación por etapas de la Cu_2S . Resulta sorprendente notar que la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V}$, muestra un incremento considerable en la anchura y en la magnitud de la corriente del pico anódico **pa7**. Como ya se ha mencionado este pico corresponde a la oxidación de digenita, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ a covelita, CuS (ecuación 3.8). El crecimiento súbito de este pico señala que se ha generado una mayor cantidad de CuS proveniente de la oxidación por etapas de la Cu_2S . Esto confirma, que al aplicar un potencial, $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V}$, se genera de manera más cuantitativa Cu_2S .

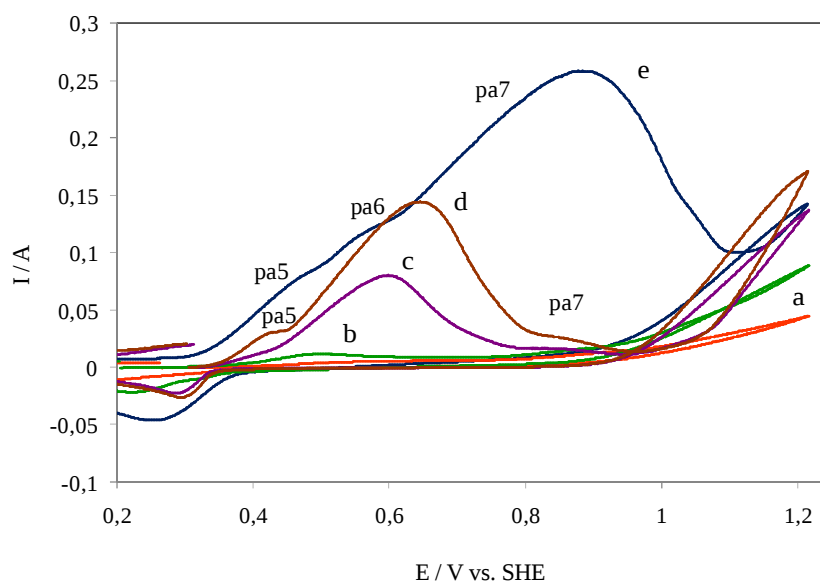


Figura 3.10. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El ES-CP fue modificado, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales catódicos, E_{anod} : (a) -0.085 V , (b) -0.185 V , (c) -0.285 V , (d) -0.335 V , (e) -0.385 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva

La figura 3.11 muestra el comportamiento voltamperométrico típico de la calcocita, Cu_2S , demostrando que es generada potencioestáticamente, en los ES-CP, en $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V}$. Pues

al iniciar el barrido en dirección positiva (figura 3.11 a), se observa la presencia de los tres picos anódicos (pa5, pa6, pa7) característicos de la oxidación por etapas de la calcocita, notando que el pico anódico pa7 predomina en su anchura y en la magnitud de su corriente pico, indicando una mayor transformación de digenita, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$ a covelita CuS . Al invertirse la dirección del barrido hacia zonas negativas se observa la aparición del pico pc6 característico de la reducción de la covelita (CuS) a calcocita (Cu_2S). Al caracterizar la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V}$, iniciando el barrido en dirección negativa (figura 3.11 b), no se observa la formación de picos catódicos, que señalen que la calcocita se ha reducido, por lo tanto este comportamiento indica que la calcocita se reduce en valores de potencial más negativos. Esto se confirma al invertir el barrido hacia zonas positivas, en el que aparecen los picos pa5, pa6 y pa7, de formas y magnitudes en la corriente de sus picos similares al voltamperograma que fue iniciado en sentido positivo (3.11 a), señalando que la calcocita no sufrió ninguna alteración cuando se inició el barrido en dirección negativa.

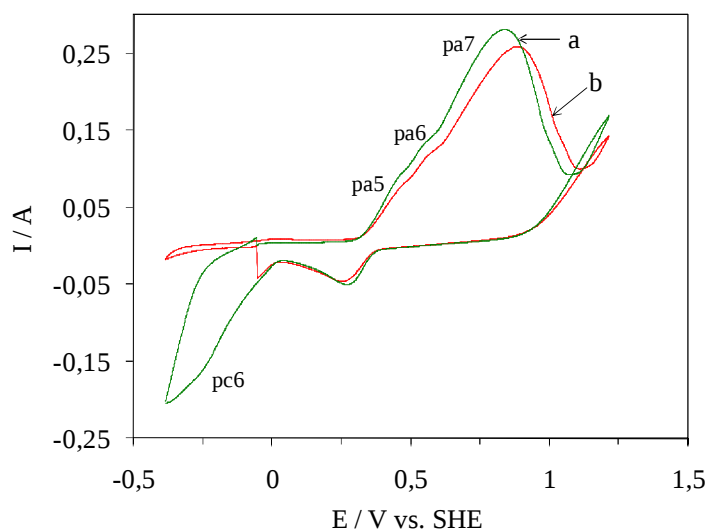


Figura 3.11. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El ES-CP fue reducido durante 300 s; a través del pulso de potenciales catódico, $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V}$. El barrido se inicio en a) dirección positiva, y b) en dirección negativa.

Los comportamientos voltamperométricos mostrados anteriormente, prueban que en los ES-CP, ocurren las mismas reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en los CPE-CP, con una diferencia de potencial de 0.1 V, diferencia asociada a la presencia de la caída óhmica en los ES-CP. Por lo tanto, se procedió a llevar a cabo el análisis químico de las especies formadas potencioestáticamente en las superficies de los ES-CP, por la técnica de XPS.

3.1.7. Caracterización por XPS, de las especies químicas formadas en la superficie de los ES-CP (80: 20 % peso), al haber aplicado valores de potencial catódicos, E_{cat} que se encuentran en la región $-0.385\text{ V} \leq E_{cat} \leq 0.115$ vs. SHE.

Con el fin de obtener mayor información de la naturaleza química de las especies presentes en cada una de las superficies modificadas en los ES-CP, se llevó a cabo un método de análisis, que a continuación se describe.

3.1.7.1 Método de análisis que se siguió para identificar por XPS, a las especies químicas presentes en las superficies modificadas de los ES-CP.

Para minimizar la oxidación superficial del ES-CP, por contacto con el aire, se procuró, que el análisis superficial ocurriera de manera quasi-in-situ. Para lograr esto, fue importante llevar a cabo, dentro de una cámara seca y en ambiente de nitrógeno, las siguientes operaciones: el pulido mecánico del ES-CP; el tratamiento electroquímico de la superficie del ES-CP, y el traslado del electrodo ya modificado, hacia el equipo del XPS.. Los equipos utilizados para este estudio; así como, las condiciones de análisis empleadas, se encuentran descritos en la sección experimental 2.7.2 hasta la 2.7.4.

Con el fin de obtener los espectros patrones de XPS, de los átomos más significativos de la calcopirita, fue necesario fracturar un pedazo de cristal de este sulfuro mineral, dentro de una cámara con atmósfera de Argón. Así también se consideró importante analizar la

superficie pulida y sumergida en solución (1.7 M H_2SO_4 , durante 5 minutos), de un electrodo, ES-CP, que no se ha sido sometido a un tratamiento electroquímico.

La figura 3.12, muestra el espectro panorámico de la superficie del cristal fracturado de CuFeS_2 , en el que se observan picos prominentes que corresponden a fotoelectrones de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ de los átomos de Cu, Fe y S. En la región de baja energía de enlace, se encuentran picos fotoelectrónicos de los niveles Fe 2s, Fe 3p y S 2s; así como los picos Auger, de Cu LMM y Fe LMM.

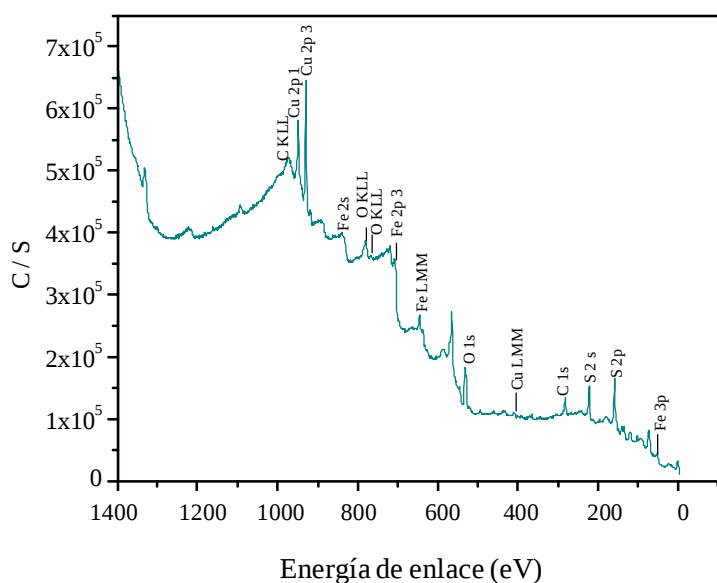


Figura 3.12 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del cristal fracturado de CuFeS_2 .

También se observan picos fotoelectrónicos de O 1s y C 1s, indicando contaminación de la muestra, proveniente de los gases residuales, en el sistema de vacío del XPS. Pues para

realizar un análisis superficial, se requiere que la presión de la cámara llegue a la región de ultra alto vacío ($UVH \leq 10^{-8}$ torr).

En casos de contaminación superficial en muestras, se recurre a un análisis de profundidad mayor, donde son eliminadas las primeras capas superficiales, mediante el bombardeo de iones argón. Este proceso es mejor conocido, como *sputtering*. Sin embargo, para cierto tipo de muestras, como la calcopirita, el proceso de *sputtering* resulta perjudicial, debido a que los átomos de cobre que componen la red cristalina de este sulfuro mineral, son reducidos durante este procedimiento [Velásquez y col., 2005]. Por esta razón, en este estudio, no fue posible aplicar el proceso de limpieza en la $CuFeS_2$; así que los datos obtenidos de los picos fotoelectrónicos de O 1s y C 1s, fueron incluidos en los análisis de todas la muestras.

Es importante mencionar que aún cuando el cristal fracturado de $CuFeS_2$, presentó una buena conductividad térmica (permite una rápida disipación del calor), la superficie del electrodo se comportó como un aislante. Es decir, durante el bombardeo de los fotones, la superficie del electrodo se cargó de manera tan intensa, que las energías de enlace (BE) de los picos fotoelectrónicos de todos los átomos, fueron desplazadas 3 o 4 décimas de su valor real. Para este tipo de casos, es común corregir el desplazamiento de los picos, estableciendo una energía de referencia. En este estudio, fue importante corregir el desplazamiento de los picos fotoelectrónicos provenientes de todas las muestras, con respecto al BE del pico fotoelectrónico C 1s, por ser el pico que presentó un desplazamiento poco significativo.

A partir de los espectros panorámicos de las superficie fracturada y de la superficie del electrodo pulido, se obtuvieron los valores de energía de enlace de los picos fotoelectrónicos principales: Cu $2p_{3/2}$; Fe $2p_{3/2}$; S $2p_{3/2}$; C 1s y O 1s (ver tabla 3.2). De este estudio, resulta importante señalar que los BE, de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ y S $2p_{3/2}$, provenientes del cristal fracturado, resultaron ser similares a los que se encuentran informados en la literatura (ver tabla 3.2). Por lo que estos datos ayudaron a

identificar el desplazamiento de BE de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$ y O $1s$, provenientes del electrodo pulido.

Tabla 3.2. Energías de enlace para las superficies: cristal fracturado, electrodo pulido.

	Cu $2p_{3/2}$	Fe $2p_{3/2}$	S $2p_{3/2}$	C $1s$	O $1s$
	E ± 0.1 eV	E ± 0.1 eV	E ± 0.1 eV	E ± 0.1 eV	E ± 0.1 eV
Literatura	932.0 ^{a, b, c}	708.3 ^{a, b, c}	161.5 ^{a, b, c}	-	-
Fracturada	932.1	708.3	161.4	284.7	531.8
Electrodo	932.2	708.3	161.4	284.8	532.3

^{a)} Nakai, y col, 1978; ^{b)} Brion, 1980; ^{c)} Hackl y col., 1995^a.

La diferencia entre los BE del cristal fracturado y el electrodo pulido y sumergido en solución, pueden deberse a que el electrodo tiene como componente, al grafito; sin embargo, el desplazamiento del BE que presenta el pico fotoelectrónico, C1s, entre la superficie fracturada y la del electrodo, es poco significativo (ver tabal 3.2). Por lo tanto, es más factible plantear que durante el pulido mecánico, se producen fenómenos de descarga diferencial, que provocan el desplazamiento de los picos fotoelectrónicos [Velásquez y col. 1998]. También es posible considerar, que cuando la superficie del electrodo, es sumergida en la solución ácida, ocurren de manera espontánea una serie de reacciones químicas, que dan lugar a la formación de especies con diferentes estados de oxidación.

La comparación de los BE de los átomos asociados a la CuFeS₂ entre el mineral fracturado y el electrodo, indican una inevitable alteración de las superficies, previo al tratamiento electroquímico; por lo tanto, en este trabajo, se considera la formación de una capa superficial inicial, en todas las muestras analizadas.

A pesar de que los espectros panorámicos proporcionan información sobre la naturaleza química de la muestra, siempre se requiere de la obtención de datos con mayor precisión. Los espectros multi-región, donde los intervalos de energía son más restringidos, permiten

una mejor resolución de la energía. Por lo que la siguiente sección muestra el análisis de los espectros multi-región de los picos fotoelectrónicos principales: Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$, O $1s$, de las superficies modificadas.

3.1.7.2 Estudio de los espectros multi-región de los átomos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O $1s$

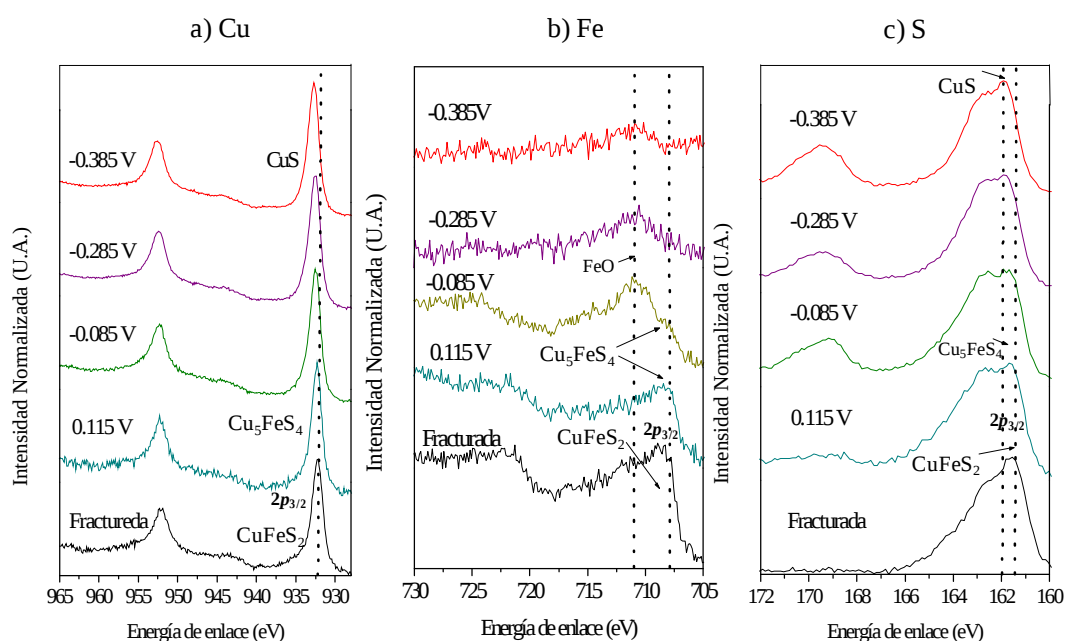


Figura 3.13 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a las superficies del cristal fracturado, y las superficies modificadas en $E_{cat} = 0.115, -0.085, -0.285, -0.385$ V vs. SHE, indicados en la figura.

La figura 3.13 muestra los espectros fotoelectrónicos de rayos- X para las superficies modificadas en $0.115 \leq E_{cat} \leq -0.385$ V vs SHE. Para comparar los cambios que ocurren en cada superficie modificada, se muestran como referencia, los espectros de las superficies del cristal fracturado y la superficie del electrodo pulido. Los cambios que presentan los espectros fotoelectrónicos de cada superficie modificada son más notables en los valores de

energías de enlace para los picos principales de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$, C1s y O1s que se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O 1s, obtenidos de los espectros de las superficies de ES-CP modificadas con diferentes pulsos de potencial.

	Cu $2p_{3/2}$	Fe $2p_{3/2}$	S $2p_{3/2}$	C1s	O1s
E _{cat}	E (eV) ± 0.1	E (eV) ± 0.1	E (eV) ± 0.1	E (eV) ± 0.1	E (eV) ± 0.1
Fracturado	932.1 CuFeS₂	708.3 CuFeS₂	161.4 CuFeS₂	284.7	531.8
Electrodo	932.2	708.3	161.4	284.8	532.3
0.115 V	932.2	708.4	161.7	284.8	533.1
-0.085 V	932.4 Cu₅FeS₄	709.5 Cu₅FeS₄	161.6 Cu₅FeS₄	284.8	532.3
-0.285 V	932.5 Cu₂S	710.4 FeS	161.8 Cu₂S	284.8	532.5
-0.385 V	932.6 Cu₂S	710.0 FeS	161.8 Cu₂S	284.8	532.7

La región de cobre (figura 3.13a) muestra desplazamientos ligeros del pico principal Cu $2p_{3/2}$ hacia valores de energía de enlace mayor, señalando especies químicas de cobre diferentes a la calcopirita. La ausencia de satélites shake-up, indican la formación de especies químicas con el mismo estado de oxidación del cobre, Cu(I), este estado de oxidación se encuentra en la estructura electrónica de la calcopirita, $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{3+} (\text{S}^{2-})_2$, por lo que para conocer la naturaleza química de estas especies, se requirió calcular el parámetro Auger, α^* .

En un espectro de XPS, los picos Auger excitados con rayos-X, son tan prominentes como los picos fotoelectrónicos. Para muchos elementos, los desplazamientos químicos de los

picos Auger son generalmente mayores que los picos fotoelectrónicos. Los desplazamientos pueden combinarse en una cantidad útil denominada parámetro Auger, α^* . Este dato resulta ser una herramienta poderosa para la identificación de componentes químicos. Su definición fue dada por Wagner [1983] como:

$$\alpha^* = E_K(jkl) + BE(i) \quad 3.9$$

Donde $E_K(jkl)$ es la energía cinética de la transición Auger jkl, y $BE(i)$ la energía de enlace de un electrón en el nivel i. Las energías de los picos Auger y fotoelectrónico deben medirse al mismo tiempo. El parámetro Auger, α^* es independiente de la energía fotónica y tiene la ventaja de ser independiente de cualquier carga superficial; por lo tanto, puede ser medido para cualquier tipo de materiales. En la literatura se encuentran varias tabulaciones de α^* que se basan en compuestos estándares, como los que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.4. Valores encontrados en la literatura del parámetro Auger, α^ y la energía cinética del electrón Auger, (E_K) $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$, para compuestos de cobre. Así también, se presentan los valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O $1s$, para diferentes compuestos químicos.*

	a (eV) ± 0.1	Cu _{LMM} (eV) ± 0.1	Cu $2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	Fe $2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	S $2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	O $1s$ (eV) ± 0.1
CuFeS ₂	1850.0 ^a	917.9 ^a	932.1 ^{a, h, i}	708.3 ^{a, h, i}	161.4 ^{a, h, i}	
Cu ₅ FeS ₄			932.2 ^{l, m, n}			
CuS	1850.3 ^a	917.7 ^a	932.4 ^{a, c}		161.5 ^{a, c}	
Cu ₂ S	1849.9 ^a	917.2 ^a	932.6 ^{a, d}		161.8 ^{a, d}	
Cu ₂ O	1848.8 ^{e, f}	915.7 ^{e, f}	932.7 ^{e, f}			530.7 ^{e, f}
FeS				710.3 ^g	161.7 ^g	
FeO				710.7 ^{j, k}		530.1 ^{j, k}

^{a)}Brion, 1980, ^{b)}Perry y Taylor, 1986; ^{c)}Yin y col., 1994; ^{d)}Buckle y col., 2003, ^{e)}Lee y col., 2003, ^{f)}Goh y col. 2006, ^{g)}Carver y col., 1972, ^{h)}Hackl y col., 1995, ⁱ⁾Nakai y Nagashima, 1978. ^{j)}Gautier y col., 1998 ^{k)}Allen y col., 1974, ^{l)}Buckley y col., 1984; ^{m)}Vaughan y col., 1995; ⁿ⁾Mikhlin y col., 2005

Los picos los picos Auger, $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ provenientes de cada superficie (figura 3.14), muestran desplazamientos de la energía de enlace desde valores de 917.9 ± 0.1 eV que corresponde a la muestra fracturada de calcopirita hasta 917.5 ± 0.1 eV de la superficie modificada en -0.385 eV que corresponde a la calcocita (Cu_2S). A partir de la energía cinética (E_k) , obtenida de los picos Auger, $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, provenientes de cada superficie (figura 3.14), fue posible obtener el valor del parámetro Auger, (α^*) logrando distinguir los cambios de este valor en cada una de las superficies modificadas (ver Tabla 3.4).

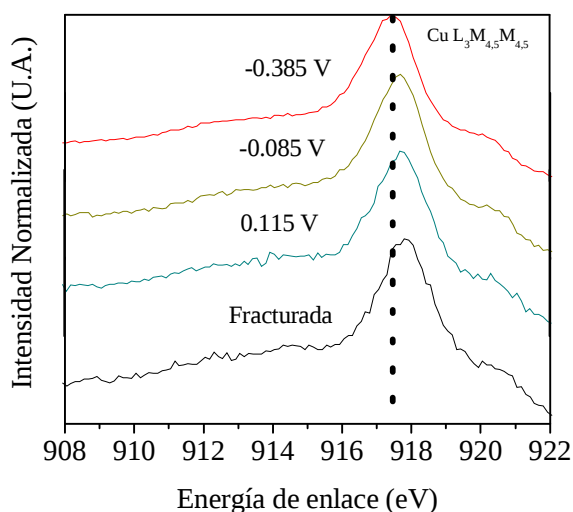


Figura 3.14 Ejemplos de los picos Auger, $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, de cinco superficies: cristal fracturado, y superficies previamente modificadas en $E_{cat} = 0.115$, -0.085 y -0.385 V.

La tabla 3.5 muestra que los valores del parámetro Auger, α^* , la energía cinética (E_k) del pico CuLMM y el BE del pico fotoelectrónico, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ obtenidos del cristal fracturado, coinciden con los informados en la literatura para la CuFeS_2 (ver tabla 3.4).

Tabla 3.5 Valores del parámetro Auger, α^ , energía cinética del pico $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ y pico fotoelectrónico $\text{Cu } 2p_{3/2}$, obtenidos de la caracterización por XPS de las superficies de ES-CP, modificadas con diferentes potenciales.*

E / V	α^* ± 0.1	$\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ ± 0.1	$\text{Cu}2p_{3/2}$ ± 0.1
Fracturada	1850.0 CuFeS₂	917.9 CuFeS₂	932.1 CuFeS₂
electrodo	1850.1	917.9	932.2
0.115 V	1850.1	917.8	932.2
-0.085 V	1850.1	917.8	932.4 Cu₅FeS₄
-0.285 V	1850.1	917.7	932.5 Cu₂S
-0.385 V	1850.1	917.5 Cu₂S	932.6 Cu₂S

La tabla 3.4 proporciona los valores del pico Auger ($\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$) y el parámetro Auger, α^* ; para casi todas las especies, excepto para la bornita (Cu_5FeS_4); sin embargo, es posible afirmar que este sulfuro de cobre se encuentra presente, tanto en la superficie del electrodo; así como en las superficies modificadas en $E_{\text{cat}} = 0.115$ y -0.085 V, debido a que los valores del pico Auger ($\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$), así como el parámetro, α^* , no corresponden a ninguna de las otras especies de cobre que señala la tabla 3.5; otro dato importante que ratifica la presencia de la bornita, es el valor de energía de enlace (BE) que presenta en su pico fotoelectrónico principal $\text{Cu } 2p_{3/2}$, (932.4 ± 0.1 eV) [Buckley y col., 1984; Vaughan y col., 1995; Mikhlin y col., 2005; Goh y col., 2006]. Aún cuando el BE de este pico, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ también está referido a la covelita (CuS), esta especie, presenta valores de energía de enlace del pico $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, en 917.7 eV y un valor de α^* de 1850.3 ± 0.1 eV, que no corresponden a los datos de la tabla 3.5. De esta manera, se prueba la importancia de calcular el parámetro Auger, α^* , pues en ocasiones los valores de energía de enlace de los picos principales suelen ser poco precisos para la asignación de alguna especie. De la misma manera se afirma que la calcocita (Cu_2S) se encuentra presente en las superficies que han sido modificadas en $E_{\text{cat}} = -0.285$ y -0.385 V, los valores del pico Auger ($917.5 \pm$

0.1 eV), el parámetro, α^* (1850.1 ± 0.1 eV) y el valor del pico Cu $2p_{3/2}$ (932.6 ± 0.1 eV), de la tabla 3.5, corresponden a esta especie [Brion, 1980; Goh y col., 2006].

Otra manera de ratificar la presencia de la bornita y la calcocita, en las superficies antes mencionadas, es a través del análisis de la región del átomo de azufre, en el que se deben obtener valores de BE de especies de azufre correspondientes a cada sulfuro mineral. Más adelante se muestra este análisis.

La región de hierro (figura 3.13b) muestra el ensanchamiento del pico principal Fe $2p_{3/2}$, a partir de la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.085$ V. Este ensanchamiento señala la presencia de diferentes especies de hierro, para conocer la naturaleza química de dichas especies, es importante deconvolucionar el pico principal de hierro, Fe $2p_{3/2}$, para cada espectro correspondiente de las superficies modificadas.

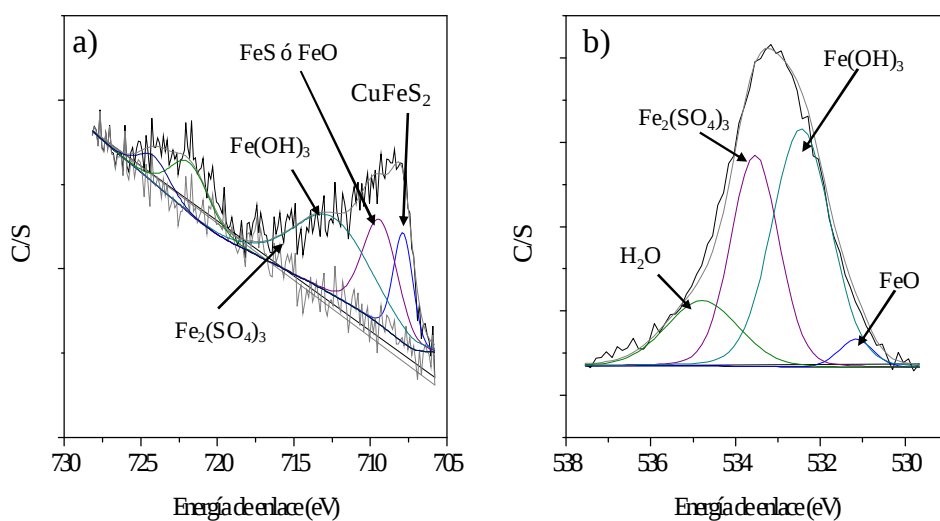


Figura 3.15. Ejemplos de la deconvolución de los picos fotoelectrónicos de: a) Fe 2p y b) O 1s de la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = 0.115$ V.

La figura 3.15a muestra como ejemplo la deconvolución del pico Fe $2p_{3/2}$, para la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = 0.115$ V. Este mismo análisis se realizó para todas las superficies que fueron modificadas en $0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.315$ V. El estudio mostró la presencia de un pico fotoelectrónico en valores de $BE = 708.0 \pm 0.1$ eV correspondiente a la calcopirita, así también se observan pico con valores de $BE = 710.0 \pm 0.1$ eV, que puede corresponder a FeS (710.4 ± 0.1 eV) [Carver y col., 1972], también se aprecia un pico ancho en valores de $BE = 712.0 \pm 0.1$ eV que corresponde al $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [Jones y col., 1992]. Para probar la existencia de los diferentes óxidos de hierro, también se llevó a cabo el estudio de deconvolución del pico fotoelectrónico principal de oxígeno, O 1s. En este análisis se observa un pico que aparece en valores de $BE = 530.8 \pm 0.1$ eV, correspondiente a FeO o al Cu_2O [Gautier y col., 1998, Allen y col., 1974, Lee y col., 2003, Goh y col., 2006], mientras que el pico fotoelectrónico que aparece en $BE = 531.2 \pm 0.1$ eV corresponde al $\text{Fe}(\text{OH})_3$, también se observa un pico en $BE = 712.4 \pm 0.1$ eV que corresponde al $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Resulta curioso notar que la región de azufre de la figura 3.13, muestra el pico fotoelectrónico característico del SO_4^{2-} , la intensidad y anchura de este pico se incrementa conforme el potencial catódico que se aplica a cada superficie es más negativo. Esto señala que en la superficie del electrodo, existe mayor cantidad de hierro que interacciona con el medio electrolítico, formando al sulfato de hierro. Finalmente se observa un pico fotoelectrónico de O 1s en $BE = 533.3 \pm 0.1$ eV, que corresponde al oxígeno del agua adsorbida [Brion, 1980. Jones y col., 1992, Gautier y col., 1998]

Retomando el análisis de la región atómica de hierro de la figura 3.13, se observa una disminución en la intensidad del pico principal de Fe, en las superficies modificadas en $-0.085 > E_{\text{cat}} > -0.285$ V, señalando la presencia de especies químicas con bajo contenido en hierro, como la bornita Cu_5FeS_4 (708.6 ± 0.1 eV). Es importante señalar que este tipo de espectros aparecen, en la misma zona de potencial en donde se presentan las curvas voltamperométricas que caracterizan a este mineral (figuras 3.5 b iv y 3.6 a ii). Por otro lado, el espectro que caracteriza a la superficie modificada en $E_{\text{cat}} = -0.385$ V, muestra casi la ausencia de hierro (Figura 3.13b). Este comportamiento comparado con el valor de la energía de enlace del pico Cu $2p_{3/2}$ que se presenta en la tabla 4.3, señalan la presencia de la

calcocita (Cu_2S). Por lo tanto esto indica que las figuras 3.7d y 3.11 representan el comportamiento voltamperométrico que caracteriza a la calcocita.

La región de azufre (figura 13.3c), muestra el ensanchamiento del doblete S 2p, señalando la formación de diferentes estados de oxidación del azufre. Por lo que para determinar cada estado de oxidación, el doblete fue deconvolucionado, y cada especie fue asignada bajo el modelo propuesto por Smart y col. [1999], pero corregido conceptualmente por Klauber y col.[2001] .

La asignación de los diferentes estados de oxidación del azufre, no fue fácil, ya que en la literatura se encuentran serias controversias al respecto. Sin embargo, existe el modelo de Smart y col. [1999], que ha sido corregido conceptualmente por Klauber y col. [2001]; justificando de manera razonable la existencia de cada estado. Smart planteó que, el disulfuro, S_2^{2-} es el estado que inicia la formación de polisulfuros; por lo que asignó, como forma general de un polisulfuro, al S_n^{2-} donde $n > 2$. Sin embargo, bajo este mismo contexto, Klauber, no considera al disulfuro, S_2^{2-} como un polisulfuro. Pues aún cuando el enlace S-S, implica la clasificación de un oligómero corto, ambos átomos de azufre son equivalentes. Mientras que para un polisulfuro, $n > 2$, la cadena oligomérica contiene átomos de azufre diferentes. Donde la distribución de la carga se encuentra repartida entre los átomos finales y los átomos centrales de la cadena. Por lo tanto, Klauber, propuso como un mejor representante de los polisulfuros, al $\text{S}[\delta-]$, estado que antecede la formación de un azufre de cadena oligomérica neutral S_8^0 , $\text{S}[0]$ y no tanto a la formación de un azufre elemental, S^0 . Por lo que también propone que este azufre neutral, se oxida hacia estados de oxidación superior, como $\text{S}[\delta+]$; $\text{S}[4+]$ hasta $\text{S}[6+]$.

El modelo corregido, plantea que entre los estados extremos de oxidación del azufre se encuentra el sulfuro S^{2-} y el sulfato S^{6+} , y entre éstos dos, existen varios estados de oxidación intermediarios que poseen una dependencia lineal, de orden creciente. Por lo que el estado adyacente al sulfuro, S^{2-} de estado $\text{S}[2-]$, le precede el disulfuro, S_2^{2-} (de estado $\text{S}[1-]$); apareciendo en valores de BE más altos se encuentra el polisulfuro $\text{S}^{\delta-}$, el azufre

neutral S_8^0 , los polisulfuros con carga positiva $S^{\delta+}$, el trisulfato SO_3^{2-} (con estado de oxidación S[4+]), y el sulfato SO_4^{2-} (con estado de oxidación S[6+]).

La figura 3.16 muestran un ejemplo de la asignación de los estados de oxidación que se encuentran en doblete S 2*p*, proveniente de la muestra fracturada. De acuerdo al modelo Smart-Kluber, los estados de oxidación del azufre que se encuentran presentes en la muestra fracturada son: sulfuro, S^{2-} [S2-]; disulfuro, S_2^{2-} [S1-], y polisulfuro $S^{\delta-}$.

El estudio de deconvolución del doblete S 2*p*, se realizó para cada superficie modificada (Ver apéndice 3); en todas las superficies se observa la inevitable presencia de especies como azufre neutral S_8^0 y sulfatos SO_4^{2-} , formados por la manipulación del electrodo. Sin embargo, es importante notar la presencia predominante del sulfuro (S^{2-}), en todas las superficies modificadas, ya que demuestra, que esta especie pertenece a la estructura de los productos de reducción formados en este estudio. La tabla 4.3, muestra, para la superficie fracturada un valor de energía de enlace de 161.4 ± 0.1 eV, característico del sulfuro S^{2-} de la calcopirita [Hackl y col., 1995; Brion, 1980, Nakai y col., 1978]. Así también, la superficie modificada en $E_{cat} = 0.115$ V, presenta un valor de 161.7 ± 0.1 eV correspondiente al (S^{2-}) de la bornita, Cu_5FeS_4 [Buckley y col., 1984; Vaughan y col., 1995; Mikhlim y col., 2005; Goh y col., 2006], mientras que las superficies modificadas en $E_{cat} = -0.285$ y -0.385 V, muestran valores de energía de enlace de 161.8 ± 0.1 eV, característico de la calcocita, Cu_2S [Brion, 1980; Goh y col., 2006].

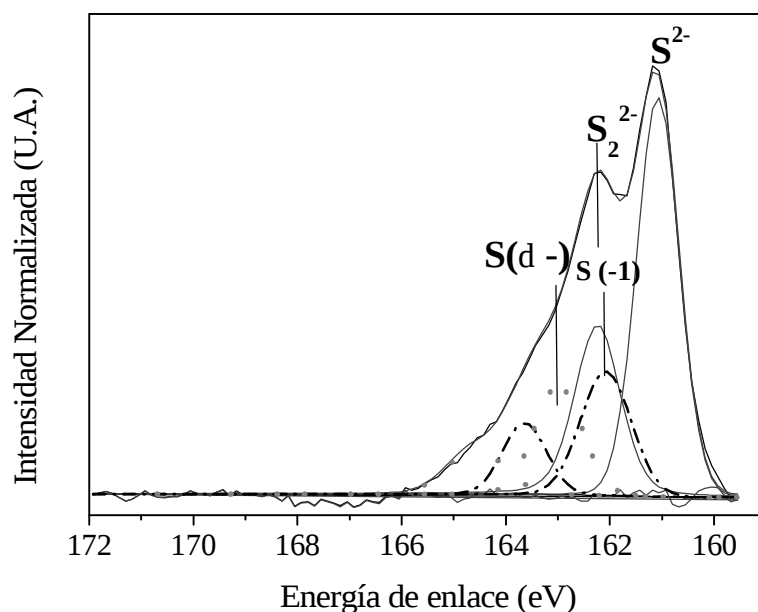


Figura 3.16. Región atómica de azufre, tomado de la superficie del cristal fracturado de calcopirita. La deconvolución del doblete S 2p, muestra tres estados de oxidación de azufre: S[2-] (S^{2-} , sulfuro), : S[1-] (S_2^{2-} , disulfuro) y S^{d-} (polisulfuros).

Es importante señalar que también los valores de porcentaje en concentración atómica muestran relaciones estequiométricas entre las especies de Cu, Fe y del sulfuro, S^{2-} , que coinciden con la bornita y la calcocita (Figura 13.17). La cantidad de hierro disminuye en cada superficie que ha sido modificada, conforme los valores de potencial son cada vez más negativos. Al mismo tiempo, la cantidad de cobre y del sulfuro (S^{2-}) se incrementan, pero predominando el cobre sobre el sulfuro (S^{2-}), con una relación 1.8:1. Esta relación podría indicar la presencia simultánea de calcocita, Cu_2S , y de otro de los sulfuros de cobre no estequiométricos como la djurlita ($Cu_{1.92}S$) y/o la digenita ($Cu_{1.60}S$). El comportamiento voltamperométrico obtenido para la superficie modificada con $E_{cat} = -0.385$ V (Figura 3.11), indica que se trata de la digenita, $Cu_{1.60}S$.

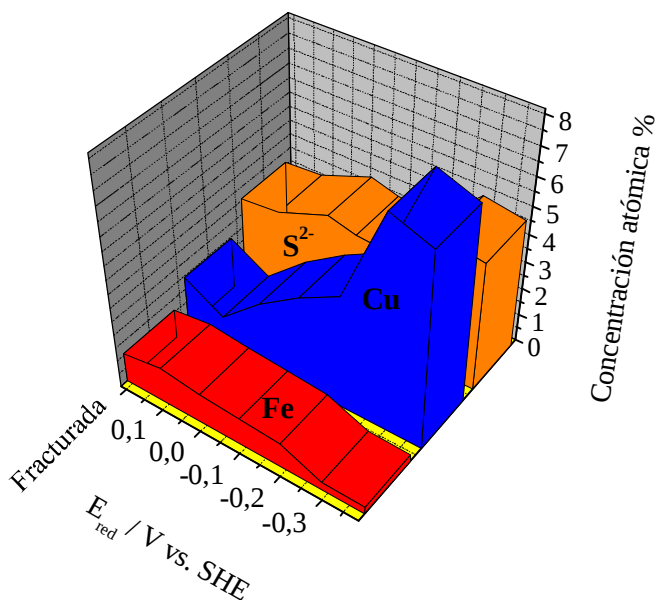


Figura 3.17. Composición atómica porcentual de los elementos de Cu, Fe y S^{2-} detectados por XPS, de las superficies de los ES-CP, modificados al aplicar los pulsos de potencial catódicos, $0.115 \geq E_{cat} \geq -0.385$ V vs. SHE.

3.2 Conclusiones.

La estrategia experimental utilizada en este trabajo permitió formar e identificar productos de reducción de la calcopirita; a través, de la forma particular que presentan sus curvas voltamperométricas, y los valores de energía de enlace que presentaron los picos fotoelectrónicos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$ y S $2p_{3/2}$; así como, de los valores porcentuales de concentración atómica. Llegándose a distinguir diferentes estados de oxidación en distintas zonas de potencial. Como la zona $0.115 \geq E_{cat} \geq -0.085$ V vs. SHE, donde se forma un intermediario cuya estructura cristalina se encuentra entre la calcopirita y la bornita, estructura identificada como talnakita (ecuación 3.1.1 en la tabla 3.1). La reducción de este producto es lenta, comenzando a transformarse a bornita hasta $E_{cat} < -0.085$ V. En la región de potencial de $-0.085 \geq E_{cat} > -0.185$ V, la bornita se descompone gradualmente

ocasionando una transformación incompleta a calcocita (ecuación 3.1), llegando a coexistir ambas especies en esta región. Por lo que en la región de potencial $-0.185 > E_{\text{cat}} \geq -0.285 \text{ V}$, se obtienen las condiciones energéticas necesarias para lograr una inmediata y cuantitativa transformación de bornita a calcocita. Asumiendo que ocurre la reacción de reducción directa de calcopirita a calcocita, como lo propone la ecuación 3.1.3 de la tabla 3.1. Por consiguiente, para garantizar dicha transformación, este trabajo sugiere, mantener un potencial $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V vs. SHE}$.

Capítulo 4

Estudio del proceso de oxidación electroquímico de la calcopirita y el fenómeno de pasivo.

Capítulo 4. Estudio del mecanismo de disolución electroquímica de la calcopirita y el fenómeno pasivo.

En este capítulo se muestra una estrategia experimental que describe el mecanismo de oxidación de la calcopirita; así como, el fenómeno pasivante, mediante la formación e identificación de especies generadas potencioestáticamente.

Se utilizó una muestra de calcopirita, con un 99.46% de pureza, empleando como electrolito soporte, 1.7 M H_2SO_4 , debido a que es el medio más estudiado y el que se utiliza para la electro-refinación del cobre. Además, el estudio se hace en ausencia de agentes oxidantes que modifiquen las respuestas electroquímicas. Los estudios se llevaron a cabo utilizando electrodos de pasta de carbono mezclados con calcopirita pura (CPE-CP) y electrodos sólidos utilizando un cristal de calcopirita (ES-CP). Mediante la aplicación de diferentes pulsos de potencial anódicos, aplicados a ambos electrodos, fue posible formar distintos productos de oxidación, que posteriormente fueron identificados por la técnica de Voltamperometría Cíclica (CV) y, de manera quasi-in situ, por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Así también, la cantidad de iones disueltos durante la disolución potencioestática fue determinada por la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés) utilizando como electrodo de trabajo, un electrodo de carbón vítreo de película fina de mercurio (MFE).

4.1. Resultados y Discusión.

4.1.1. Estudio Voltamperométrico de la oxidación de la calcopirita (CPE-CP) en 1.7M H_2SO_4 .

La figura 4.1, muestra el voltamperograma típico de la calcopirita, al iniciar el barrido en dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto (0.415 V vs. SHE). El estudio se llevó a cabo sin agitar la solución, con el fin de observar el proceso redox, tanto de las especies químicas solubles como de las insolubles. El intervalo de potencial considerado fue de $-0.585 \leq E \leq 1.615$ V vs. SHE; con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} (contrario a los CPE con aglomerante conductor, que usualmente son caracterizados a bajas velocidades).

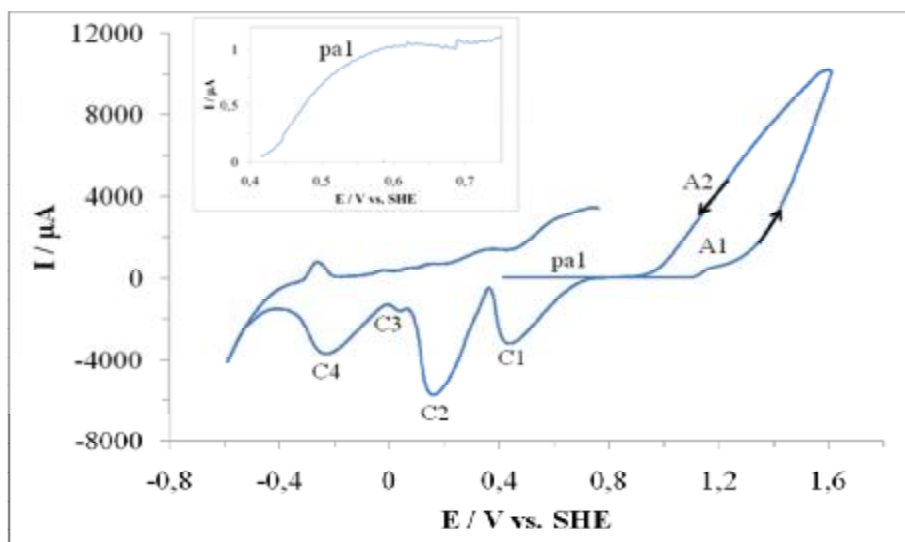


Figura 4.1. Voltamperograma típico del CPE-CP 80:20 en peso %, obtenido en una solución 1.7M H_2SO_4 ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado a partir del OCP (0.415 V vs.SHE) en dirección positiva.

El barrido en dirección positiva, muestra la formación de una meseta pa1 (recuadro de la figura 4.1) inapreciable por el orden de magnitud de la corriente asociada. Continuando con el barrido hacia zonas más positivas, aparece una meseta **A1** en $E_p \cong 1.165$ V vs. SHE, seguido de un incremento importante en la corriente; cuando el barrido, es invertido, aparece un proceso de activación **A2** en el intervalo de potencial de $0.915 \leq E \leq 1.615$ V, seguido de la formación de cuatro picos catódicos **C1**, **C2**, **C3** y **C4**, relacionados con la reducción de los productos formados durante el barrido directo. La presencia de los diferentes picos de reducción, señala que durante la disolución anódica de la calcopirita, se lleva a cabo, más de un proceso de oxidación que resulta ser independiente del proceso que ocurre en la meseta **A1**. Para comprobar la hipótesis planteada, se realizó un estudio variando el potencial de inversión positiva ($E_{\lambda+}$) en el intervalo de potencial de $0.615 \leq E_{\lambda+} \leq 1.315$ V, y manteniendo fijo el potencial de inversión negativo en -0.585 V vs. SHE.

4.1.2. Variación del potencial de inversión positiva $E_{\lambda+}$

Iniciando el barrido en dirección positiva, la figura 4.2, muestra los voltamperogramas típicos que presenta cada potencial de inversión, $E_{\lambda+}$. En ellos se observan incrementos en la magnitud de la corriente límite positiva y el fenómeno de activación que ocurre a partir de $E_{\lambda+} = 1.115$ V (figura 4.2 v). Cuando la dirección del barrido es invertida hacia el sentido negativo, se observa la aparición de diferentes picos catódicos (figura 4.3, ampliación de la figura 4.2) mostrando ser dependientes de los procesos de oxidación que ocurren en cada potencial de inversión, $E_{\lambda+}$.

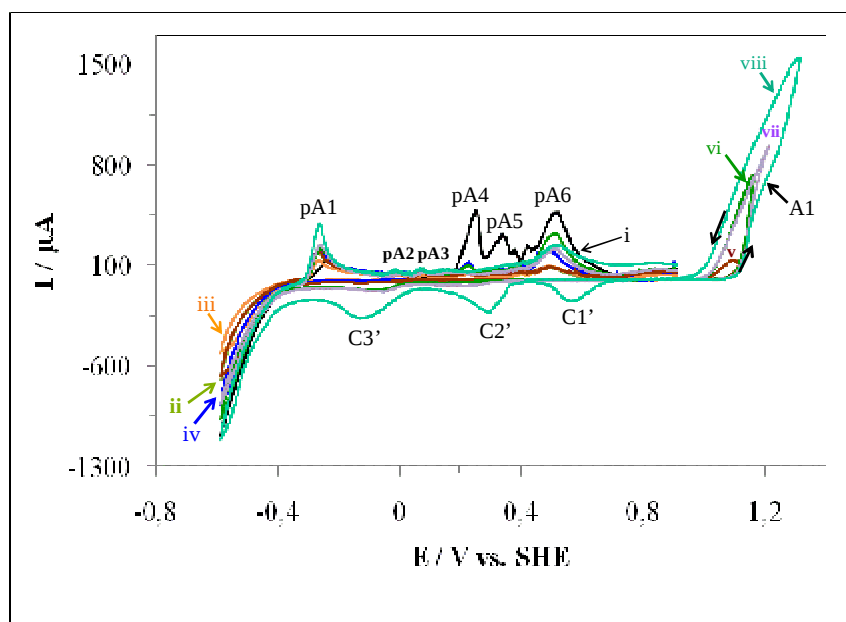


Figura 4.2 Voltamperogramas típicos, obtenidos para el CPE-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $u = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, invirtiendo la dirección del barrido a diferentes potenciales, $E_{\lambda+}$ i) 0.615 V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.065 V, v) 1.115 V, vi) 1.165 V, vii) 1.215 V, viii) 1.315V.

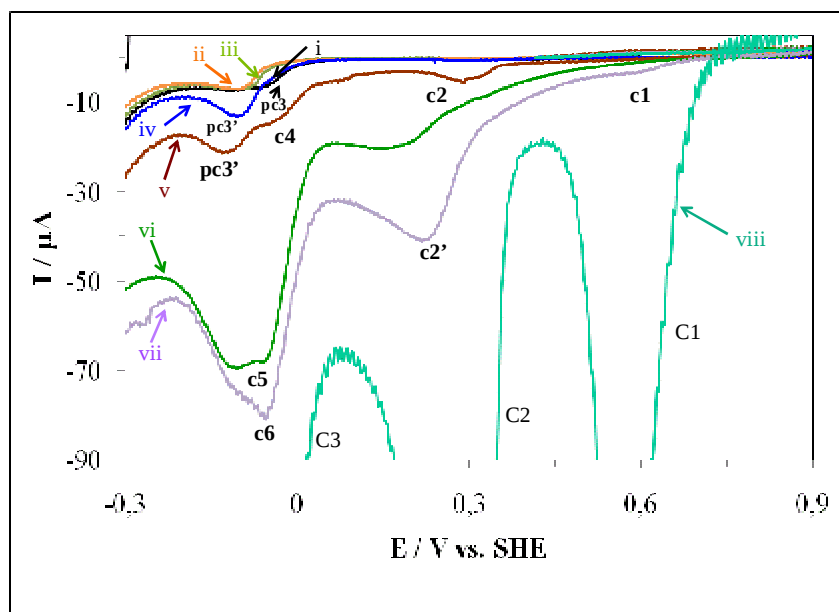


Figura 4.3 acercamiento de la figura 4.2, en la que sólo se muestran los procesos de reducción formados después de invertir el barrido de potencial positivo, $E_{\lambda+}$ en i) 0.615 V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.065 V, v) 1.115 V, vi) 1.165 V, vii) 1.215 V, viii) 1.315V.

Cuando la dirección del barrido es invertida en $E_{\lambda+} = 0.615$ V, aparece el pico de reducción **pc3** (figura 4.3 i), que como ya se ha discutido en el capítulo 3, en él ocurre la reducción de calcopirita para formar bornita (ecuación 3.1.2 de la Tabla 3.1); sin embargo, la nueva anchura del pico, es debida a que también ocurre la reducción de los productos formados durante el barrido directo. En $E_{\lambda+} = 0.915$, 1.015 y 1.065 V (figura 4.3 ii, iii, iv) se observa la formación del pico **pc3'**, en valores de potencial más negativos y una disminución en la magnitud de la corriente pico, en los voltamperogramas donde el potencial es invertido en $E_{\lambda+} = 0.915$ y 1.015 V (figura ii e iii). Este comportamiento indica que durante el barrido directo se ha formado una especie en la superficie del electrodo, que retarda el proceso de reducción que ocurre en **pc3'** (figuras ii-iv). Mientras que en $E_{\lambda+} = 1.115$ V (figura 4.3 v) aparecen dos picos, **c2** y **c4** en donde ocurre la reducción de nuevas especies formadas en el barrido directo. Para los potenciales de inversión, $E_{\lambda+} = 1.165$ y 1.215 V, valores de potencial que pertenecen a la zona donde aparece la meseta **A1** (figuras 4.1 y 4.2), se señala la presencia de otra especie química, que es reducida en los picos **c1**, **c2'** y **c6** (figuras 4.3 vi y vii). Cuando la dirección del barrido es invertida en $E_{\lambda+} = 1.315$ V, se observa la formación de tres picos catódicos, **C1'**, **C2'** y **C3'** (figura 4.3 viii) cuya magnitud en la corriente pico se incrementa considerablemente; este fenómeno puede indicar mayor cantidad de las especies formadas en los procesos de oxidación ocurridos hasta $E_{\lambda+} = 1.315$ V; así como la formación de otros productos.

Las especies formadas durante el barrido directo, en función de $E_{\lambda+}$, no sólo mantienen una relación directa con los picos catódicos antes mencionados; sino que también influyen en la velocidad con la que ocurren los procesos, en el potencial límite negativo ($E_{\lambda-} = -0.582$ V, figura 4.2) así pues, cuando el barrido es invertido nuevamente hacia zonas positivas, los procesos de oxidación que ocurren, en pA1, pA2, pA3, pA4, pA5 y pA6 también son afectados, resultando interesante observar, que a partir de $E_{\lambda+} = 1.115$ V, algunos de ellos desaparecen (figura 4.2 v - vii) mientras que otros permanecen, como pA6.

Los resultados obtenidos al variar el potencial de inversión, $E_{\lambda+}$ en el intervalo de $0.615 \leq E_{\lambda+} \leq 1.215$ V (figura 4.3) indican que el proceso de disolución de la calcopirita depende del valor del potencial anódico, pues mostraron que ocurre en varias etapas sucesivas, detectadas por los diferentes picos de reducción que aparecen conforme el $E_{\lambda+}$ es más positivo. Así también, fue posible observar que a partir del potencial de inversión $E_{\lambda+} \geq 1.115$ V, donde se hace presente el fenómeno de activación (figura 4.2 v), ocurren procesos de oxidación importantes, que no han sido discutidos por otros autores [Küzeci y Kammel, 1998, Elsherief, 2002]. A pesar de que existen trabajos en donde se ha explorado el mecanismo de oxidación de la calcopirita, tanto en ventanas de potencial cortas [Linge, 1976; Warren y Wadsworth., 1982; Arce y González, 2002]; así como muy amplias [Küzeci y Kammel, 1988, Elsherief, 2002], los procesos de oxidación planteados resultan ser los mismos para cualquiera de las dos regiones. Por ejemplo Price y Warren [1986], así como Arce y González [2002] exploraron la ventana de potencial de $-0.185 \leq E \leq 1.015$ V vs. SHE, observando la formación de un pico anódico voltamperométrico en $E_p \cong 0.565$ V vs. SHE, atribuyéndolo a un fenómeno pasivo, ocasionado por la formación de un polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$). Mientras que el Elsherief [2002] exploró una región más amplia de potencial $-0.585 \leq E \leq 1.615$ V vs. SHE observando la formación de un pico anódico, en un valor de potencial más positivo, $E_p \cong 1.165$ V vs. SHE; atribuyéndolo, al mismo fenómeno pasivo propuesto por los otros autores [Price y Warren., 1986; Arce y González., 2002]. Es interesante notar que el valor de potencial donde aparece el pico, $E_p \cong 1.165$ V, señalado por Elsherief, es muy cercano al valor de potencial donde aparece la meseta, A1, mostrada en la figura 4.2. La presencia de esta meseta; así como, las incongruencias anteriormente mencionadas dieron lugar para explorar con mayor detenimiento, la región de potencial más amplia ($-0.585 \leq E \leq 1.615$ V vs. SHE).

Por otro lado, también existen controversias acerca de la naturaleza de la capa pasiva, pues no sólo se ha planteado que puede ser el polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), sino que otros autores como Parker y col. [1981], a través de estudios realizados en disco rotatorio, concluyeron que la capa pasiva consiste en su

mayoría de especies de cobre, sugiriendo así, la formación de un polisulfuro de cobre, CuS_x , donde $x > 2$. Por otra parte, Jones y Peters [1976] durante la disolución anódica de la calcopirita, en una región donde la corriente es baja, propusieron que se forma la covelita (CuS). Ammou –Chokroum y col., [1981] por su parte, estudiaron la electro-oxidación de la calcopirita en ácido clorhídrico y para explicar el decremento en la velocidad de la electrodisolución, propuso un mecanismo que involucra la formación de la covelita (CuS).

Como ya se ha mencionado, existen varios autores que han empleado diferentes técnicas electroquímicas que los llevan a proponer la formación de la covelita, CuS , como producto responsable del fenómeno pasivo; sin embargo, aún permanece en incertidumbre su identificación por la técnica de voltamperometría cíclica. Arce y González [2002] en su intento por distinguir a la covelita, como producto de oxidación de la calcopirita, llevaron a cabo estudios comparativos entre el comportamiento voltamperométrico de un cristal de calcopirita y de cristales de sulfuros minerales como la bornita, la calcocita y la covelita; sin haberlo conseguido concluyeron que la covelita no es un producto de oxidación de la calcopirita.

Las controversias que existen entre la zona de potencial donde es formado el producto pasivo, así como su naturaleza; en parte son debidas a que se ha explorado con poco detenimiento, cada uno de los valores de potencial, donde ocurren cambios en el proceso de oxidación de la calcopirita. El estudio de la variación del potencial de inversión positiva, $E_{\lambda+}$ (sección 4.1.2) ha revelado este hecho; sin embargo, éste es insuficiente para entender el mecanismo de oxidación, pues la técnica de voltamperometría cíclica (CV) por si misma, se encuentra limitada, debido a la poca cantidad de especie que se produce en la interface. Por este motivo, la estrategia experimental que se siguió, en este trabajo, fue incrementar de manera potencioestática, la concentración de las especies químicas formadas en la superficie del electrodo. La caracterización de las especies químicas, se realizó con la técnica de CV y con la técnica de Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos-X (XPS). La técnica por CV tuvo como finalidad utilizar los CPE-CP, mientras que con la técnica de XPS, se requirió de

la utilización de electrodos sólidos de calcopirita. El procedimiento realizado para ambas técnicas; CV y XPS está descrito en la sección experimental 2.6.1 y 2.7.3.

Para establecer un mejor seguimiento a los procesos involucrados durante la oxidación de la calcopirita, también se llevó a cabo la determinación de los iones cobre, provenientes de las soluciones resultantes de la oxidación potencioestática que se realizó al CPE-CP. Debido a la baja concentración de los iones Cu(II) en la solución ($\sim 10^{-8}$ M), se utilizó una técnica electroquímica de alta sensibilidad, la voltamperometría de redisolución anódica (ASV); esta técnica requiere del uso de un electrodo de película fina de mercurio (MFE). La metodología que se siguió, se describe en la sección experimental 2.8.

4.1.3. Oxidación Potencioestática en las superficies del CPE-CP, con diferentes pulsos de potencial.

El CPE-CP, fue sometido a una serie de pulsos de potenciales anódicos ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V) durante 300 s. La imposición de E_{anod} se realizó después de haber dejado reposar el CPE-CP en el electrolito, durante 30 s. El OCP al inicio de cada experimento fue de 0.415 V. Estos experimentos se llevaron a cabo sin agitar la solución.

Los cronoamperogramas obtenidos de los diferentes potenciales anódicos (Figura 4.4) señalan que la corriente se incrementa como una función del potencial aplicado, E_{anod} . Las curvas corriente-tiempo, obtenidas en $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.915 V (figura 4.4 a y b), muestran que la corriente alcanza su máximo a tiempos muy cortos, pero ésta decae hasta llegar a un estado estacionario en $t = 250$ s, comportamiento característico de la oxidación de especies sólidas en la interface. En $E_{\text{anod}} = 0.975$ V (figura 4.4 c), la corriente es mayor y no se distingue un estado estacionario. A partir de $E_{\text{anod}} \geq 1.015$ V (figuras 4.4 d-i), se presentan transientes de corriente, con valores de tres órdenes de magnitud superiores a los obtenidos a potenciales menos positivos; las formas de éstos señalan los diferentes estados de oxidación que presenta la calcopirita. De estos cronoamperogramas, se evaluó, la carga

total asociada a cada potencial impuesto. Estos valores de carga, fueron determinados como una función del potencial impuesto, E_{anod} (Figura 4.5).

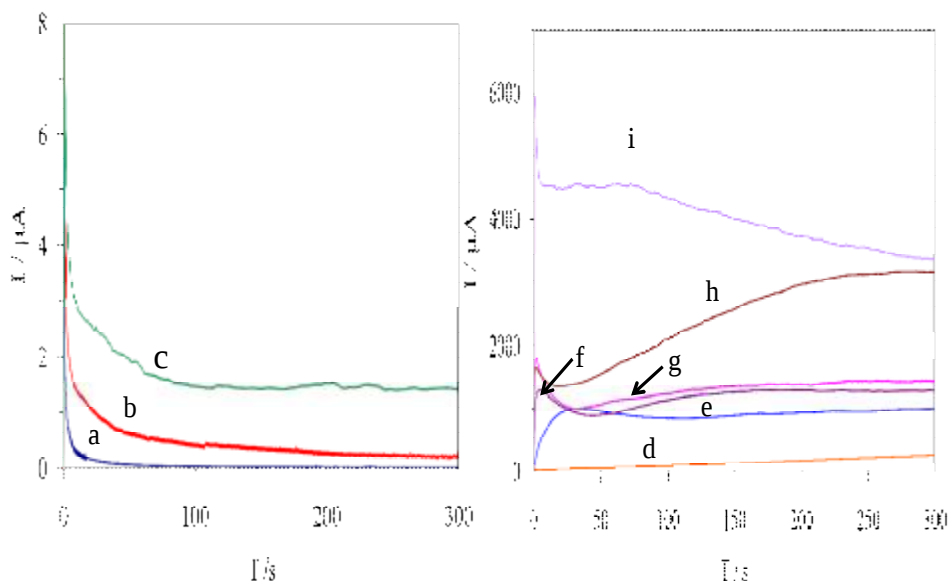


Figura 4.4. Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CP (20 % mineral) en 1.7 de H_2SO_4 . Imponiendo los siguientes pulsos de potencial : a) 0.615 V, b) 0.915V, c) 0.975V, d) 1.015 V, e) 1.045 V, f) 1.075 V, g)1.085 V, h)1.115 V, i)1.165 V.

La figura 4.5 muestra cinco zonas de potencial, en las que ocurren los cambios principales en el estado de oxidación de la calcopirita. La zona I, está comprendida entre $0.615 \leq E_{\text{anod}} < 1.015$ V, donde la magnitud de la carga es poco apreciable (recuadro de la figura 4.5 zona I). Mientras que en la zona II, correspondiente al intervalo de $1.015 < E_{\text{anod}} \leq 1.085$ V (Figura 4.5 zona II), se hace notar, que en cada valor de potencial, aparecen incrementos pequeños, pero progresivos en la carga. El incremento de carga es considerable en la zona III, $1.085 < E_{\text{anod}} \leq 1.155$ V (Figura 4.5 zona III), señalando que en esta zona, ocurre el proceso de oxidación más importante, por tener valores más cuantitativos. La cuarta región, $1.155 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.175$ V (Figura 4.5 zona IV) muestra un decaimiento en la carga, en un

valor particular de potencial, que pronto es recuperado en $E_{\text{anod}} > 1.175 \text{ V}$ (Figura 4.5 zona V), zona de potencial en la que ocurren otros procesos de oxidación.

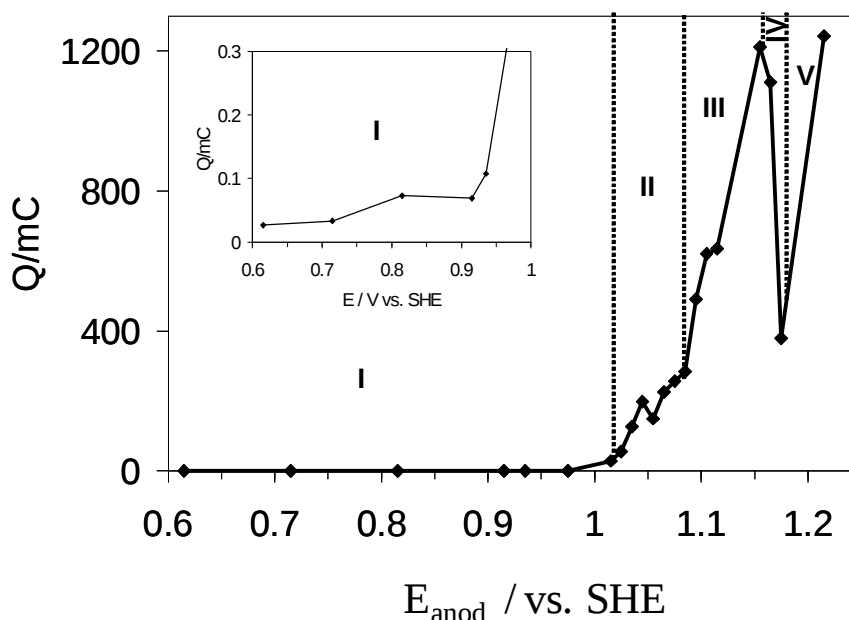


Figura 4.5. Variación de la carga asociada a la oxidación potencioestática, en función del potencial anódico impuesto al CPE-CP, durante 300s; sin agitación del electrolito, en $1.7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Los resultados anteriores han mostrado cinco zonas de potencial, en las que ocurren los cambios principales en el mecanismo de oxidación de la calcopirita. Para conocer los procesos ocurridos en cada región, se requirió del análisis de los iones metálicos que se desprendieron en la solución durante la oxidación potencioestática impuesta al CPE-CP; así como, del estudio de caracterización, de las especies sólidas formadas en la superficie del electrodo, utilizando las técnicas de CV y de XPS.

4.1.4 Análisis de los iones metálicos que se desprendieron en la solución durante la oxidación potencioestática impuesta al CPE-CP.

Para analizar los iones disueltos durante la imposición del pulso de potencial anódico (E_{anod}) al CPE-CP, se recurrió de la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV), la cual requiere del empleo de un electrodo de película fina de mercurio (MFE). Esta técnica, ASV, fue utilizada, debido a que posee un mayor límite de detección (10^{-10} - 10^{-11} M), [Copeland y col. 1973, De Angelis y col. 1977, Blaedel & Wang, 1979] en comparación con otras técnicas convencionales, como la espectroscopía de absorción atómica (AAS). Es importante mencionar, que el hierro proveniente de la calcopirita, por ASV debe determinarse bajo otras condiciones experimentales [Barendecht, 1967]: por esta razón, en este trabajo, sólo se muestra la determinación del cobre disuelto (cuya concentración se encuentra en el orden de magnitud de $\sim 10^{-8}$ M).

La determinación de los iones cobre, se realizó, utilizando un electrodo de película fina de mercurio, MFE. Esta película, fue formada mediante la depósito simultáneo de mercurio y de los iones cobre, aplicando un potencial de depósito de $E_{\text{dep}} = -1.5$ V vs SHE, sobre la superficie de un disco rotatorio de carbón vítreo (a 2000 rpm), que se encontraba sumergido en la solución resultante de la oxidación potencioestática (esta solución fue ajustada previamente a un pH=4.20; así como también fue adicionado 2×10^{-5} M de Hg (II)). Al final del depósito, y durante un lapso de 30 s, se suspendió la rotación, para después continuar con la redisolución de los iones metálicos. Esta redisolución, se llevó a cabo, empleando la técnica de voltamperometría de pulso diferencial. Los detalles experimentales están explicados en la sección 2.8.

La figura 4.6 muestra algunos voltamperogramas de ASV, obtenidos de la solución resultante, después de haber aplicado pulsos de potencial, E_{anod} , al CPE-CP en el intervalo $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V y de haber retirado, de la solución, el CPE-CP modificado. El análisis por ASV se realiza por medio de una curva corriente vs. Potencial, en la que

aparecen picos de oxidación en potenciales característicos para cada metal; la altura de estos picos es proporcional a la concentración del metal en la solución analizada [Wang, 1982]. Por lo que la cantidad de cobre presente en las diferentes soluciones, se determina mediante la comparación de la magnitud de las corrientes pico, I_{ASp} . Las curvas ASV presentadas en la figura 4.6, muestran que el pico asociado al cobre, aparece hasta después de haber sometido al CPE-CP, a pulsos de potencial $E_{anod} \geq 1.015$ V (figura 4.6 b); así también, se puede observar que la magnitud de la corriente pico, se incrementa cuando el valor del potencial impuesto es cada vez más positivo (figura 4.6 c-e).

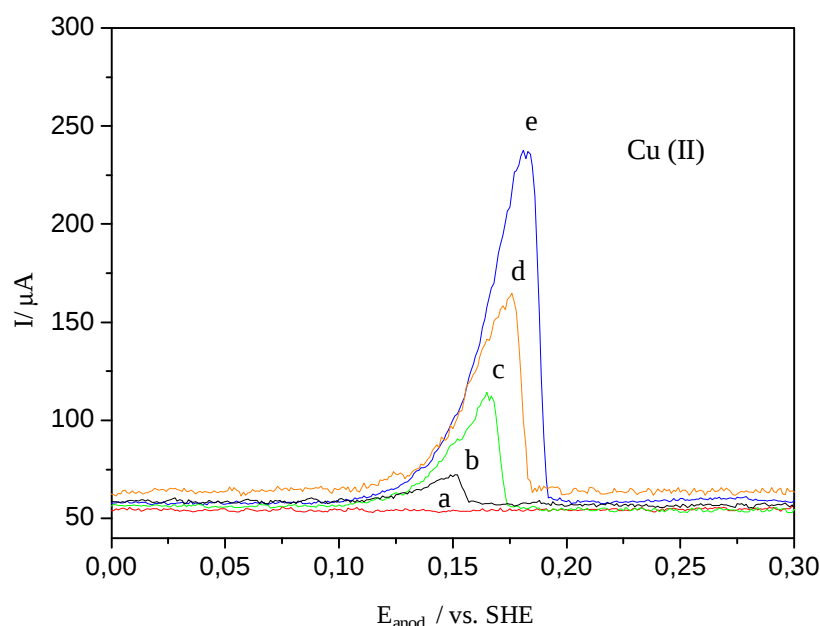


Figura 4.6. Algunos voltamperogramas obtenidos de la redisolución anódica (ASV), que detectan el incremento de la cantidad de iones Cu(II) en la solución resultante, después de haber impuesto previamente, pulsos de potencial anódico al CPE-CP en a) 0.615V, b) 1.015V, c) 1.035V, d) 1.075 V y e) 1.095V. La concentración de iones Cu(II) en estas soluciones es del orden de magnitud de 10^{-8} M.

A partir de los voltamperogramas de ASV, se obtuvieron las magnitudes de las corrientes del pico asociado al cobre, I_{ASp} . Estos valores fueron adquiridos restando la corriente capacitiva de la corriente máxima. La figura 4.7 muestra la corriente asociada a los picos (I_{ASp}) como una función del potencial impuesto al CPE-CP.

Es importante señalar, que la magnitud de la corriente del pico I_{ASp} en cada valor de potencial, muestra un comportamiento similar al obtenido en los valores de las cargas de la figura 4.5; demostrando que en la zona de potencial de $0.615 \leq E_{anod} < 1.015$ V (Figura 4.7 zona I), la cantidad de calcopirita oxidada es tan baja, que la técnica de ASV no alcanza a detectar la presencia de cobre disuelto. Mientras que en la región II, de $1.015 \leq E_{anod} < 1.085$ V (figura 4.7 zona II), la cantidad de cobre comienza a ser significativa, incrementándose progresivamente hasta llegar a ser cuantitativa en la región III de $1.085 \leq E_{anod} < 1.165$ V (figura 4.7 zona III); ratificando que esta es la zona de potencial donde ocurre el proceso de oxidación más importante. En la zona IV (figura 4.7 zona IV), resulta curioso observar que ocurre de manera súbita un decremento en la cantidad del cobre disuelto, coincidiendo con el decremento de la carga que presenta la figura 4.5 zona IV y la aparición de la meseta **A1**, en los voltamperogramas correspondientes, figuras 4.1 y 4.2.

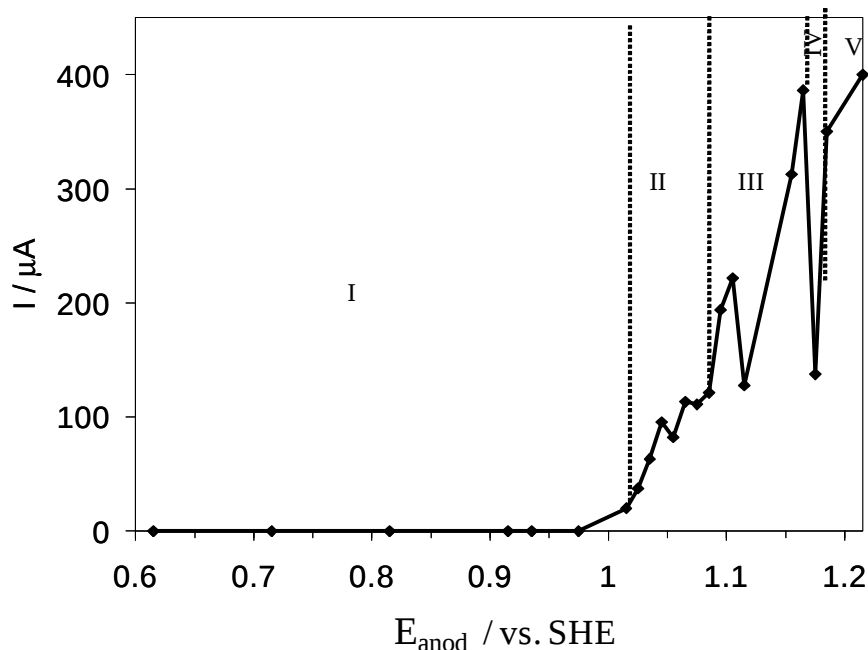


Figura 4.7 Corrientes de pico redisolución anódica de cobre (I_{ASp}) vs. E_{anod} . Las I_{ASp} fueron obtenidos a partir de las corrientes máximas ASV de los iones cobre, previamente disueltos al haber aplicado un pulso de potencial anódico, E_{anod} al CPE-CP.

De acuerdo con el comportamiento mostrado, tanto en la evaluación de las cargas obtenidas en la figura 4.5; así como de las corrientes asociadas a los picos I_{ASp} (figura 4.7), se puede apreciar que el proceso de oxidación de la calcopirita ocurre con dificultad en la zona I ($0.615 \leq E_{anod} \leq 1.015$); comenzando a ser más factible, en la zona II ($1.015 \leq E_{anod} \leq 1.105$), hasta llegar a ser cuantitativa en la zona III. Sin embargo, para comprender mejor este comportamiento, es importante conocer la naturaleza de las especies que son formadas en cada valor de potencial. Por lo que, una parte de este estudio, tiene la intención de proponer dichas especies; a través, del comportamiento voltamperométrico que éstas presentan, mientras que en la segunda parte se realiza un análisis químico de las mismas, por XPS.

Las reacciones químicas que se presentan en la siguiente sección (4.1.5), son planteadas en base al comportamiento voltamperométrico que presentan las especies químicas electrogeneradas, así como, la información encontrada en la literatura, además de

diagramas $E_h - pH$ a 25 °C (Apéndice 4); sin embargo, estas reacciones serán soportadas con el estudio de caracterización químico realizado por la técnica de XPS.

4.1.5 Comportamiento Voltamperométrico de los estados superficiales finales, formados durante la oxidación potencioestática al CPE-CP.

Las figuras 4.8 - 4.13, muestran los voltamperogramas de las superficies modificadas en el CPE-CP, en diferentes pulsos de potencial. Esto se realizó después de haber enjuagado con agua desionizada al electrodo, para remover las especies solubles y caracterizar únicamente a las especies sólidas formadas en la superficie, sumergiendo al electrodo en una solución recién preparada 1.7 M H_2SO_4 (ver sección 2.6.1). Estas figuras, incluyen un voltamperograma como referencia, que corresponde a una superficie no modificada del CPE-CP.

Las figuras 4.8 ii - iv muestran los voltamperogramas de las superficies previamente modificadas en el CPE-C, aplicando valores de potencial de $0.615 \leq E_{anod} \leq 1.015$ V. Al iniciar el barrido en sentido positivo, los voltamperogramas asociados a las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615$ y 0.915 V (figura 4.8a ii, iii) muestran, de manera singular, un comportamiento resistivo en la ventana de potencial de 0.415 a 0.765 V. Este fenómeno, resulta ser característico de las especies químicas que son pasivas. Para discernir la presencia de alguna especie pasiva, en la superficie del CPE-CP, fueron caracterizadas nuevamente las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615$ y 0.915 V, pero iniciando el barrido en dirección negativa. Las figuras 4.8b ii e iii, muestran la aparición de un pico catódico, **c3** que se encuentra desplazado hacia zonas de potencial más negativas en comparación con el pico **pc3** del voltamperograma de referencia (figura 4.8b i). Este desplazamiento hacia potenciales más negativos, ratifica la presencia de una especie pasiva en la superficie del CPE-CP; debido a que es la responsable del retraso de los procesos de reducción, que ocurren en **c3**. La forma del pico **c3**, muestra que en él, no sólo se lleva a cabo la transformación de calcopirita a talnakita, como ya se ha discutido en el capítulo 3

(ecuación 3.1.1 de la Tabla 3.1); sino también, la reducción de algunas de las especies que han sido formadas durante la oxidación potenciostática, E_{anod} .

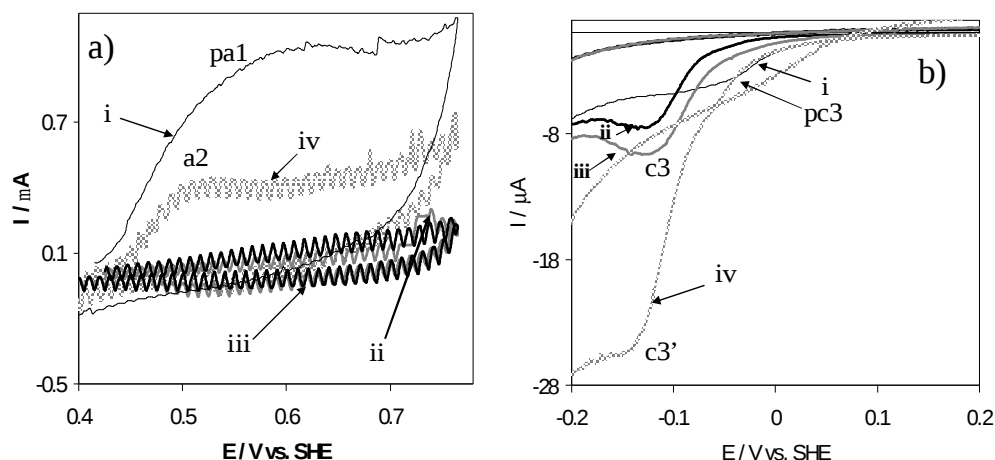


Figura 4.8. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE- CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue modificado previamente, durante 300 s; a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 0.615V, (iii) 0.915 V y (iv) 1.015 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección **L** a) positiva y (b) negativa.

Resulta interesante notar que el comportamiento resistivo que caracteriza a la especie pasiva, desaparece cuando la superficie es modificada en el valor de potencial $E_{\text{anod}} = 1.015 \text{ V}$ (figura 4.8a iv). El voltamperograma que distingue a esta superficie, iniciando el barrido en dirección positiva, muestra la formación de un pico anódico **a2** (figura 4.8a iv), cuya magnitud de corriente es menor a la del pico **pa1** de referencia (figura 4.8a i). Este nuevo pico señala la formación de otra especie química, que también es detectada, cuando se caracteriza la misma superficie ($E_{\text{anod}} = 1.015 \text{ V}$), iniciando el barrido en sentido negativo; en el que se observa la formación de un pico catódico **c3'** (figura 4.8b iv) cuya magnitud en la corriente, es superior a la del pico **c3** (figura 4.8b iii).

De acuerdo al comportamiento voltamperométrico, mostrado para las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.915 V, cuyos valores de potencial, pertenecen a la zona I; es posible discernir que en esta zona, la baja cantidad de calcopirita oxidada y la inapreciable detección de cobre en solución (figuras 4.5 y 4.7 I), es debida a la formación de una especie química pasiva. Esta especie, logra descomponerse en valores de potencial $E_{\text{anod}} \geq 1.015$ V, donde el comportamiento resistivo ha desaparecido (figura 4.8 a iv) permitiendo así, que continúe el proceso de oxidación, que es reflejado, en el pequeño incremento de carga y la detección de los iones cobre en la solución (figuras 4.5 zona II y 4.6 b, respectivamente).

Algunos autores [Warren y col., 1982, Linge 1976] han sugerido que durante la disolución de la calcopirita, ocurren procesos internos, que cambian la estructura de la red cristalina. Bajo este concepto, Warren y col. [1985], plantearon que en zonas bajas de potencial ($E < 0.9$ V vs. SHE), el comportamiento pasivo es atribuido a la formación de un intermediario de estructura defectuosa, referido, como un polisulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$). Por otro lado, Warren y col., [1982], así como Hackl y col. [1995] plantearon que la capa pasiva se descompone a una velocidad lenta, donde la rapidez está controlada por el paso difusional de los iones a través del sólido.

Debido a la consistencia de los resultados obtenidos en este trabajo; así como la congruencia que éstos presentan, en el comportamiento de disolución de la capa pasiva descrito por otros autores, es posible sugerir que en el intervalo de potencial $0.615 \leq E_{\text{anod}} < 1.015$ V, ocurre la oxidación inicial de la calcopirita, formando un polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$, donde $s > r$), cuyo comportamiento es de carácter *pasivo*.

De acuerdo al valor de $\text{pH} < 0.0$, en los que fueron llevados los experimentos; así como los valores tan positivos de potencial, utilizados para modificar las superficies de los electrodos, fue importante considerar como parte de los productos de oxidación al Fe (III),

al azufre elemental, y la muy probable existencia del ion sulfato, como lo demuestra el diagrama E_h -pH a 25 °C de la figura A4.2 (Apéndice 4). Por esta razón, en la Tabla 4.1 se proponen dos posibles ecuaciones (4.1.1 y / ó 4.1.2), para describir el primer proceso de oxidación de la calcopirita; formando el polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro de carácter pasivo ($Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$, donde $s > r$).

Las figuras 4.9 ii e iii muestran los voltamperogramas que representan a las superficies modificadas, en el intervalo de $1.015 < E_{anod} \leq 1.085$ V, correspondiente a la zona II de potencial. Iniciando el barrido en dirección positiva, el voltamperograma de las superficie modificada en $E_{anod} = 1.045$ V, muestra la presencia de un proceso reversible **a1'**/**c1'** (figura 4.9 a ii) que continúa formándose, cuando el potencial es impuesto, en $E_{anod} = 1.065$ V, pero con mayor magnitud en la corriente de los picos **a1'** y **c1'**. La separación de estos picos es aproximadamente de 0.06 V, indicando que se trata de una reacción electroquímica rápida. Arce y González [2002] también observaron la formación de un proceso reversible, en zonas de potencial similares. Estos autores identificaron este comportamiento, con la óxido-reducción de un polisulfuro no estequiométrico deficiente de cobre y hierro ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{z-2}$), donde $y > x$, ya que se ha probado, que el hierro sale, de manera preferente con respecto al cobre [Warren y col., 1982].

Tabla 4.1 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4 .*

Intervalo de potencial V / SHE	Reacciones electroquímicas	
0.615 ≤ E_{anod} < 1.015 (Zona I)	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t} + rCu^{2+} + sFe^{3+} + tS^{\circ} + (2r+3s)e^-$	4.1.1
	ó	
	$CuFeS_2 + 4tH_2O \Leftrightarrow Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t} + rCu^{2+} + sFe^{3+} + tSO_4^{2-} + 8tH^+ + (2r+3s+6t)e^-$	4.1.2
	$Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$ capa pasiva	
1.015 ≤ E_{anod} < 1.085 (Zona II)	$CuFeS_2 + 4zH_2O \Leftrightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{3+} + zSO_4^{2-} + 8zH^+ + (2x+3y+6z)e^-$	4.1.3
	$Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ capa activa	
	$2c Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + (3bc + 8 ed) H_2O \rightarrow 2 ac CuS + bc Fe_2O_3 + 2 ed SO_4^{2-} + (6 bc + 16 ed) H^+ + (6bc + 12 ed)e^-$	4.1.4
	donde, $(1-x) = a$; $(1-y) = b$; $(2-z) = c$; $(x-1) = d$; $(4-4z+z^2) = e$.	
1.085 ≤ E_{anod} < 1.165 (Zona III y IV)	$CuFeS_2 + 8H_2O \Leftrightarrow 0.75CuS + 1.25Cu^{2+} + Fe(OH)_{3(sólido)} + 1.25SO_4^{2-} + 13H^+ + 11e^-$	4.1.5
	ó	
	$2CuFeS_2 + 16H_2O \Leftrightarrow 0.75CuS + 1.25Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 32H^+ + 32.5e^-$	4.1.6
	$CuS + 5H_2O \Leftrightarrow CuO + SO_4^{2-} + 10 H^+ + 8e^-$	4.1.7
$E_{anod} \geq 1.165$ (Zona V)	$CuFeS_2 + 11H_2O \Leftrightarrow Cu^{2+} + Fe(OH)_{3(sólido)} + 2 SO_4^{2-} + 19 H^+ + 17e^-$	4.1.8
	ó	
	$2CuFeS_2 + 16H_2O \Leftrightarrow 2Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 4SO_4^{2-} + 32 H^+ + 34e^-$	4.1.9
	$M^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6OH^- \rightarrow MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$	4.1.10
	donde M es H_3O^+	

* Las reacciones propuestas se basan en datos termodinámicos y reportados en la literatura.

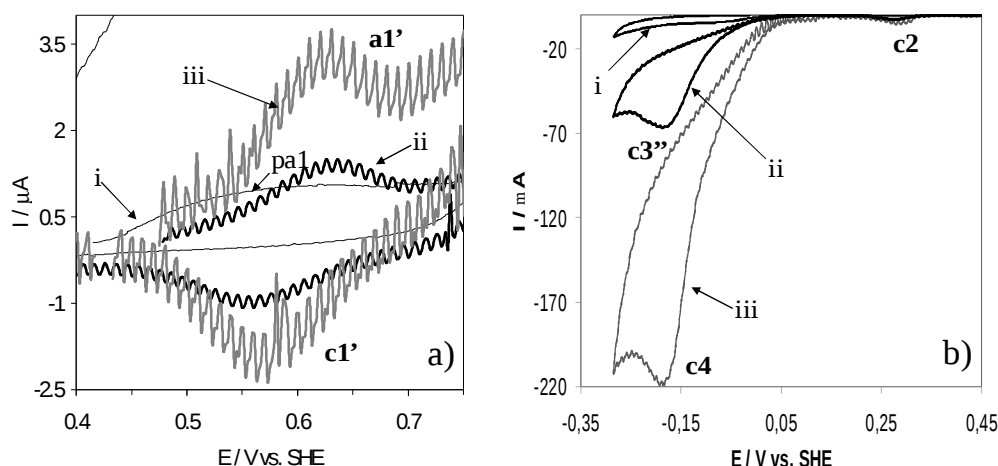
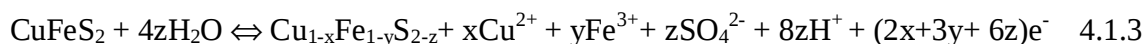


Figura 4.9. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE- CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7 M H_2SO_4 ($v=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue previamente oxidado durante 300s a través de los pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 1.045 y (iii) 1.065 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección (a) positiva y (b) negativa.

De acuerdo al proceso de descomposición de la capa pasiva, planteada por Warren y col., [1982]; así como, la aparición del proceso reversible $a1'/c1'$ atribuido a la óxido-reducción de un polisulfuro no estequiométrico, propuesto por Arce y González [2002]; es factible que en la zona de potencial II ($1.015 < E_{anod} \leq 1.085 \text{ V}$), donde se presentan pequeños incrementos en la carga de oxidación, así como la detección de iones cobre en solución (figura 4.5 zona II y 4.7 zona II), se proponga la formación de otro polisulfuro no estequiométrico ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$) que debido a su lenta, pero progresiva oxidación, posea valores estequiométricos menores a los del polisulfuro *pasivo* ($Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$).

De esta manera, se sugiere que la zona de potencial II ($1.015 < E_{anod} \leq 1.085 \text{ V}$), es una zona trans-pasiva donde la calcopirita se oxida parcialmente; a través de la descomposición

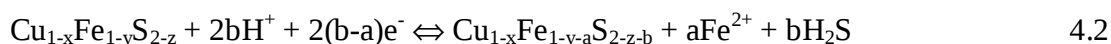
de un polisulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) de comportamiento *activo* (ecuación 4.1.3 de la Tabla 4.1).



Donde **$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$** es la capa activa

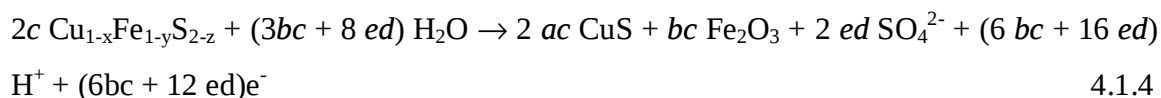
De acuerdo al diagrama tipo Pourbaix para el sistema azufre-agua (Figura A.4.2), que aparece en el apéndice 4, en potenciales más positivo que 1.015 V, la especie predominante de azufre en medio ácido, es el ión sulfato; por esta razón, en las ecuaciones que representan la oxidación de calcopirita, en potenciales arriba de 1.015 V (Tabla 4.1, ecuaciones 4.1.3 a 4.1.10), se propone que el azufre proveniente de la oxidación de la calcopirita se encuentra en forma de sulfatos. Esta predicción termodinámica será verificada o modificada con el análisis superficial de XPS.

En relación a la reversibilidad de este otro polisulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), Nava y col. 2004 sugirieron una ecuación que describe al proceso reversible entre **a1'/c1'**:



Por otro lado, al caracterizar estas mismas superficies ($E_{\text{anod}} = 1.045$ y 1.065 V), iniciando el barrido en sentido negativo, se observa que en el voltamperograma correspondiente a ambas superficies, aparece un nuevo pico catódico, **c2** (figuras 4.9 ii e iii) cuyo valor en la corriente, permanece fijo. Continuando con el barrido hacia zonas de potencial más negativas, la superficie modificada, en $E_{\text{anod}} = 1.045$ V, muestra la formación de un pico **c3''** (figura 4.9 ii), de magnitud, en la corriente pico, inferior a la del pico **c4**, que aparece en la superficie modificada, $E_{\text{anod}} = 1.065$ V (figura 4.9 iii).

La presencia de los picos **c2** y **c4**, señalan la reducción de los productos que han sido formados durante la oxidación potenciostática ($E_{\text{anod}} = 1.065 \text{ V}$). Considerando que a estos valores de potencial se ha formado un polisulfuro de carácter *activo* ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), es factible suponer que una parte de este polisulfuro, también llega a oxidarse. De acuerdo a las condiciones de pH y potencial realizadas en este estudio, y recordando que el hierro sale de manera preferente antes que el cobre, es posible proponer como productos de oxidación, a la hematita, Fe_2O_3 [Cüenty y Fatma, 2003, Vaughan y col, 1995]; y a la covelita, CuS [Jones y Peters, 1976; Gardner and Woods, 1979; Ammou-Chokroum y col., 1981; Warren y col., 1982], tal como lo muestra la ecuación 4.1.4 de la tabla 4.1.

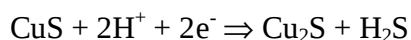


donde, $(1-x) = a$; $(1-y) = b$; $(2-z) = c$; $(x-1) = d$; $(4-4z+z^2) = e$.

En el caso de la hematita (Fe_2O_3), ésta, al estar en contacto con el agua, reacciona formando hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ecuación 4.3). De acuerdo a Hamilton y Woods [1981]; el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se reduce en valores de potencial cercanos a $E \approx 0.25 \text{ V}$ vs. SHE; valor de potencial donde aparece el pico catódico, **c2** (figuras 4.9 ii e iii). Por lo tanto la ecuación 4.4, representa la reacción de reducción de este hidróxido.



En el caso de la covelita (CuS), ésta se reduce en valores de potencial cercanos a $E \approx -0.15 \text{ V}$ (figura 3.7 c), valor de potencial en el que aproximadamente aparece el pico **c4** (figura 4.9 b iii). La ecuación que describe este proceso es la reacción 3.6 del capítulo 3.



3.6

La figura 4.10 muestra los voltamperogramas de las superficies modificadas en el intervalo de $1.085 < E_{\text{anod}} \leq 1.115$ V vs. SHE, iniciando el barrido en dirección negativa.

Comparando la curva que corresponde a la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.085$ V (figura 4.10 i) con la que ha sido modificada en $E_{\text{anod}} = 1.105$ (figura 4.10 ii), se observa un incremento en la magnitud de la corriente de los picos **C2** y **c4**; así como la aparición del pico **c5**. Estos picos son incrementados aún más en la magnitud de su corriente, en la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.115$ V (figuras 4.10 iii), además se logra observar la formación de un nuevo pico catódico, **C1**, indicando otro estado transitorio en el proceso de oxidación de la calcopirita.

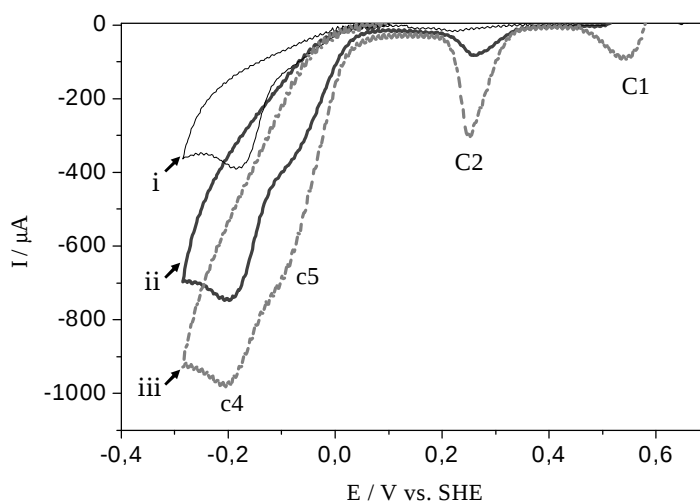
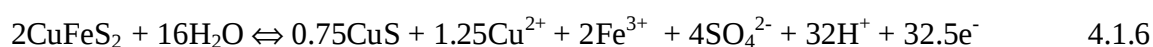
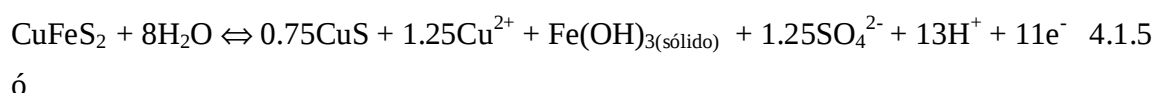


Figura 4.10. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100$ Vs⁻¹). El CPE-CP fue oxidado durante 180s, a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (i) 1.085; (ii) 1.105; (iii) 1.115 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

El ensanchamiento e incremento en la corriente del pico **C2**, señala una mayor cantidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que es reducido; aunque otros autores han propuesto que en el potencial del pico **C2**, podría reducirse alguna especie de cobre [Gerlach y Küzeci., 1983, Biegler y Horne., 1985; Tran y col., 2005]. El incremento de la corriente del pico **c4**, indica una mayor cantidad de CuS reducida. Por lo tanto, es posible plantear que en el intervalo de potencial $1.085 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.115 \text{ V}$, zona III (figura 4.5 III), se lleva a cabo la oxidación directa de calcopirita hasta CuS ; las ecuaciones que describen este proceso son las 4.1.5 y 4.1.6 de la tabla 4.1. Ambas propuestas de reacción, muestran ser factibles para la liberación de iones Cu (II), por lo que resultan ser consistentes con las cantidades de iones cobre mostradas en la figura 4.7 zona III.



Considerando que a partir del potencial $E_{\text{anod}} \geq 1.105 \text{ V}$, se forma una mayor cantidad de CuS , se asume, que en este valor de potencial, se tiene la energía necesaria para que una pequeña parte de la CuS se oxide formando CuO y SO_4^{2-} , como lo muestra la ecuación 4.1.7 de la tabla 4.1. Una fracción del CuO formado durante la oxidación potencioestática, es reducido en el pico **C2**, donde se lleva a cabo la reacción inversa de la ecuación 4.1.7 de la tabla 4.1. La otra fracción de CuO , se disuelve, al sumergir la superficie del electrodo en la solución ácida renovada, como lo muestra la ecuación 4.5.



La coexistencia de iones Cu^{2+} y CuS en la interface, provoca que estos interactúen entre sí, ocurriendo en el pico **c5**, la reacción de reducción, representada en la ecuación 4.6.



Al analizar los voltamperogramas de las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 1.115$ y 1.165 V (figuras 4.11 ii e iii) correspondientes a la zona IV (figura 4.5 IV). Se puede observar que al iniciar el barrido en dirección negativa, la magnitud en la corriente de los picos **C1** y **C2** no varía en ninguna de las dos superficies. Sin embargo, los picos **c4'** y **c5** disminuyen, en la superficie modificada en, $E_{\text{anod}} = 1.165$ V (Fig. 4.11iii).

Lo anterior indica que en esta zona de potencial, se forman capas de especies de hierro, provocando una menor transformación de calcopirita a covelita, CuS . La menor cantidad de CuS formada, se ve reflejada en la disminución de los picos **c4'** y **c5**. Cabe mencionar que, justo en este valor de potencial $E_{\text{anod}} = 1.165\text{V}$ (zona IV), ocurre el repentino decaimiento en la cantidad de calcopirita oxidada, observado en la disminución de la carga de oxidación (figura 4.5 zona IV) y el súbito decremento en la concentración de iones cobre, determinados por ASV (figuras 4.7 zona IV).

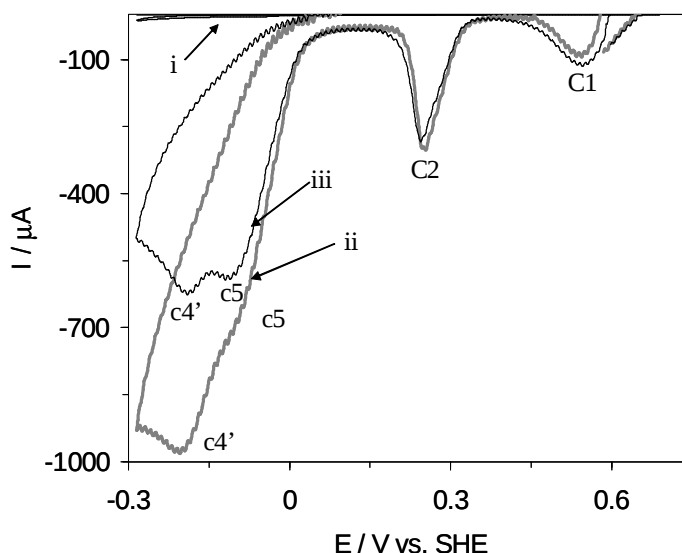


Figura 4.11. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100\text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado durante 180s a través de diferentes pulsos de potenciales anódicos, E_{anod} : (ii) 1.115 y (iii) 1.165 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa.

Debido a que no se observaron cambios en los picos C1 y C2, además de que se tiene poco conocimiento de los procesos involucrados en estos picos, se llevó a cabo un estudio, invirtiendo la dirección del barrido en cada uno de éstos. Para este estudio, se utilizaron superficies modificadas, en $E_{anod} = 1.165\text{ V}$, en cada voltamperograma obtenido.

La figura 4.12, muestra que cuando se inicia el barrido de potencial en el E_{OCP} , inmediatamente se detecta una corriente de reducción que genera el pico catódico **C1**, y que al invertir el barrido en 0.4 V, aparece el pico anódico **A1**. El comportamiento de los picos **C1/A1**, es similar al caso en el que se encuentra en la interface, tanto el oxidante como el reductor de un par redox específico [Gil y col., 1995]. Por lo que las especies formadas en la interface durante la oxidación potencioestática de la calcopirita, responsables del par **C1/A1** podrán ser especies de Fe(III)/Fe(II) y de Cu(II)/Cu(I). A pesar de que el pico **A1**

aparece en la zona de potencial correspondiente a sulfuros de hierro y de cobre [Gerlach y Küzeci., 1983], por el valor de potencial impuesto durante la oxidación, las únicas especies insolubles que se podrían formar son los óxidos que corresponde al par $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$., de acuerdo a los diagramas tipo Pourbaix [1974], (ver figura A4.4, del apéndice 4), se tiene un potencial más cercano al potencial donde aparece el par **C1/A1**, por lo que entonces la reacción electroquímica asociada es la ecuación 4.7:

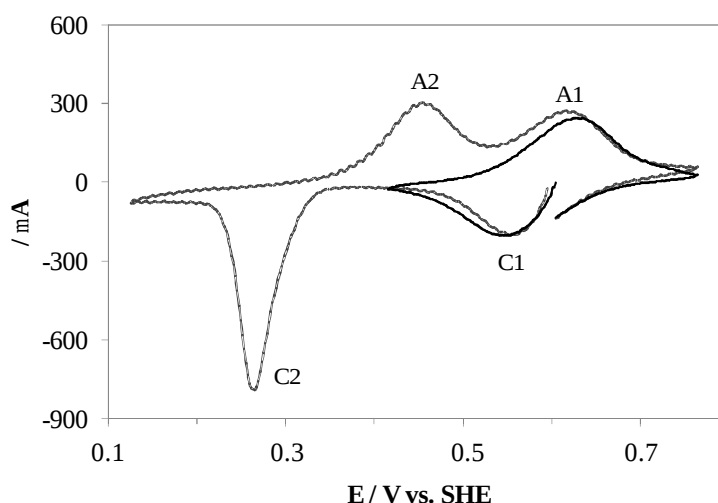


Figura 4.12. Voltamperogramas obtenidos para la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.165$ V, invirtiendo la dirección del barrido en $E_1 = 0.13$ y 0.42 V. El barrido fue iniciado en dirección negativa. Para cada prueba, la superficie del CPE-CP, fue renovada, modificada, enjuagada con agua desionizada y sumergida en una solución nueva $1.7 \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Esto puede indicar que los iones formados durante la oxidación de la calcopirita en $E_{\text{anod}} = 1.115$ y 1.165 V, al encontrarse en la interface, son susceptibles de reaccionar entre sí, y con el medio que los rodea, para formar alguna especie insoluble, responsable del proceso de reducción asociado al pico **C1**.

Por otro lado el pico catódico **C2**, se encuentra relacionado con el pico anódico **A2**, y de acuerdo a lo discutido anteriormente corresponde a la reducción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ecuación 4.4.

Como prueba complementaria a la exploración de la zona IV, se agitó la solución durante la caracterización voltamperométrica de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.165 \text{ V vs. SHE}$. El voltamperograma que representa los procesos ocurrido durante la agitación (figura 4.13 ii), muestra que los picos **C1**, **C2** y **c4'** permanecen inalterados, mientras que la corriente asociada a **c5** disminuye. Este comportamiento prueba que, en los picos **C2** y **c4'** ocurre la reducción de especies insolubles, como CuO ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (sólido) y CuS , mientras que en **c5**, se demuestra que al agitar la solución, los iones cobre que reaccionan con la CuS , ecuación 4.6, son removidos de la interface, impidiendo que se lleve a cabo la reacción de reducción correspondiente.

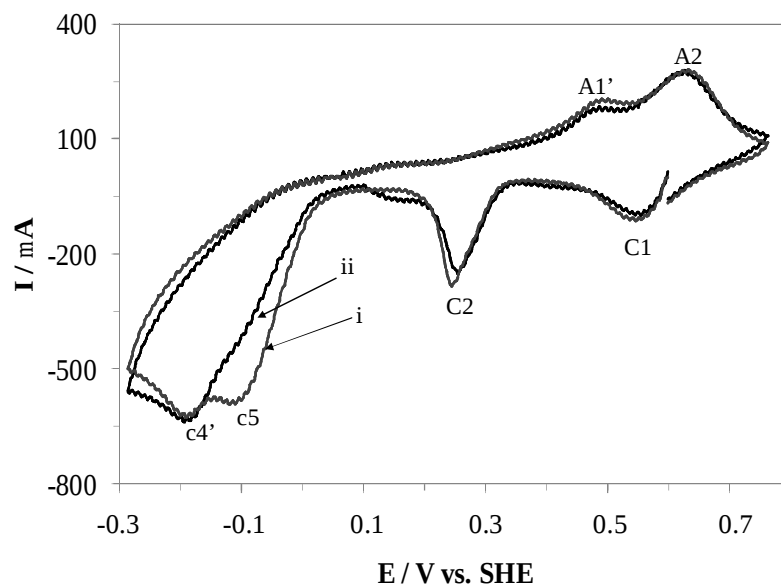
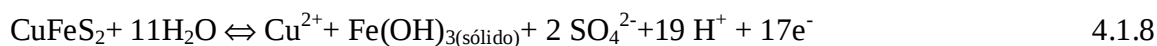
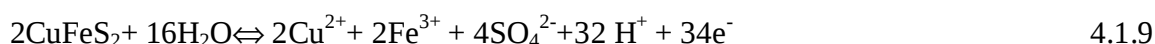


Figura 4.13. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($\nu=0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado a través de un pulso de potencial anódico, $E_{\text{anod}} = 1.165 \text{ V vs. SHE}$. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron trazados: i) sin agitar la solución, ii) agitando la solución. Iniciando el barrido de potencial en dirección negativa.

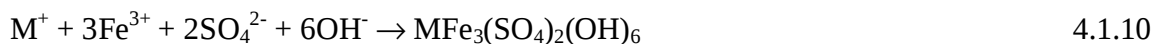
Como ya se ha mencionado, la existencia del pico C1, señala otro estado transitorio en el que es probable que ocurra la oxidación completa de calcopirita hasta iones Cu^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} como lo muestran las ecuaciones 4.1.8 y 4.1.9 de la tabla 4.1.



ó



Al considerar que en la interface coexisten cantidades considerables de iones Fe^{3+} y SO_4^{2-} , y de acuerdo al diagrama $E_h - \text{pH}$ figura (A4.6, apéndice 4) de las especies Fe-O-S, es factible proponer que estas especies pueden interaccionar entre sí, y con otras especies, originando la formación del precipitado hidroxisulfato férrico, conocido como jarosita. La ecuación que describe esta reacción es la 4.1.10 de la tabla 4.1.



donde M es H_3O^+

De esta manera, se propone que en el pico **C1** podría ocurrir la reducción de la jarosita, adicionalmente a la reducción del Cu_2O .

Finalmente, la figura 4.14, muestra el voltamperograma que representa la superficie modificada en el intervalo de $1.175 < E_{\text{anod}} \leq 1.215 \text{ V}$ (zona V), iniciando el barrido en dirección negativa.

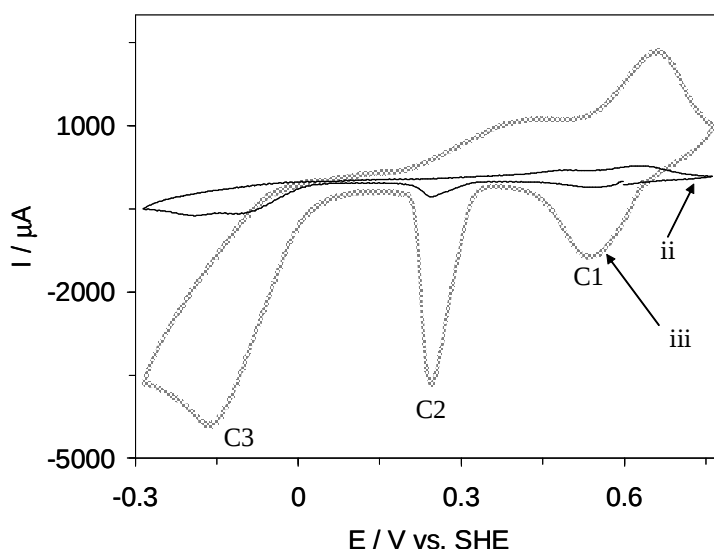


Figura 4.14. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del CPE-CP, 80:20% peso en un electrolito recién preparado 1.7M H_2SO_4 ($v=0.100\text{ Vs}^{-1}$). El CPE-CP fue oxidado a través de un pulso de potencial anódico, E_{anod} : (ii) 1.165 y (iii) 1.175 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron trazados iniciando el barrido de potencial en dirección negativa.

El voltamperograma de la superficie modificada en $E_{anod} = 1.175\text{ V}$ (figura 4.14 iii), muestra la formación de tres picos anchos (C1, C2 y C3), cuyas corrientes se han incrementado un orden de magnitud, con respecto a las obtenidas en $E_{anod} = 1.165\text{ V}$ (figura 4.13 ii). Este comportamiento indica, un incremento importante en la formación de especies sólidas en la superficie de la calcopirita, pues aún cuando las condiciones energéticas han aumentado, superando el proceso de inhibición observado en la región IV, es posible proponer que estos productos, formen capas que impiden la liberación completa de iones cobre en la solución. Particularmente los picos C1/A1 modifican su forma, y el comportamiento cuando se inicia el barrido de potencial, asociado probablemente a un incremento de jarosita formada interfacialmente, respecto al Cu_2O formado en la superficie, a esos potenciales. Por esta razón, la zona V de la figura 4.7, muestra incrementos poco significativos en la cantidad de iones cobre presentes en la solución, comparados con el valor de la concentración de los iones liberados en la zona III.

Hasta este momento la estrategia experimental utilizada en este trabajo; así como la información encontrada en la literatura, han permitido plantear la existencia de algunos de los productos de oxidación, formados durante la disolución electroquímica de la calcopirita encontrándose descritos en las ecuaciones de la Tabla 4.1. Por lo que para verificar la existencia de las especies químicas propuestas, se requirió analizar cada superficie modificada por medio de otra técnica, como, XPS. Para este estudio, fue necesario utilizar los electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP.

Con el fin de obtener datos confiables de las zonas de potencial donde ocurren los procesos de oxidación, mostrados con los CPE-CP; fue indispensable realizar estudios de identificación electroquímica en los electrodos, ES-CP, previos al análisis por XPS.

4.1.6. Formación y caracterización electroquímica de los diferentes estados superficiales de oxidación de los electrodos, ES-CP (80:20 calcopirita-grafito en peso y tamaño de partícula de mineral y grafito de 0.045 mm).

En la sección experimental 2.7.1, se describen los detalles para preparar los electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP. La figura 4.15, muestra, el comportamiento voltamperométrico del ES-CP, iniciando el barrido en dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto $E_{OCP} = 0.375$ V vs. SHE. Las pruebas se realizaron sin agitar la solución y con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} presentando un comportamiento voltamperométrico, en el que sólo se logran distinguir algunos de los picos catódicos que pueden ser observados en el voltamperograma del CPE-CP (figura 4.1). Este fenómeno podría deberse, al efecto del aceite de silicón, sobre las propiedades interfaciales del mineral. A pesar de estas diferencias, las transformaciones de la CuFeS_2 con el potencial son similares en ambos electrodos (CPE-CP y ES-CP), como se muestra más adelante.

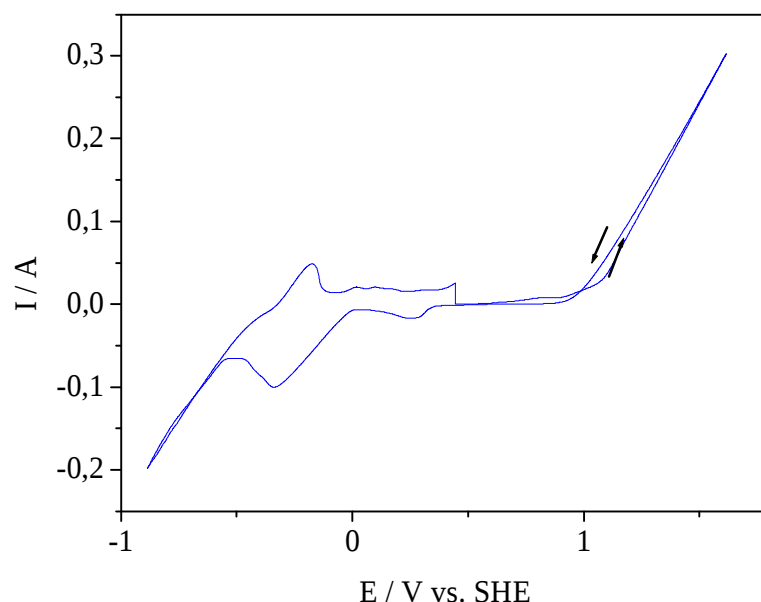


Figura 4.15. Voltamperograma típico del ES-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $u = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva.

Con el fin de obtener mayor información, de los procesos involucrados durante el barrido anódico, en los ES-CP; se llevó a cabo un estudio de variación del potencial de inversión positivo $E_{\lambda+}$, similar al que se presenta en la figura 4.2. El límite del potencial de inversión negativo, se mantuvo constante en, $E_{\lambda-} = -0.4 \text{ V}$; valor de potencial en el que se lleva a cabo la reducción de CuS a Cu_2S (ecuación 3.6, del capítulo 3). La importancia de considerar este proceso, fue con la finalidad de probar la existencia de la covelita, CuS , como producto de oxidación de la $CuFeS_2$; así como la zona de potencial donde ésta es formada, tal como ya se ha discutido en la sección 4.1.2.

La figura 4.16 muestra que, al invertir el potencial en, $E_{\lambda+} = 0.615 \text{ V}$, aparece el mismo pico catódico $pc3$ (figura 4.16 i) señalado en la figura 4.3 i. Así también, en $E_{\lambda+} = 0.915 \text{ V}$, este pico, $pc3'$ (figura 4.16 ii) aparece desplazado hacia potenciales más negativos;

fenómeno que ocurre de manera similar en los CPE-CP (figura 4.3 ii). Finalmente en $E_{\lambda+} = 1.015$ y 1.115 V, se observa la formación del pico catódico, c4 (figuras 4.16 iii e iv) mismo que aparece en los CPE-CP (figuras 4.3 iv e v). Estos resultados muestran que los ES-CP poseen condiciones energéticas semejantes a los CPE-CP.

Sin embargo, para asegurar la formación de las especies químicas formadas en los mismos valores de potencial ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V) aplicados en los CPE-CP, se llevó a cabo la formación de los diferentes estado superficiales sobre el ES-CP, a través de pulsos potencioestáticos, que serán caracterizados a través del estudio del comportamiento voltamperométrico, como se realizó en la sección 4.1.5.

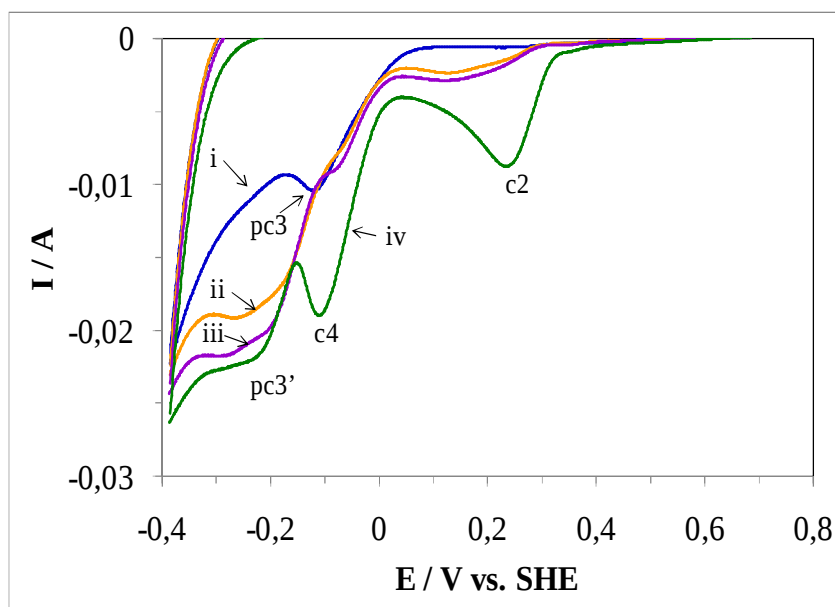


Figura 4.16 Voltamperogramas típicos, obtenidos en ES-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $u = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva, invirtiendo la dirección del barrido a diferentes potenciales, E_{l+} i) 0.615 V, ii) 0.915 V, iii) 1.015 V, iv) 1.115 V.

A continuación se muestra como ejemplo, las curvas que corresponden a las superficies del ES-CP modificadas en, $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.915 V (figuras 4.17 ii y iii), en una solución nueva

de 1.7M H_2SO_4 . Se utilizó, como referencia, el voltamperograma de una superficie, que no ha sido modificada potenciostáticamente (figura 4.17 i). La caracterización se realizó iniciando el barrido tanto en dirección positiva, como en dirección negativa (figuras 4.17 a y b) a partir del OCP, $E_{\text{ocp}} = 0.375 \text{ V}$.

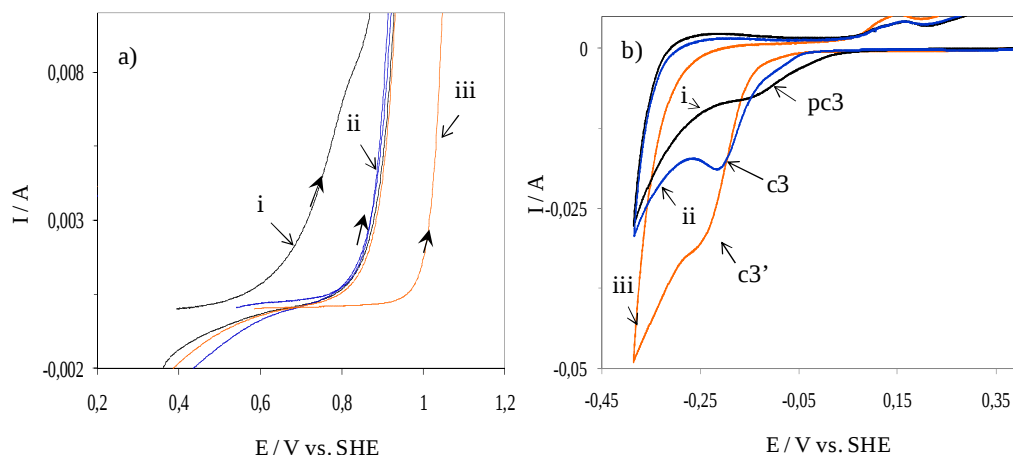


Figura 4.17 Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del ES-CP (80:20% peso) en una solución nueva 1.7M H_2SO_4 ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). La superficie del electrodo fue modificada durante 180 s; en los potenciales de oxidación, E_{anod} : ii) 0.615V e iii) 0.915 V vs. SHE. El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en la solución recién preparada, dejándolo en reposo durante 30 s, antes de iniciar el barrido. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada, que sirvió como referencia (i). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: a) positiva y negativa.

La figura 4.17a, muestra los voltamperogramas de las superficies modificadas, iniciando el barrido en dirección positiva, apreciando que ambas superficies (figuras 4.17a ii,iii), presentan el fenómeno de pasividad, que ha sido atribuido al polisulfuro no estequiométrico $\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$ (ecuación 4.1.1 de la tabla 4.1.). Para el caso de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.615 \text{ V}$ (figura 4.17a,ii) este fenómeno logra romperse en valores de potencial $E \geq 0.8 \text{ V}$, mientras que para la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.915 \text{ V}$ ésta se rompe, hasta $E \geq 0.9 \text{ V}$ (figura 4.17 a iii).

Por otro lado, al caracterizar la superficies modificadas, $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.915 V, iniciando el barrido en dirección negativa (figura 4.17b), se ratifica la presencia del fenómeno pasivo, debido a que ambas superficies muestran, el típico desplazamiento de los pico c3 y c3' hacia potenciales más negativos (figura 4.17 b ii y 4.8 b ii). El pico c3' se caracteriza por ser más ancho y de mayor magnitud en corriente con respecto al c3.

El ejemplo mostrado anteriormente, prueba que las superficies modificadas en los ES-CP, presentan el mismo comportamiento electroquímico, que el de las superficies de los CPE-CP. Por lo tanto, se procedió a llevar a cabo el análisis químico de las especies formadas potencioestáticamente en las superficies de los ES-CP, por la técnica de XPS.

4.1.7 Caracterización por XPS, de las especies químicas formadas en la superficie de los ES-CP (80: 20 % peso), al haber aplicado valores de potencial anódico, E_{anod} , que se encuentran en la región $0.615 \leq E \leq 1.215$ V.

Con el fin de obtener mayor información de la naturaleza química de las especies presentes en cada una de las superficies modificadas en los ES-CP, se llevó a cabo un método de análisis, que a continuación se describe.

4.1.7.1 Método de análisis utilizado para identificar por XPS, a las especies químicas presentes en las superficies modificadas de los ES-CP.

Como ya se ha mencionado en el capítulo 3, para obtener un análisis confiable de los espectros obtenidos por XPS, fue importante, considerar los espectros del mineral fracturado, como espectros patrones. Así también se consideró como referencia la superficie de un electrodo pulido y sumergido en la solución 1.7 M H_2SO_4 , durante 5 minutos, sin haber sido sometido a un tratamiento electroquímico. Todo los espectros que

se presentan, fueron corregidos desplazando el valor de la energía de enlace con respecto al valor de energía que presentó el pico fotoelectrónico, C 1s.

La figura 4.18, muestra como ejemplo, el espectro panorámico de la superficie del cristal fracturado de CuFeS_2 , en el que se observan picos prominentes de los átomos que componen a la calcopirita, Cu, Fe, y S; así como átomos de C y O, característicos de la contaminación proveniente de los gases residuales, en el sistema de UVH del XPS.

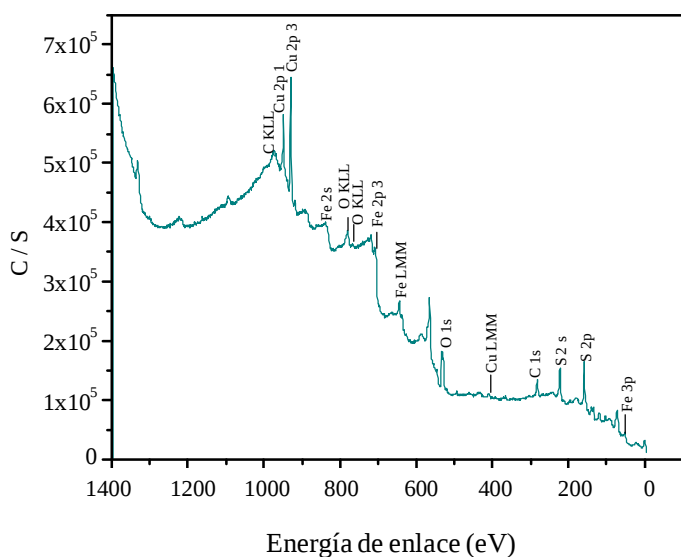


Figura 4.18 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del cristal fracturado de CuFeS_2 .

Como ya se mencionó en el capítulo 3, la comparación entre los espectros panorámicos de la superficie fracturada y de la superficie pulida; revelaron que la superficie del electrodo pulido sufre una alteración previa al tratamiento electroquímico, ocasionado por el pulido mecánico y el contacto con la solución ácida. Por lo tanto, en esta sección, se partió en considerar la formación de una capa superficial inicial, en todas las superficies analizadas.

A pesar de que los espectros panorámicos proporcionan información sobre la naturaleza química de la muestra, siempre se requiere de la obtención de datos con mayor precisión. Los espectros multi-región, donde los intervalos de energía son más restringidos, permiten una mejor resolución de la energía. Por lo que, en la siguiente sección, se muestra el análisis de los espectros multi-región de los picos fotoelectrónicos principales: Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$, O $1s$, de las superficies modificadas.

4.1.7.2 Estudio de los espectros multi-región de los átomos de Cu $2p_{3/2}$, Fe $2p_{3/2}$, S $2p_{3/2}$ y O $1s$.

Debido a la complejidad del análisis por XPS para determinar a las especies químicas presentes en cada una de las superficies modificadas; esta sección sólo expone como ejemplo algunos casos particulares. Sin embargo, es importante mencionar que el análisis se llevó a cabo de la misma manera para todas las superficies modificadas (Apéndice 3).

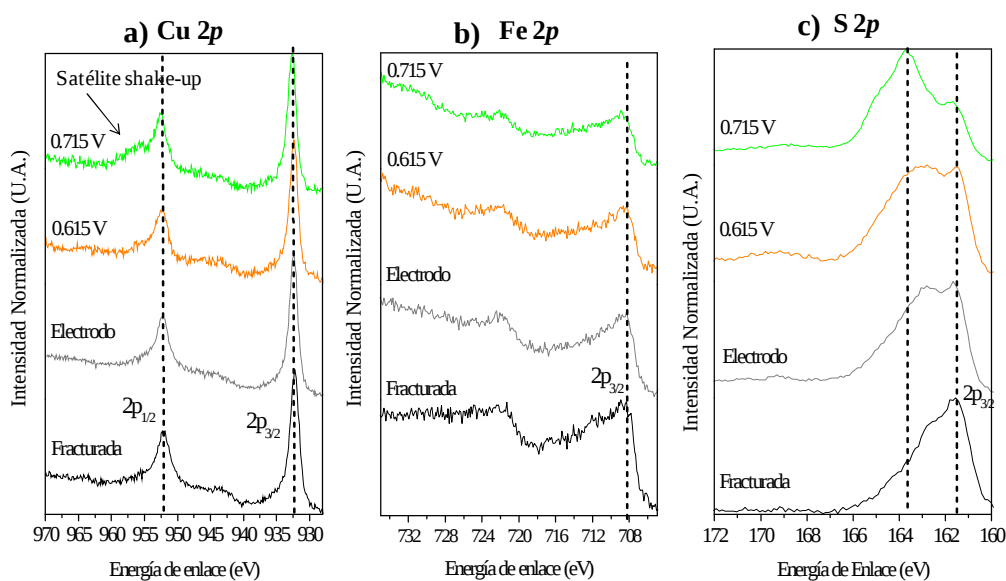


Figura 4.19 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: cristal fracturado, electrodo pulido en la cámara seca y sumergido en la solución 1.7 M H_2SO_4 y las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615$ V y 0.715 V vs. SHE.

La figura 4.19 muestra los espectros de las regiones atómicas de *Cu*, *Fe* y *S* correspondientes a las primeras cuatro muestras: cristal fracturado; electrodo pulido y las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.715 V.

En el caso de la región de cobre (figura 4.19 a), para cada una de las superficies, resulta complicado distinguir el estado de oxidación en el que se encuentra el cobre, ya que no se observan cambios en la forma del pico fotoelectrónico principal, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ni desplazamientos en la energía de enlace, BE. Sin embargo, la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.715$ V, muestra la aparición de un satélite shake-up en el pico fotoelectrónico $\text{Cu } 2p_{1/2}$ (figura 4.19 a). Este tipo de satélites aparecen cuando el átomo de cobre posee en su configuración, electrones desapareados en los niveles $3d$ [Briggs y Grant; 2003].

Por ejemplo, si se parte de la configuración electrónica de la calcopirita, $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ [Shuey, 1975], el espectro de la región atómica de cobre no presenta satélites shake up, debido a que este elemento, posee una configuración de capa cerrada ($[\text{Ar}]3d^{10}$); sin embargo, la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.715$ V, en el que se muestra la presencia de satélites shake-up, indica que se ha formado una especie química, donde el cobre ha cambiado su estado de oxidación a Cu^{2+} ; es decir posee una configuración de capa abierta ($[\text{Ar}]3d^9$). Este estado de oxidación del cobre, señala la formación de especies como CuS ó CuO . Sin embargo, para conocer, cuál de las dos especies ha sido formada, es necesario conocer el entorno químico del átomo de cobre. Para ello se requiere de un dato complementario que se obtiene al calcular el parámetro Auger, α^* .

El parámetro Auger, α^* es independiente de la energía fotónica y tiene la ventaja de ser independiente de cualquier carga superficial; por lo tanto, puede ser medido para cualquier tipo de materiales. En la literatura se encuentran varias tabulaciones de α^* que se basan en compuestos estándares, como los que se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores encontrados en la literatura del parámetro Auger, a^* y la energía cinética del electrón Auger, (E_k) y picos Auger $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$, para compuestos de cobre. Así también, se presentan los valores de energías de enlace de los picos fotoelectrónicos de $Cu\ 2p_{3/2}$, $Fe\ 2p_{3/2}$, $S\ 2p_{3/2}$ y $O\ 1s$, para diferentes compuestos químicos.

	a (eV) ± 0.1	Cu_{LMM} (eV) ± 0.1	$Cu\ 2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	$Fe\ 2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	$S\ 2p_{3/2}$ (eV) ± 0.1	$O\ 1s$ (eV) ± 0.1
$CuFeS_2$	1850.0 ^a	917.9 ^a	932.1 ^{a, h, i}	708.3 ^{a, h, i}	161.4 ^{a, h, i}	
CuS	1850.3 ^a	917.7 ^a	932.4 ^{a, c}		161.5 ^{a, c}	
Cu_2S	1849.9 ^a	917.2 ^a	932.6 ^{a, d}		161.8 ^{a, d}	
CuO	1850.7 ^{e, f}	917.8 ^{e, f}	933.2 ^{e, f}			529.7 ^{e, f}
Cu_2O	1848.8 ^{e, f}	915.7 ^{e, f}	932.7 ^{e, f}			530.7 ^{e, f}
Fe_2O_3				711.0 ^{g, h}		530.3 ^{g, h}
$Fe(OH)_3$				712.5 ^g		531.3 ^g
$Fe_2(SO_4)_3$				713.5 ^{a, j}	169.5 ^{a, j}	532.4 ^j
$KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$				712.2 ^{a, j}	168.5 ^{a, j}	532.5 ^{a, j}

^{a)} Brion, 1980, ^{b)} Perry y Taylor, 1986; ^{c)} Yin y col., 1994; ^{d)} Buckle y col., 2003, ^{e)} Lee y col., 2003, ^{f)} Goh y col. 2006, ^{g)} Jones y col., 1992, ^{h)} Hackl y col., 1995, ⁱ⁾ Nakai y Nagashima, 1978. ^{j)} Karthe y Szargan. 1993.

La figura 4.20 muestra el desplazamiento del pico Auger $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$ hacia valores menores de BE, correspondientes a especies de Cu (II), como CuO o CuS , entre otras. A partir de la energía cinética obtenida de los picos Auger provenientes de cada superficie (figura 4.20), fue posible obtener el valor del parámetro Auger, logrando distinguir los cambios de este valor en cada una de las superficies modificadas (ver Tabla 4.3).

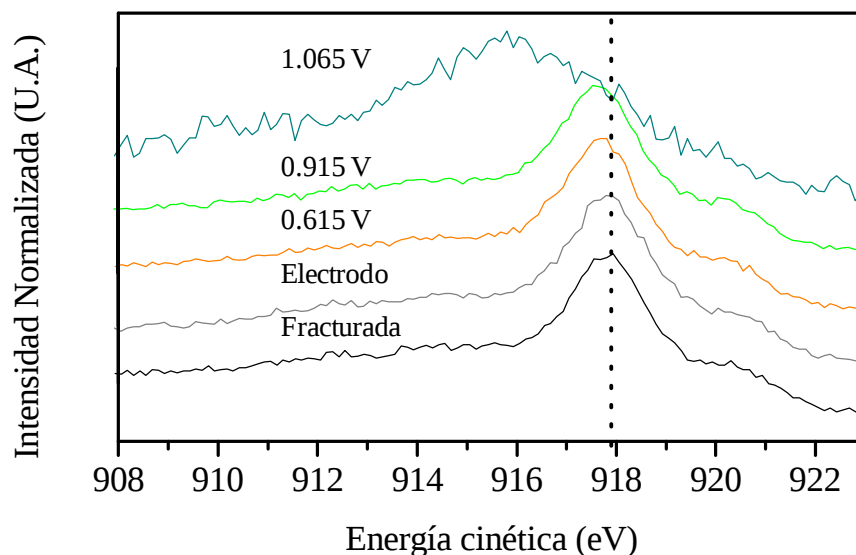


Figura 4.20 Ejemplos de los picos Auger, $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ de cinco superficies: cristal fracturado, electro pulido, y superficies previamente modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615, 0.915$ y 1.065 V.

La tabla 4.3 muestra que los valores del cristal fracturado, del parámetro Auger, α^* , la energía cinética (E_k) del pico $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$ y el BE del pico fotoelectrónico, $\text{Cu } 2p_{3/2}$ coinciden con los informados en la literatura para la CuFeS_2 , (ver tabla 4.2)

Otro aspecto importante que muestra la tabla 4.3, es que los valores de $\alpha^*(1850.3 \pm 0.1 \text{ eV})$, la $E_k(917.8 \pm 0.1 \text{ eV})$ y el BE ($932.2 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$) del electrodo pulido y la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.615 \text{ V}$, se encuentran entre los valores referidos a la CuFeS_2 y a la covelita, CuS . Por lo que resulta ambiguo conocer de manera específica al compuesto que se encuentra en estas dos superficies.

Tabla 4.3. Valores del parámetro Auger, α^ , energía cinética del pico $\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ y pico fotoelectrónico $\text{Cu } 2p_{3/2}$, obtenidos de la caracterización por XPS de las superficies de ES-CP, modificadas con diferentes potenciales.*

Superficie	α^* ± 0.1 (eV)	$\text{CuL}_{3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}}$ ± 0.1 (eV)	$\text{Cu } 2p_{3/2}$ ± 0.1 (eV)
Fracturada	1850.0 CuFeS₂	917.9 CuFeS₂	932.1 CuFeS₂
Electrodo	1850.1	917.9	932.2
0.615 V	1850.1	917.9	932.2
0.715 V	1850.4 CuS	917.8 CuS	932.4 CuS
0.815 V	1850.4	917.8	932.4
0.915 V	1850.4	917.8	932.4
1.015 V	1850.6 CuO	917.8 CuO	932.8 CuO
1.065 V	1848.8 Cu₂O	915.8 Cu₂O	933.0 Cu₂O
1.115 V	1848.0	914.9	933.1
1.165 V	1848.9	915.9	933.0
1.215 V	1850.4	917.5	932.9

Con respecto a las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.715$ y 0.915 V, se puede observar que éstas presentan valores de $\alpha^* = (1850.3 \pm 0.1)$; así como de $E_k = 917.8 \pm 0.1$ eV y de BE, para el pico principal $\text{Cu } 2p_{3/2}$ de $932.4 \text{ eV} \pm 0.1 \text{ eV}$ referidos a la CuS (ver tabla 4.3). Sin embargo, todavía resulta insuficiente probar la existencia de esta especie, si se desconoce el valor de energía de enlace del pico fotoelectrónico de S $2p$, que se encuentra asociado a la CuS.

Para discernir sobre la naturaleza química ya sea de la CuFeS_2 , CuS, o bien, de otras especies como óxidos, fue importante llevar a cabo un análisis de las regiones atómicas de Fe, S y O.

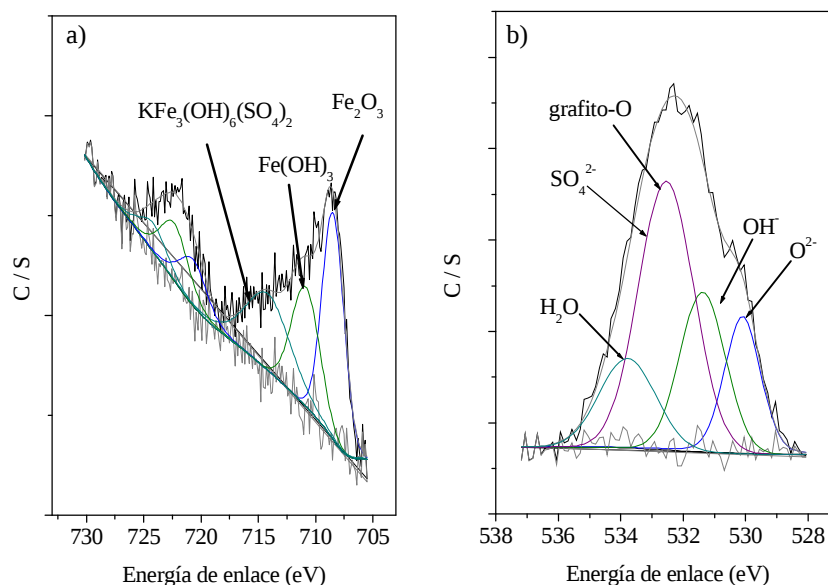


Figura 4.21. Ejemplos de la deconvolución de los picos fotoelectrónicos de: a) Fe 2p y b) O 1s.

La región de hierro (figura 4.19 b), muestra el ensanchamiento de los picos fotoelectrónicos, Fe 2p, en cada una de las superficies modificadas, señalando que cada pico encierra la presencia de diferentes especies químicas de hierro. Para conocer el tipo de especie química fue necesario llevar a cabo la deconvolución de los picos fotoelectrónicos, Fe 2p y O 1s, en cada superficie modificada. La figuras 4.21 a, muestra un ejemplo de la deconvolución de estos picos. En este estudio se observa la aparición de un pico fotoelectrónico en valores de BE = 710.9 ± 0.1 eV referido a la hematita (Fe_2O_3) la existencia de esta especie está soportada por el valor de BE del pico fotoelectrónico del oxígeno O 1s, 530.3 ± 0.1 eV. La existencia del hidróxido de hierro, se ha ratificado con la presencia del pico Fe 2p que aparece en BE = 711.8 ± 0.1 eV y del pico O 1s con valor de BE = 531.3 ± 0.1 eV. De la misma forma, cada pico fotoelectrónico Cu 2p, Fe 2p, S2p y O 1s, es referido a un compuesto químico específico, de acuerdo a la información contenida de la tabla 4.2. Los compuestos químicos obtenidos de estos análisis son mostrados en la tabla 4.3.

Por otro lado, la región de azufre (figura 4.19 c) muestra que el doblete, S 2*p*, incrementa su anchura de manera dramática en cada superficie, indicando la presencia de diferentes especies de azufre con diferente estado de oxidación. Para conocer el estado químico de las especies, fue necesario llevar a cabo la deconvolución del doblete, S 2*p*, proveniente de cada superficie modificada.

La asignación de los diferentes estados de oxidación del azufre, no fue fácil, ya que en la literatura se encuentran serias controversias al respecto. Sin embargo, existe el modelo de Smart y col. [1999], que ha sido corregido conceptualmente por Klauber y col. [2001]; justificando de manera razonable la existencia de cada estado. Para fines convenientes al análisis por XPS de las especies formadas potencioestáticamente, el modelo Smart-Klauber es discutido en la sección 3.1.7.1, del capítulo 3.

La figura 4.22, muestra como ejemplo, la deconvolución del doblete, S 2*p*, que proviene de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.715 \text{ V}$, en la que se señalan seis estados de oxidación. De acuerdo al modelo de Smart-Klauber, la secuencia en el orden de los estados de oxidación y el valor de la energía de enlace, tomado del pico principal, es la siguiente: 2*Sp*_{3/2} es: S[2-] (S^{2-} , 161.4 eV) < $\text{S}^{\delta-}$ (163.3 eV) < S[0] (S_8^0 , 163.8 eV) < $\text{S}^{\delta+}$ (164.8 eV) < S[4+] (SO_3^{2-} , 165.6 eV) < S[6+] (SO_4^{2-} , 169.0 eV).

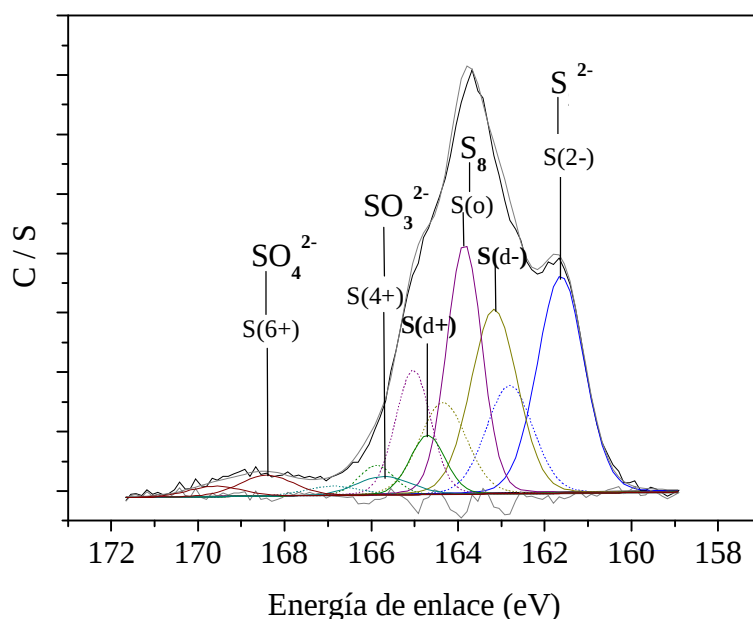


Figura 4.22. Región atómica de azufre, tomado de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.715$ V. La deconvolución del doblete S 2p, muestra seis estados de oxidación de azufre: S[2-] (S^{2-} , sulfuro), $S^{\delta-}$ (polisulfuros con carga negativa), S[0] (S_8^0 , azufre neutral), $S^{\delta+}$ (polisulfuros con carga positiva), S[4+] (SO_3^{2-} , trisulfato), S[6+] (SO_4^{2-} , sulfato).

Es importante mencionar que de la deconvolución del doblete S 2p, de los espectros obtenidos de la superficie fracturada hasta de la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 1.015$ V, no se detectó la formación del pico fotoelectrónico S 2p (BE = 162.3 eV) característicos del disulfuro, S_2^{2-} . Sin embargo, este estado de oxidación apareció en las superficies modificadas en $1.065 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V (figura 4.23). De acuerdo a Yin y col. [1994], la estructura de la covelita, contiene dos tipos de azufres, el sulfuro, S^{2-} , presente en una relación 1:1 en la estructura, CuS, y el disulfuro, S_2^{2-} que se encuentra en una relación 1:1.8 en una fórmula expresada como CuS_2 . Aún sin tener certeza de que esta especie pueda ser reconocida como una covelita, su presencia indica que es uno de los productos de oxidación de la calcopirita. Especie transitoria que ha logrado ser detectada por XPS, debido a la

eficiencia del método experimental electroquímico utilizado, para generar especies químicas.

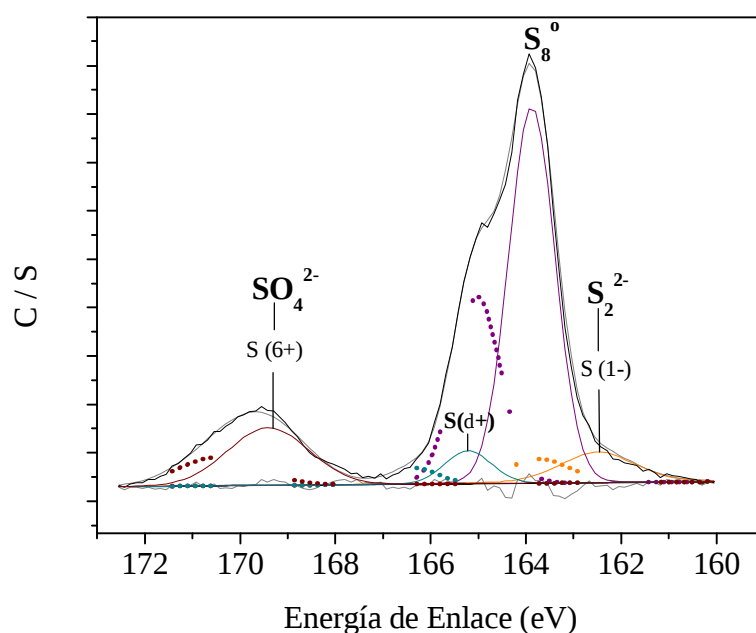


Figura 4.23. Región atómica de azufre, tomado de la superficie modificada en $E_{anod} = 1.065$ V. La deconvolución del doblete S 2p, muestra cuatro estados de oxidación de azufre: S[1-] (S_2^{2-} , disulfuro), S[0] (S_8^0), $S^{\delta+}$, S[6+] (SO_4^{2-}).

De manera resumida la tabla 4.4, muestra los valores de BE, obtenidos de la deconvolución de los picos fotoelectrónicos de Fe 2p, S 2p y O 1s, para cada superficie modificada. Así también, se le ha asignado a cada valor de BE, una especie química específica, de acuerdo a la información obtenida de la tabla 4.2.

Tabla 4.4 Valores de energía de enlace de los picos fotoelectrónicos de Fe 2p_{3/2}, S 2p_{3/2} y O 1s, asociados a diferentes especies químicas, formadas en cada superficie: cristal fracturado, electrodo pulido y superficies modificadas potencioestáticamente.

Fracturada								
	CuFeS ₂	Cu _{1-x} Fe _x S _{2-t}	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	S ₈ S[0]	Fe ₂ (SO ₄) ₃	MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂ O
Fe 2p _{3/2}	708.1	708.3	710.9	711.8				
S 2p _{3/2}	161.4	163.0						
O 1s			530.3	531.3				
Electrodo								
Fe 2p _{3/2}	708.1	708.3	710.9	711.8				
S 2p _{3/2}	161.4	163.3						
O 1s			530.3	531.3				533.3
0.615 V								
Fe 2p _{3/2}	708.1	708.3	710.9	711.8				
S 2p _{3/2}	161.4	163.3			163.8			
O 1s			530.3	531.3				533.0
	CuS	Cu _{1-x} Fe _x S _{2-t}	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	S ₈ S[0]	Fe ₂ (SO ₄) ₃	MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂ O
0.715 V								
Fe 2p _{3/2}		708.4	710.9	711.8				
S 2p _{3/2}	161.6	163.3			163.8			
O 1s			530.3	531.3				533.2
0.815 V								
Fe 2p _{3/2}		708.3	710.9	711.8				
S 2p _{3/2}	161.5	163.3			163.7			
O 1s			530.4	531.3				533.1
0.915 V								
Fe 2p _{3/2}		708.4	710.9	711.6				
S 2p _{3/2}	161.4	163.4			163.8			
O 1s			530.4	531.3				533.1
1.015 V								
Fe 2p _{3/2}		708.4	710.9	711.6				
S 2p _{3/2}	161.4	163.5			163.8			
O 1s			530.4	531.3				533.3
	CuS ₂		Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	S ₈ S[0]	Fe ₂ (SO ₄) ₃	MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	H ₂ O
1.065 V								
Fe 2p _{3/2}			710.9	712.0		714.2		
S 2p _{3/2}	162.3				163.8	169.0		
O 1s			530.4	531.3		532.3		533.3
1.115 V								
Fe 2p _{3/2}			710.9	712.0		714.2		
S 2p _{3/2}	162.3				163.8	169.0		
O 1s			530.4	531.5		532.3		533.3
1.165 V								
Fe 2p _{3/2}			711.0	712.0		714.2		
S 2p _{3/2}	162.3				163.8	169.0		
O 1s			530.4	531.5		532.3		533.3
1.215 V								
Fe 2p _{3/2}			711.0	712.0		714.2		
S 2p _{3/2}	162.3				163.8	169.0		
O 1s			530.4	531.4		523.3		533.3

Con el programa de adquisición de datos Multipak, y apoyados en los factores de sensibilidad que se encuentran informados en la literatura [Moulder y col., 1992], se llevó a cabo la substracción de fondo Shirley [Shirley; 1972] para calcular la concentración atómica de los picos fotoelectrónicos de cada elemento. Los datos mostraron valores poco precisos de cuantificación; sin embargo, revelan el orden de aparición de los productos formados en cada valor de potencial impuesto a los ES-CP. La Figura 4.24 muestra los resultados así obtenidos para las superficies modificadas a los diferentes pulsos de potencial, para las señales de *Cu*, *Fe* y *S*.

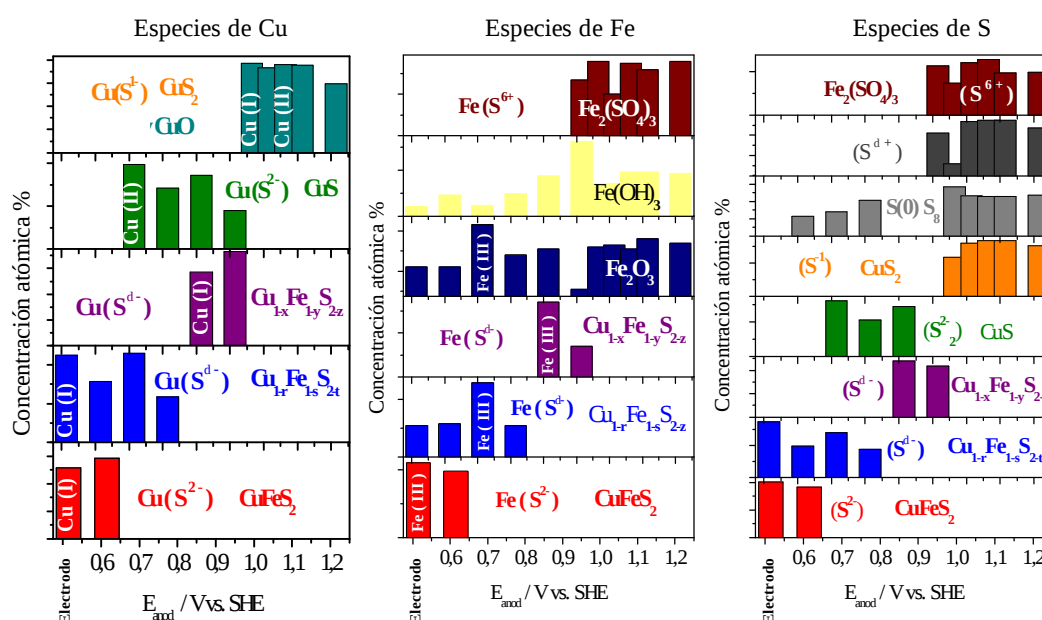


Figura 4.24 Muestra la concentración atómica de los productos de oxidación formados en cada valor de potencial impuesto, en las superficies de los ES-CP.

4.2 Conclusiones.

De acuerdo a los resultados electroquímicos obtenidos en la sección 4.1.5 y la información obtenida por XPS, se concluye que la superficie de la calcopirita, aún al haber sido fracturada en ambiente argón, se modifica, formando los primeros productos de oxidación: la hematita, Fe_2O_3 , el hidróxido de hierro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y los polisulfuros, $\text{S}[\delta-]$, estos últimos, forman parte de la estructura deficiente de cobre y hierro, denominada, en la sección 4.1.5, como polisulfuro no estequiométrico ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$). La presencia permanente de estas mismas especies en la superficie del electrodo pulido y en la superficie modificada en $E_{\text{anod}} = 0.615 \text{ V}$ (ver tabla 4.4 y figura 4.24), demuestran que el proceso de oxidación se pasiva.

La identificación de CuS (ver tabla 4.4 y figura 4.24); así como el azufre neutral, S_8^0 y la detección de una importante cantidad de iones $\text{Cu}(\text{II})$ en la región de potencial, $0.715 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$ muestran que el proceso de oxidación se lleva a cabo, aún con la presencia de estas dos especies. Esta observación, resulta de gran importancia pues demuestra que el sulfuro (S_8^0) que se forma durante oxidación potencioestática, posee propiedades físicas y químicas diferentes (cadena neutral) a la de un sulfuro elemental. Esto da lugar a la formación de capas de S_8^0 que permiten el paso difusional de las especies cargadas. De esta manera se descarta la posibilidad de que el azufre neutral, S_8^0 , sea uno de los responsables del fenómeno pasivo.

La detección de polisulfuros $[\delta-]$, por XPS, en las superficies modificadas en $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$, ratifica que el comportamiento resistivo que se presenta en las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615$ y 0.915 V (figuras 4.8 a ii e iii), se debe a la descomposición lenta de polisulfuros no estequiométricos ($\text{Cu}_{1-r}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$) denominados de carácter pasivo. Por lo tanto, este tipo de polisulfuros de carácter pasivo, únicamente son formados en el intervalo de potencial $0.615 \leq E_{\text{anod}} < 0.915 \text{ V}$ (figura 4.24). Las ecuaciones que representan las posibles reacciones de formación de estos polisulfuros pasivos, son la 4.1.1 y la 4.1.2 de la tabla 4.1. Mientras que en el intervalo de potencial de $0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$, ocurre un mayor desprendimiento de iones cobre y de iones hierro, de la red del cristal

del polisulfuro, se da lugar a la formación de un polisulfuro con valores estequiométricos menores ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$), denominado de polisulfuro carácter activo (figura 4.24). Debido a que fue posible determinar en este intervalo de potencial ($0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$), la formación de covelita, CuS (tabla 4.4 y figura 4.24), se ratifica que las reacciones que representan la formación del polisulfuro no estequiométrico de carácter activo ($\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$) es la que se encuentra representada en la ecuación 4.1.3 d la tabla 4.1; así también el carácter activo que esta especie presenta, es comprobada con la detección de CuS , confirmando que la covelita, tampoco es la responsable del fenómeno pasivo. La reacción de descomposición del polisulfuro no estequiométrico de carácter activo para formar covelita, está representada por la ecuación 4.1.4, de la tabla 4.1.

La determinación simultánea del polisulfuro no estequiométrico y de la CuS , en las mismas superficies modificadas, señalan, que las ecuaciones 4.1.3 y 4.1.4 suceden de manera secuencial e inmediata, en el intervalo de potencial $0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$.

La detección por XPS de un sulfuro de cobre cuya configuración electrónica $\text{Cu}^{2+}(\text{S}^{1-})_2$ es parecida a la covelita ($\text{Cu}^{2+} \text{S}^{2-}$), en las superficies modificadas en $1.065 < E_{\text{anod}} \leq 1.215 \text{ V}$, ratifican que en esta región de potencial, ocurre la transformación completa de calcopirita a un sulfuro de cobre más simple, como lo plantean las ecuaciones 4.1.5 y 4.1.6, de la tabla 4.

Por otra parte, la identificación por XPS de CuO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} e incluso de especies como $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ó jarositas, $\text{MFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ en, $E_{\text{anod}} \geq 1.065 \text{ V}$ (ver tablas 4.5 y figura 4.24) prueban que algunas de estas especies sean las responsables de desacelerar el proceso de disolución de la calcopirita en la zona IV de potencial.

Lo anterior indica que el proceso de oxidación electroquímica de la calcopirita se pasiva en dos zonas de potencial, una a bajos valores de potencial $0.615 \leq E \leq 0.915 \text{ V}$ y otra a

altos, $E \geq 1.165$ V. De esta manera se muestra que la zona de potencial óptimo para que se lleve a cabo la oxidación de la calcopirita es $1.015 < E < 1.165$ V.

De lo arriba discutido, se concluye que el análisis por XPS de las superficies de calcopirita oxidada a diferentes potencial, confirma la validez de las diferentes ecuaciones químicas propuestas, a partir de la caracterización voltamperométrica realizada en CPE-CP y datos termodinámicos y de la literatura (tabla 4.1). La única diferencia entre lo propuesto en la tabla 4.1 y los resultados obtenidos en el análisis de XPS (Figura 4.24), es la presencia de azufre neutral (S_8^0) en las superficies modificadas en todo el intervalo de potencial, aún en los más positivos. Esta evidencia experimental confirma lo propuesto por varios autores, en el que se plantea la existencia del azufre sobre la superficie de la calcopirita, aún cuando su oxidación se lleve a cabo en potenciales tan altos, en el que la termodinámica indica que la especie predominante del azufre sea el sulfato. De esta manera, y con el conjunto de resultados obtenidos en este trabajo, las diferentes etapas en las que se lleva a cabo la oxidación de la calcopirita están descritas en la tabla 4.1, sustituyendo en las ecuaciones 4.1.1 a la 4.1.9, el ion sulfato por el azufre neutral (S_8^0), ver tabla 4.5 .

Tabla 4.5 Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del electrodo, en 1.7M H_2SO_4 sustituyendo el ion sulfato por el azufre neutral (S_8^0)

Intervalo de potencial V / SHE	Reacciones electroquímicas		
$0.615 \leq E_{anod} < 0.715$	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t} + rCu^{2+} + sFe^{3+} + (t/8) S_8^0 + (2r+3s)e^-$		4.1.1
	$Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$ capa pasiva		
$0.715 < E_{anod} \leq 1.015$	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{3+} + (z/8) S_8^0 + (2x+3y)e^-$		4.1.3
	$Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ capa activa		
	$2Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + 3y H_2O \rightarrow 2 xCuS + yFe_2O_3 + z/4 S_8^0 + 6y H^+ + 6ye^-$		4.1.4
$1.015 \leq E_{anod} < 1.165$	$5CuFeS_2 + 5H_2O \Leftrightarrow 2CuS + 3Cu^{2+} + 5Fe(OH)_{3(sólido)} + S_8^0 + 5H^+ + 11e^-$		4.1.5
	$CuS + H_2O \Leftrightarrow CuO + 1/8 S_8^0 + 2H^+ + 2e^-$		4.1.7
$E_{anod} \geq 1.165$	$CuFeS_2 + 3H_2O \Leftrightarrow Cu^{2+} + Fe(OH)_{3(sólido)} + 1/4 S_8^0 + 3 H^+ + 5e^-$		4.1.8
	ó		
	$2CuFeS_2 + 0.5H_2O \Leftrightarrow 2Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 0.5S_8^0 + H^+ + 11e^-$		4.1.9

Capítulo 5

Estudio comparativo del proceso de oxidación potencioestática entre un cristal de calcopirita y un concentrado industrial de calcopirita.

Capítulo 5. Estudio comparativo del proceso de oxidación potenciostática entre un cristal de calcopirita y un concentrado industrial de calcopirita.

Los capítulos anteriores muestran estudios realizados a un cristal de calcopirita, en el que se ha descrito el mecanismo de oxidación y de reducción de este sulfuro mineral; sin embargo, la reactividad de estos mecanismos suele modificarse en los concentrados de calcopirita, por el efecto de interacción galvánica debido al contacto físico que la calcopirita tiene con los otros sulfuros minerales contenidos en el concentrado. Este capítulo, muestra el estudio comparativo entre el proceso de oxidación potenciostática del cristal de calcopirita (Capítulos 4) y el concentrado de calcopirita, bajo las mismas condiciones experimentales para constatar modificaciones de reactividad en la calcopirita contenida en un concentrado.

Para este estudio, se utilizó un cristal de calcopirita, CuFeS_2 , de pureza 99.46% y un concentrado de calcopirita, cuya composición química es: Calcopirita (CuFeS_2) 71.7%, Galena (PbS) 16.6%, Arsenopirita (FeAsS) 0.8%, Esfalerita (ZnS) 5.0%, Pirita (FeS_2) 3.1%, y Tetraedrita ($\text{Cu}_{12}(\text{Sb}_4\text{As})\text{S}_{13}$) 0.4%. Se aplican diferentes pulsos de potencial anódicos en electrodos de pasta de carbono, preparados, con polvo del cristal triturado de calcopirita (CPE-CP) y con polvo del concentrado de calcopirita (CPE-CC), en un electrolito 1.7 M H_2SO_4 . Las superficies modificadas potenciostáticamente son caracterizadas por la técnica de CV utilizando los CPE-CC y CPE-CP, así como por la técnica de XPS, utilizando electrodos sólidos del cristal de calcopirita ES-CP y del concentrado de calcopirita, ES-CC.

También se lleva a cabo el análisis por ASV de los iones metálicos de cobre y plomo, que se desprendieron en la solución, durante la oxidación potenciostática, aplicada a los CPE-CC.

5.1. Resultados y Discusión.

5.1.1. Estudio comparativo del comportamiento voltamperométrico entre el electrodo de pasta de carbono compuesto con el cristal de calcopirita (CPE-CP) y el electrodo de pasta de carbono compuesto con el concentrado de calcopirita (CPE-CC) en 1.7M H_2SO_4 .

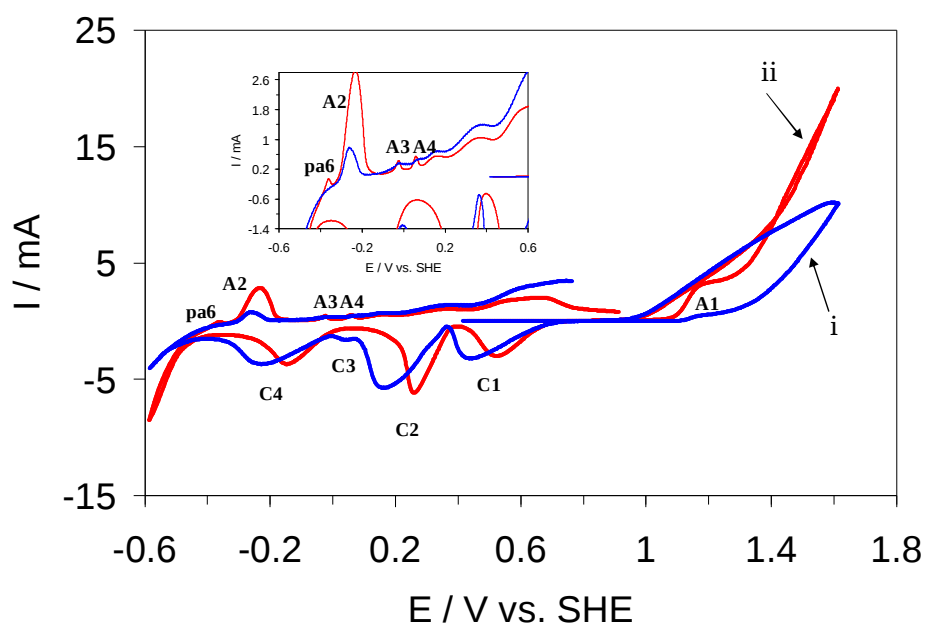


Figura 5.1. Voltamperogramas típicos que caracterizan el comportamiento electroquímico del electrodo CPE con: i) cristal de calcopirita, CPE-CP e ii) concentrado de calcopirita, CPE-CC, (20% mineral) en 1.7 M H_2SO_4 . $\nu = 0.1Vs^{-1}$. Iniciando el barrido de potencial en dirección positiva a partir del $I_{OCP} = 0.415 V$

La comparación en los voltamperogramas obtenidos de los electrodos de pasta de carbono-cristal de calcopirita, CPE-CP (figura 5.1 i) y concentrado de calcopirita, CPE-CC (figura 5.1 ii) muestran picos de oxidación y de reducción que en su mayoría corresponden a la calcopirita [Nava, D. y González., 2006, y capítulo 4]; excepto que en el concentrado se observa la aparición de un pico, **pa6**, (Fig 5.1 ii, recuadro) característico de la oxidación de Pb^0 (ecuación 5.1) proveniente de la reducción de galena (ecuación inversa 5.1) [Cisneros-

González y col., 2000, Nava y col., 2002]. En el mismo voltamperograma del concentrado se observa la desaparición del pico **C3** (figura 5.1 ii), así como un desplazamiento, de los picos de reducción (**C1**, **C2** y **C4**) hacia valores de potencial menos negativos y un mayor incremento en la magnitud en la corriente de la meseta **A1** y del pico **A2** (figura 5.1 ii). Este comportamiento voltamperométrico, muestra que la reactividad de disolución de la calcopirita en un concentrado, es modificada por la presencia de los otros sulfuros metálicos, aun cuando éstos se encuentran en menor proporción.



Con el fin de discernir, si la reactividad de oxidación de la calcopirita en el concentrado es activada o inhibida, en este trabajo, se lleva a cabo el estudio comparativo entre el comportamiento de oxidación potencioestática del cristal de calcopirita (CPE-CP) y la del concentrado (CPE-CC). Los resultados del concentrado se obtuvieron utilizando la misma estrategia experimental empleada en el CPE-CP (sección 2.7), utilizando los mismos valores de potencial impuestos en el intervalo $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215 \text{ V vs. SHE}$.

5.1.2. Estudio comparativo de la disolución del CPE-CP y CPE-CC bajo el control de una serie de potenciales anódicos impuestos, E_{anod} .

La figura 5.2 muestra los cronoamperogramas típicos del concentrado de calcopirita, obtenidos a diferentes pulsos de potencial. En general, la corriente anódica se incrementa como una función del potencial anódico E_{anod} . Los cronoamperogramas que corresponden a los potenciales aplicados en $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 0.915 \text{ V}$ (figuras 5.2 a, b y c) muestran que la corriente decae en función del tiempo, hasta alcanzar un estado estacionario, en $t = 50 \text{ s}$. Los cronoamperogramas obtenidos en $1.015 \leq E_{\text{apl}} \leq 1.065 \text{ V}$, (figuras 5.2 d-g) presentan incrementos considerables en la corriente, comparados con los obtenidos de las figuras 5.2 a-c, además de mostrar zonas específicas de reactividad, (donde la corriente crece y decrece en función del tiempo), alcanzando un estado estacionario en $t = 100 \text{ s}$. En $E_{\text{anod}} > 1.115 \text{ V}$ (figuras 5.2 h-i), las corrientes son mayores con respecto a las anteriores, presentando

decaimientos de corriente en función del tiempo, hasta alcanzar estados de oxidación continua en $t = 30$ s. El comportamiento que presenta cada transiente de corriente, anteriormente descrito, está relacionado con el mecanismo de oxidación de los sulfuros contenidos en el concentrado.

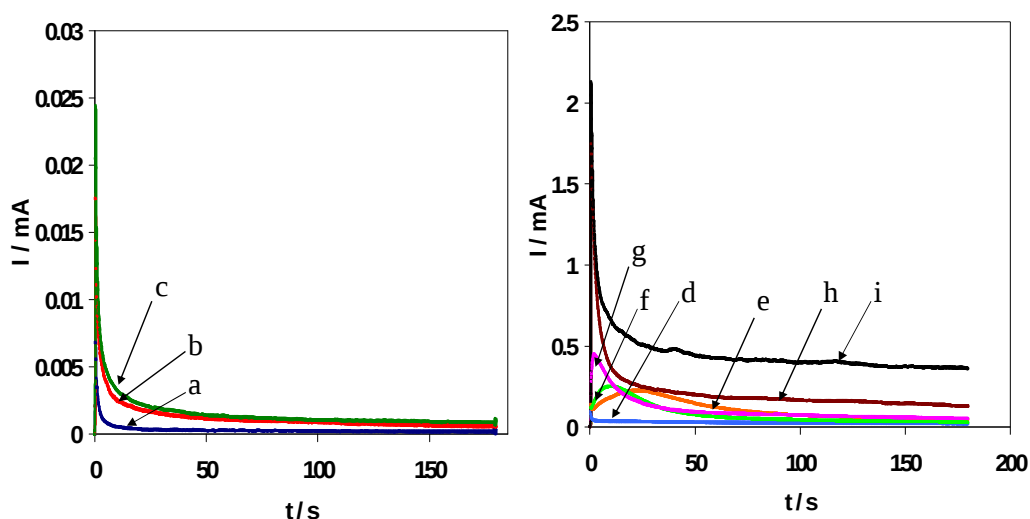


Figura 5.2 Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-CC (20 % mineral) en 1.7 de H_2SO_4 . Imponiendo los siguientes pulsos de potencial, E_{anod} : a) 0.615 V, b) 0.715V, c) 0.915V, d) 1.015 V, e) 1.035, f) 1.045 V, g)1.065 V, h)1.115 V, i)1.165 V.

A partir de los cronoamperogramas obtenidos de los diferentes pulsos anódicos impuestos, se evaluó la carga total asociada. Los valores de carga, fueron determinados como una función del pulso de potencial anódico, E_{anod} y fueron comparados con los obtenidos del cristal de calcopirita (Figura 5.3)

De acuerdo al comportamiento de disolución mostrado entre el concentrado y el cristal de calcopirita, se identifican al menos dos zonas de potencial en donde se observan las principales diferencias entre ambos mecanismos. La zona I, muestra que la disolución oxidativa del concentrado (figura 5.3 ii zona I), es mayor con respecto a la del cristal de

calcopirita (figura. 5.3i zona I). La siguiente zona, está considerada como la zona de máxima oxidación (mox), observándose una disolución más cuantitativa en el cristal de calcopirita., aún cuando el proceso disminuye en $E_{\text{anod}} = 1.175 \text{ V vs. SHE}$ (figura. 5.3, zona de mox). En este sentido, el proceso de oxidación del concentrado de calcopirita, muestra la ventaja de ser progresivo (figura. 5.3, zona de mox), debido a la oxidación de los otros sulfuros metálicos contenidos en el concentrado.

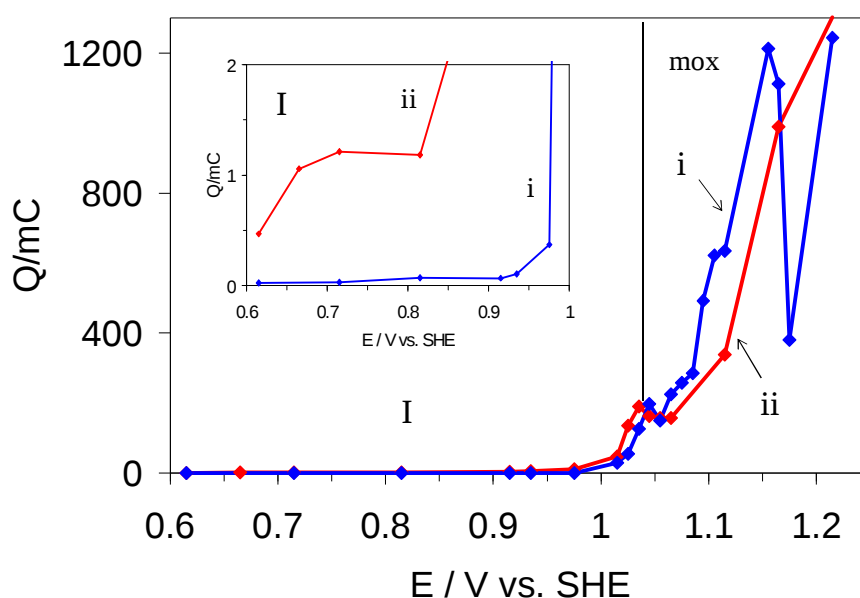


Figura 5.3. Variación de la carga asociada a la oxidación potencioestática, en función del potencial anódico aplicado a los CPE: i) cristal de calcopirita (CPE-CP) e ii) concentrado (CPE-CC). Sin agitación del electrolito en 1.7 M H_2SO_4 . El recuadro muestra una ampliación de la zona I.

Para obtener una mayor información acerca del mecanismo de disolución oxidativa de la calcopirita contenida en el concentrado, se llevó a cabo la comparación del análisis de los iones metálicos desprendidos en la solución durante la oxidación potencioestática aplicada a los CPE-CC y a los CPE- CP. Este análisis se lleva a cabo por la técnica de ASV utilizando electrodos MFE. Por otra parte, se lleva a cabo el estudio comparativo de la caracterización

de las superficies modificadas de los electrodos del concentrado y de calcopirita, por las técnicas de CV y XPS.

5.2. Análisis de los iones metálicos que se desprendieron en la solución durante la oxidación potencioestática impuesta al CPE-CC.

Las curvas ASV (figura 5.4) obtenidas de los iones metálicos que se desprendieron en la solución después de haber aplicado pulsos de potencial, E_{anod} al CPE-CC en el intervalo potencial ($0.615 \leq E_{\text{anod}} < 1.215$ V), permitieron determinar iones Cu (II) y iones Pb (II) provenientes del concentrado. Observando que la corriente de los picos en cada ion metálico incrementa su magnitud conforme el potencial aplicado es cada vez más positivo.

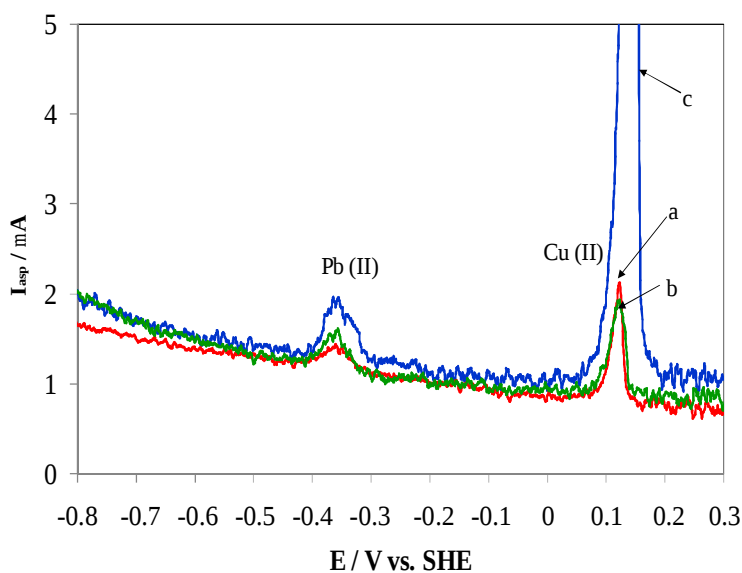


Figura 5.4. Algunos voltamperogramas obtenidos de la redisolución anódica (ASV), que detectan el incremento de la cantidad de cobre y plomo presentes, después de haber impuesto, previamente pulsos de potencial anódico al CPE-CC en a) 0.615V, b) 0.915 V, c) 1.015V.

La cantidad limitada de zinc presente en el concentrado ($\text{Conc. Zn} < 10^{-11} \text{ M}$), impidió que sus iones fuesen detectados por la técnica de ASV. Para la determinación de hierro, se requiere de cambiar las condiciones del medio electrolítico, por este motivo, sólo se presentan los picos correspondientes al cobre y al plomo.

A partir de los voltamperogramas de ASV (figura 5.4), se obtuvieron las magnitudes de las corrientes del pico asociado al cobre y al plomo, I_{asp} . El I_{asp} , se evaluó restando la corriente capacitiva del pico máximo de corriente para cada uno de los picos metálicos correspondientes.

La figura 5.5 muestra la corriente asociada a los picos de redisolución anódica (I_{asp}) como función del potencial anódico impuesto al CPE-CC, comparándolo con el CPE-CP, en el intervalo de $0.615 \leq E_{\text{anod}} < 1.215 \text{ V vs. SHE}$. La comparación de los iones metálicos analizados por ASV, en la zona I ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$), para ambos sulfuros (figura 5.5) muestra que la oxidación del cristal de calcopirita produce poca cantidad de iones Cu (II), esta cantidad es tan pequeña que no son detectados por ASV (recuadro de la figura 5.5 i). Este comportamiento se debe a la formación de la capa pasiva que impide el paso difusional de las especies cargadas (Nava, D. y col., 2006 y capítulo 4). Mientras que la solución proveniente de la oxidación potencioestática del concentrado, se detectan iones cobre (figuras 5.4 y 5.5 ii) y plomo (figuras 5.4 y 5.5 iii), señalando que en la zona I, ocurre la oxidación simultánea de la calcopirita y la galena.

La cantidad predominante de iones Cu (II) provenientes del concentrado, con respecto a los iones Pb (II), (figura. 5.4 b y c), indica que aún cuando la galena se oxidada en esta zona de potencial, la determinación de los iones plomo en la solución es afectada por la precipitación de anglesita (PbSO_4).

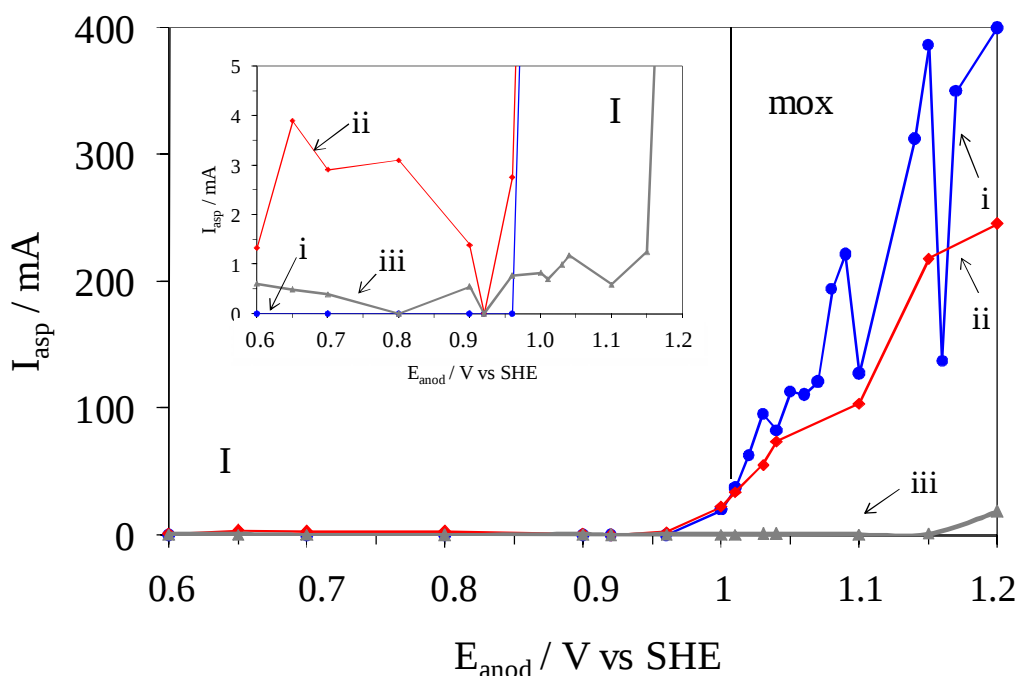


Figure 5.5. Picos de corriente de redisolución anódica (I_{asp}) vs. E_{anod} . Los I_{asp} fueron obtenidos a partir de las corrientes ASV máximas de los iones metálicos, previamente disueltos al haber aplicado un pulso de potencial anódico, E_{anod} a los CPE-CP y CPE-CC. i) Cu (II) del CPE-CP, ii) Cu (II) del CPE-CC, iii) Pb(II) del CPE-CC.

Para conocer mejor los procesos que ocurren en el concentrado, en la zona de potencial I, se llevó a cabo el estudio comparativo del comportamiento voltamperométrico de las especies químicas formadas potencioestáticamente en los CPE-CC y CPE-CP.

5.3 Estudio comparativo de la caracterización de las especies químicas formadas potencioestáticamente, aplicando valores de potencial que se encuentra en la zona I, a los CPE-CC y CPE-CP por la técnica CV y XPS.

Los voltamperogramas que representan la comparación de las superficies modificadas del CPE-CP y del CPE-CC en $E_{anod} = 0.915$ V (figura 5.6), muestran que, en el cristal de calcopirita aparece el comportamiento resistivo (figura 5.6 ai), atribuido al polisulfuro no estequiométrico de *comportamiento pasivo*, $Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$, donde $s > r$ (Nava, D y col.,

2006 y capítulo 4); mientras que en el concentrado, aparece el proceso reversible $a1'/c1'$ (figura 5.6 aii), característico de la óxido- reducción del polisulfuro no estequiométrico de *comportamiento activo*, ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$). De esta manera se hace notar, que en el concentrado, la reacción de oxidación de la calcopirita donde se forma el polisulfuro activo, ocurre en valores de potencial menos positivos en comparación con el proceso de oxidación del cristal de calcopirita.

Lo anterior muestra, que el proceso de oxidación de la calcopirita se favorece de manera energética en la zona I, por la presencia de otros sulfuros minerales. Al caracterizar, estas mismas superficies modificadas en $E_{anod} = 0.915$ V en los CPE-CP y CPE- CC en sentido negativo, se ratifica la ruptura de la pasividad en la calcopirita contenida en el concentrado, pues se observa la formación del pico catódico $c3''$ (figura 5.6 bii), característico de la superficie modificada en el cristal de calcopirita en $E_{anod} = 1.045$ V (figura 4.9 ii), que demuestra que el comportamiento resistivo ha desaparecido.

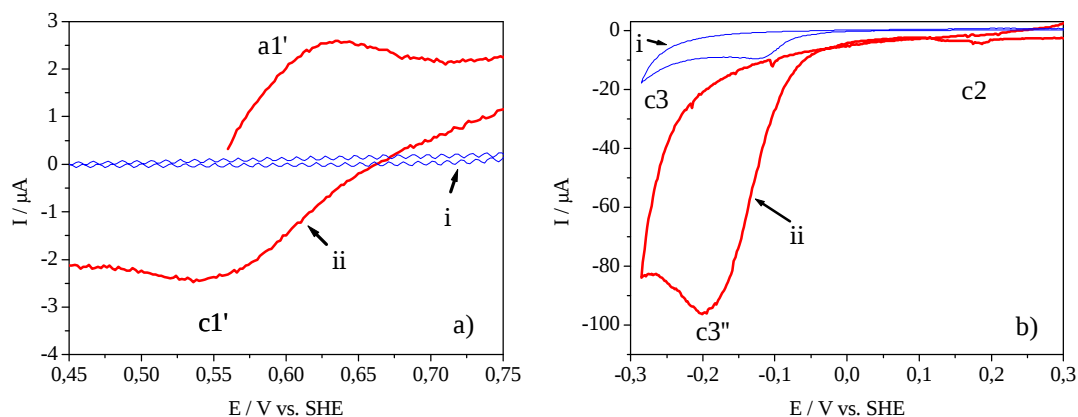


Figura 5.6. Voltamperogramas típicos que caracterizan la superficie modificada previamente, en $E_{anod} = 0.915$ V, a los CPE: i) calcopirita pura CPE-CP, ii) concentrado de calcopirita CPE-CC (20% mineral). En 1.7M H_2SO_4 a una velocidad de 0.1 Vs,⁻¹ iniciando en dirección: a) positiva, b) negativa.

La pronta disolución de la galena y la calcopirita, en potenciales menos positivos, indica que la reactividad de oxidación de ambos minerales es ocasionada probablemente por la influencia de la esfalerita, ZnS. De acuerdo al concepto de interacción galvánica, el sulfuro mineral con el potencial de reposo más positivo, en este caso la CuFeS_2 ($E_R = 0.53 \text{ V vs.SHE}$) y la PbS ($E_R = 0.28 \text{ V vs.SHE}$) se protegen galvánicamente actuando como cátodo, mientras que el mineral con el potencial de reposo más negativo, como la ZnS ($E_R = -0.24 \text{ V vs.SHE}$) actúa como ánodo [Crundwell, 1998]. Esto indicaría que en valores de potencial menores a los de la zona I (recuadro de la figura 5.3), sucede la interacción galvánica entre $\text{ZnS} \leftrightarrow \text{PbS}$, dando lugar a la oxidación inicial de la esfalerita (ecuación 5.1.1 de la tabla 5.1), enseguida de este proceso, ocurre la interacción entre $\text{PbS} \leftrightarrow \text{CuFeS}_2$ en el que se lleva a cabo la oxidación inicial de la galena (ecuación 5.1.2 de la tabla 5.1), mientras que en valores próximos a 0.615 V sucede la oxidación inicial de la calcopirita (ecuación 5.1.3 y / o 5.1.4 de la tabla 5.1). De esta manera se justifica que el proceso de oxidación de la calcopirita donde se forma el polisulfuro activo, se lleve a cabo en el intervalo de potencial $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$ (ecuación 5.1.5 de la tabla 5.1), así como la disolución continua de la galena (ecuación 5.1.6 de la tabla 5.1). De acuerdo a los estudios realizados por XPS en el capítulo 4, donde se determinó que se forma un azufre neutral (S_8^0) en todo el intervalo de potenciales de oxidación ensayados, en éste capítulo se proponen las reacciones electroquímicas asociadas a la calcopirita, referidas con respecto a esta especie, tabla 5.1. Mientras que las ecuaciones químicas asociadas a la esfalerita y a la galena son propuestas de datos termodinámicos y de la literatura. (Ver apéndice 4).

*Tabla 5.1. Reacciones electroquímicas inducidas por la imposición de un potencial anódico E_{anod} , en la superficie del CPC-CC, en 1.7M H_2SO_4 **

Intervalo de Potencial V / SHE	Reacciones electroquímicas	
Concentrado		
$E_{anod} < 0.615$	$ZnS \rightarrow Zn^{2+} + (1/8)S_8^0 + 2e^-$	5.1.1
	$PbS \rightarrow Pb^{2+} + (1/8)S_8^0 + 2e^-$	5.1.2
	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t} + rCu^{2+} + sFe^{3+} + (t/8)S_8^0 + (2r+3s)e^-$	5.1.3
	$Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t}$ capa pasiva	
$0.615 \leq E_{anod} < 0.915$	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{3+} + (z/8)S_8^{0-} + (2x+3y)e^-$	5.1.4
	$PbS \rightarrow Pb^{2+} + (1/8)S_8^0 + 2e^-$	
	ó	
	$PbS + 4H_2O \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$	5.1.5
	$Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ capa activa	

*Las ecuaciones químicas asociadas a la esfalerita y a la galena son propuestas de datos termodinámicos y de la literatura. (Ver apéndice 4).

Desafortunadamente el análisis por ASV, de las soluciones resultantes de la oxidación potencioestática aplicada al CPC-CC, no determinó la presencia de iones Zn (II), que prueben la disolución de la esfalerita en la zona I. Esto quizás, puede deberse a la poca cantidad de esfalerita contenida en el concentrado (5.0 %) en comparación con la galena (16.6%) y la calcopirita (71.1%). Por esta razón también se recurrió al estudio de caracterización superficial por la técnica de XPS.

5.3.1 Estudio de caracterización superficial de las especies químicas formadas potencioestáticamente en el CPE-CC, por la técnica de XPS.

La figura 5.7, muestra como ejemplo, el espectro panorámico de la superficie del concentrado de calcopirita, sin un previo tratamiento electroquímico. Observando picos prominentes de los átomos de Cu, Fe, Pb, y S; que forman parte de la composición de la calcopirita y la galena; así como unas pequeñas señales de los picos fotoelectrónicos que corresponden al átomo de Zn, lo que prueba la poca cantidad de esfalerita en el concentrado. Es importante recordar que en esta técnica el límite de detección es de 0.5 % en concentración atómica. También se observan los átomos de C y O, característicos de la contaminación, proveniente de los gases residuales, en el sistema de vacío del XPS.

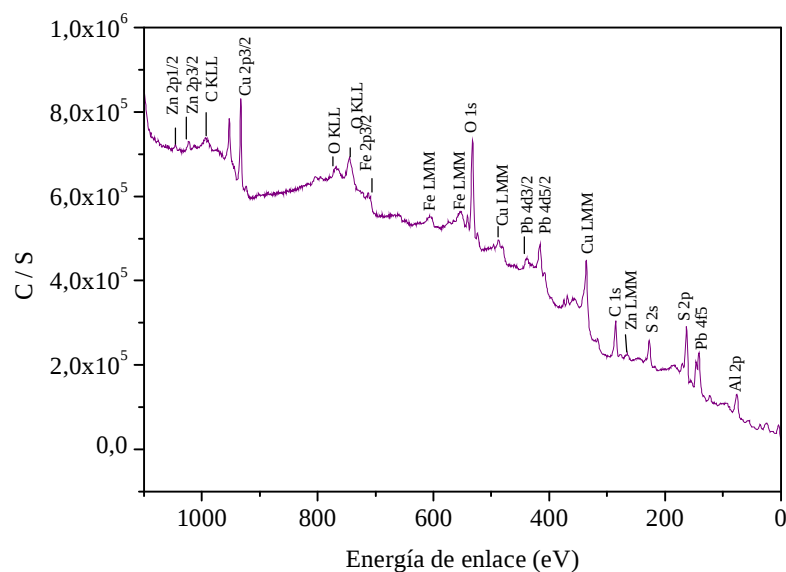


Figura 5.7 Espectro panorámico de XPS de la superficie que proviene del concentrado de CuFeS_2 .

El estudio multi-región muestra, para el intervalo de energía atómica del Zinc (figura 5.8), el pico fotoelectrónico $\text{Zn } 2p_{3/2}$ proveniente de una superficie del concentrado de

calcopirita, en el que aún no se le ha hecho un tratamiento electroquímico. De esta manera se logra mostrar por XPS la detección de la esfalerita presente en el concentrado. Así también, al caracterizar las superficies modificadas en los valores de potencial, que se encuentran en la zona de potencial I ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$), se observa la disminución de la intensidad del pico fotoelectrónico Zn $2p_{3/2}$, señalando la casi ausencia de este mineral en la superficie del concentrado oxidado potenciales; confirmando de esta manera, la casi completa disolución de este sulfuro mineral en la zona I.

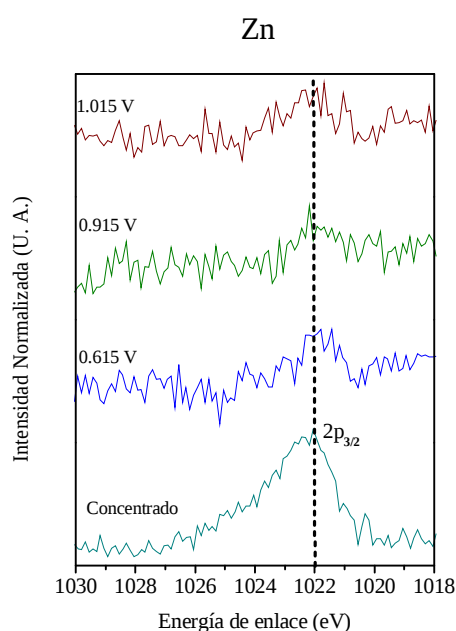


Figura 5.8 Espectro normalizado de XPS, de la región atómica de Zinc, para las superficies del ES-CC, no modificada (Concentrado) y las superficies modificadas en 0.615 V, 0.915 V, y 1.015 V.

Con respecto a la región atómica de plomo (figura 5.9 a), se puede observar que a partir de la superficie del concentrado sin un previo tratamiento electroquímico, el pico principal Pb $4f_{7/2}$ es ancho y aparece desplazado hacia valores de energía de enlace mayores; de acuerdo a Nowak y Laajalehto (2000) esto se debe, a la presencia de varias especies químicas, como: PbSO_4 , PbO y $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$. La superficie modificada en, $E_{\text{anod}} = 1.015 \text{ V}$ (figura 5.9 a), muestra un notorio desplazamiento del pico fotoelectrónico, Pb $4f_{7/2}$ en

valores de energía de enlace en 139.6 ± 0.1 eV, valor que corresponde al sulfato de plomo, (PbSO_4). Este comportamiento revela que en valores de potencial $E_{\text{anod}} > 0.915$ V, predomina cada vez más la presencia de esta especie (PbSO_4). La existencia del PbSO_4 , es ratificada, analizando la región atómica de azufre (figura 5.9 b), en el que se puede apreciar, la aparición del pico fotoelectrónico S 2p en 169.0 ± 0.1 eV, característico del estado de oxidación de azufre, S^{6+} referente a SO_4^{2-} desde la superficie del concentrado en la que aún no se ha llevado un previo tratamiento electroquímico.

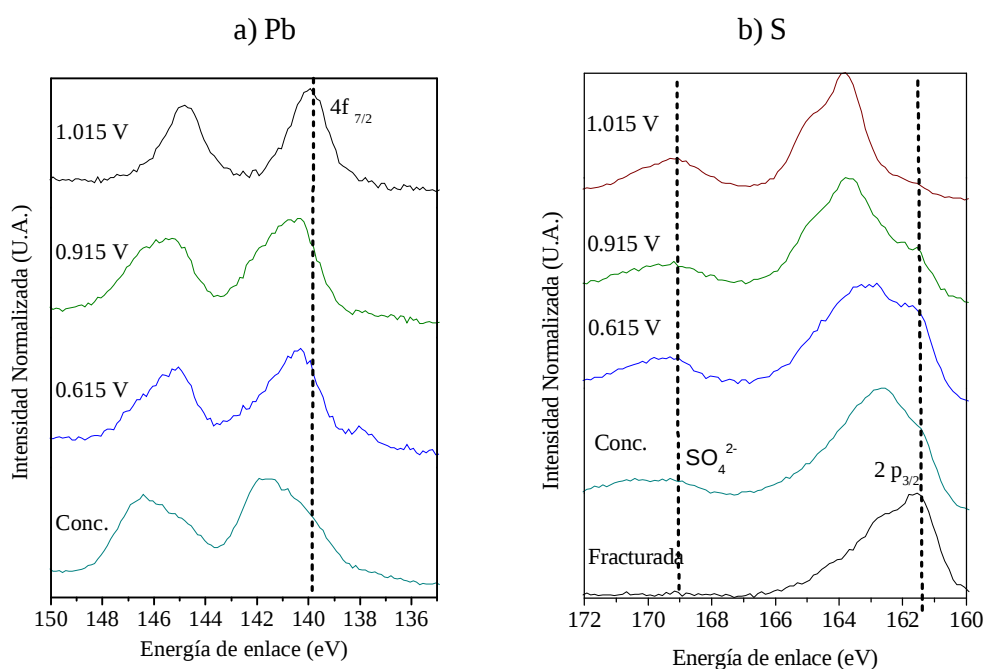


Figura 5.9 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de: a) Pb y b) S, correspondientes a cuatro superficies: cristal fracturado, concentrado de calcopirita sin un previo tratamiento electroquímico y las superficies modificadas en $E_{\text{anod}} = 0.615$ V, 0.915 y 1.015 V vs. SHE.

Los resultados anteriores, prueban que a mayor valor de potencial anódico impuesto, la galena se oxida liberando cantidades considerables de iones Pb (II); sin embargo, estos iones al estar en contacto con el medio (1.7 M H_2SO_4) forman anglesita (PbSO_4), lo que impide una mayor detección de estos iones por la técnica de ASV, en todas las soluciones

resultantes de la imposición de potenciales, que se encuentran en el intervalo de potencial $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.615$ V (figura 5.5iii). Lo que también es importante hacer notar, que sólo en superficies modificadas con $E_{\text{anod}} > 0.916$ V, el pico fotoelectrónico, Pb $4f_{7/2}$ aparece en la zona correspondiente al PbSO_4 ; esto indica que esta especie no se forma sólo por la interacción de los iones Pb^{2+} liberados por la galena y los sulfatos del medio electrolítico. Esta formación es el resultado de la oxidación del sulfuro de los minerales presentes en el concentrado, a iones sulfatos, que sólo se lleva a cabo en esta región de potenciales.

Por otro lado, también se llevó a cabo un estudio de la región atómica de cobre y hierro. Para el caso del átomo de cobre, fue necesario calcular el parámetro Auger α^* (Apéndice 4), para ratificar el estado de oxidación de este elemento y poderlo asociar a algún compuesto; mientras que para el hierro, fue importante llevar a cabo el estudio de deconvolución (Apéndice 3), en el que se encontró un pico fotoelectrónico referido al FeS (706.8 eV,) proveniente del concentrado y valores de energía de enlace (708.3 eV). que corresponde a especies de hierro que pertenecen a la estructura de la calcopirita

Estos estudios ratificaron la prematura oxidación de la calcopirita en la zona I de potencial ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015$ V), debido a que se obtuvieron los valores del parámetro Auger, $\alpha^* = 1850.3$ eV (Apéndice 3) y del pico fotoelectrónico Cu $2p_{3/2}$ (BE = 932.4 eV) que corresponde a la covelita, CuS.

5.4 Conclusiones.

Los resultados obtenidos por la técnica de XPS, resultaron ser consistentes con los obtenidos por la técnica de CV, por lo que validan la estrategia experimental utilizada en este trabajo, para identificar cambios en la reactividad de oxidación de la calcopirita, contenida en un concentrado.

El estudio comparativo entre un cristal de calcopirita y un concentrado de calcopirita, permitió constatar que la reactividad de la calcopirita contenida en un concentrado se modifica por la presencia de otros sulfuros minerales, a pesar de su bajo contenido en peso.

La detección de iones cobre y plomo, de las soluciones resultantes de la oxidación potencioestática aplicada al CPE-CC en valores de potencial que pertenecen a la zona I ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015$ V), así como el estudio del comportamiento voltamperométrico de las superficies modificadas del CPE-CC en los mismos valores de potencial de la zona I, donde aparece el proceso reversible **a1'/c1'**, y el estudio por XPS donde se confirma la oxidación de la esfalerita, por la ausencia de Zn en las mismas superficies modificadas; confirman que la oxidación de la calcopirita, es favorecida energéticamente por la presencia de otros sulfuros minerales. Así también se prueba que la baja cantidad de iones plomo en la solución, es debida a la formación de anglesita (PbSO_4).

Hasta este momento se ha podido diferenciar que la reactividad de la calcopirita es favorecida en este concentrado industrial; sin embargo aún falta por discernir que sulfuro mineral es el que ocasiona el favorecimiento de la disolución de la calcopirita.

Conclusiones Generales

CONCLUSIONES GENERALES

Parte de la producción mundial de cobre ha sido obtenida a partir de sulfuros secundarios, susceptibles de ser oxidados, como: la calcocita (Cu_2S), la bornita (Cu_5FeS_4) y la covelita (CuS); así como, de otros sulfuros mixtos. Sin embargo, la explotación de estos sulfuros durante siglos, ha originado su escasez, quedando como alternativa el sulfuro de cobre más abundante en la naturaleza, pero también, el más refractario en los procesos de lixiviación, “la calcopirita”, (CuFeS_2). Debido a la problemática que presenta la CuFeS_2 , se han llevado a cabo, diversos estudios cinéticos de lixiviación química de concentrados con elevado contenido de este mineral, en diferentes medios (ácido nítrico, cloruros, sulfatos, entre otros) y en condiciones tanto oxidativas, como de reducción. En todos los medios y condiciones estudiadas, se ha mostrado que el proceso de disolución inicial se pasiva rápidamente, incidiendo en la baja extracción de cobre del mineral. La naturaleza pasiva, tanto en los procesos de oxidación como de reducción, han sido objeto de debate. Se derivan diversas hipótesis debido a la formación de diferentes especies químicas provenientes de diferentes medios lixiviantes; así como de variaciones en la temperatura, y el difícil control de muestreo que se tiene para seguir el proceso. Por lo que para mejorar la eficiencia de lixiviación de la calcopirita se requiere de una mayor comprensión del mecanismo de su disolución, a través de estudios que controlen los procesos ocurridos. En el campo de la electroquímica los procesos pueden ser controlados, sustituyendo al agente oxidante o reductor por un potencial determinado.

Las permanentes incógnitas, en el mecanismo tanto de oxidación, como de reducción de la calcopirita, así como los cambios de reactividad en el proceso de oxidación, que puede presentar este sulfuro mineral en un concentrado industrial, fueron motivo de interés para llevar a cabo este trabajo. Para responder a esta incógnitas, en este trabajo se estableció una estrategia experimental que permite seguir el mecanismo de oxidación, y de reducción de un cristal de calcopirita; así como el estudio de la reactividad de oxidación de la calcopirita contenida en un concentrado; mediante la generación potencioestática de especies químicas; caracterizadas tanto por la técnica de voltamperometría cíclica(CV), como por la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

Los resultados obtenidos en este trabajo, por la técnica de XPS, resultaron ser consistentes con los propuestos en el análisis de los resultados obtenidos por la técnica de CV, demostrando la capacidad de la estrategia experimental utilizada, para seguir satisfactoriamente, el mecanismo de oxidación y de reducción de un cristal de calcopirita. Permitiendo utilizar esta misma estrategia de estudio, a un concentrado industrial, constatando cambios en la reactividad de la calcopirita.

A diferencia de estudios presentado por otros autores, este trabajo muestra, zonas de potencial nunca antes discutidos, tanto en reducción como en oxidación, en donde la calcopirita puede ser reducida o bien oxidada de manera más cuantitativa. Esta información contribuye al mejoramiento de lixiviación de la calcopirita a nivel industrial.

En el estudio del mecanismo de reducción, se observó que, en el potencial de $0.115 \geq E_{\text{cat}} \geq -0.085$ V vs. SHE, se forma un intermediario cuya estructura cristalina, se encuentra entre la calcopirita, CuFeS_2 y la bornita, Cu_5FeS_4 , como la talnakita, $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ ($9\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$). La reducción de la talnakita ($\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$) es lenta, comenzando a transformarse a bornita (Cu_5FeS_4) hasta $E_{\text{cat}} < -0.085$ V vs. SHE. En la región de potencial de $-0.085 \geq E_{\text{cat}} > -0.185$ V vs. SHE, la bornita (Cu_5FeS_4), se descompone gradualmente ocasionando una transformación incompleta a calcocita, Cu_2S ($\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow 5\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S}$) llegando a estar presentes ambas especies, en esta región. La coexistencia de ambos sulfuros, demuestra que la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura se encuentran en valores de sobre-potencial, en las que aún no se ha llegado a las condiciones energéticas necesarias para la completa liberación del hierro.

El estudio mostrado en este trabajo, revela que la región de potencial donde se obtienen las condiciones energéticas necesarias para lograr una transformación inmediata y cuantitativa de bornita, Cu_5FeS_4 a calcocita, Cu_2S es en $-0.185 > E_{\text{cat}} \geq -0.285$ V vs. SHE. Asumiendo que ocurre la reacción de oxidación directa de calcopirita, CuFeS_2 a calcocita, Cu_2S

$(2\text{CuFeS}_2 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{S})$. Sugiriendo mantener un potencial, $E_{\text{cat}} = -0.385 \text{ V vs. SHE}$, para asegurar dicha transformación.

El estudio del mecanismo de oxidación de la calcopirita, muestra que en el intervalo de potencial $0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V vs. SHE}$, aparece el comportamiento resistivo, ocasionado por una lenta descomposición de productos transitorios, denominados polisulfuros no estequiométricos de *carácter pasivo*, $\text{Cu}_{1-t}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t}$. Debido a las condiciones de pH y valores de potencial donde se observa el comportamiento resistivo, se proponen dos posibles reacciones electroquímicas en donde es formado el polisulfuro de carácter pasivo: $(\text{CuFeS}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_{1-t}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t} + t\text{Cu}^{2+} + s\text{Fe}^{3+} + (t/8) \text{S}_8^0 + (2r+3s)\text{e}^-)$. Mientras que en el intervalo de potencial de $0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V vs. SHE}$, ocurre un mayor desprendimiento de iones cobre y hierro que da lugar a la formación de un polisulfuro con valores estequiométricos menores $(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z})$ denominado de *carácter activo*. Debido a que el hierro sale de manera preferente antes que el cobre, fue posible demostrar que en este intervalo de potencial, también se forma la covelita, CuS. Las condiciones energéticas alcanzadas en esta zona de potencial ($0.715 < E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V vs. SHE}$) dan origen a que la calcopirita se oxide hasta este sulfuro no estequiométrico de *carácter activo* $(\text{CuFeS}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z} + x\text{Cu}^{2+} + y\text{Fe}^{3+} + (z/8) \text{S}_8^0 + (2x+3y)\text{e}^-)$. Como ya se ha hecho mención, la reactividad de este polisulfuro origina su transformación a CuS como lo muestra la siguiente ecuación $(2\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z} + 3y \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2x\text{CuS} + y\text{Fe}_2\text{O}_3 + z/4\text{S}_8^0 + 6y \text{H}^+ + 6y\text{e}^-)$

El modelo Smart-Klauber, para identificar los distintos estados de oxidación del azufre en los espectros correspondientes de XPS, ayudaron a comprender que electroquímicamente, se genera un azufre neutral, S_8^0 , de propiedades físicas y químicas diferentes al azufre elemental. Dando lugar a la formación de capas de cadenas oligoméricas de S_8^0 , que permiten el paso difusional de especies cargadas. De esta manera es posible la identificación de la novelita, CuS; así como del azufre neutral, S_8^0 y la detección de una importante cantidad de iones Cu (II) en la región de potencial, $0.715 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.015 \text{ V}$, comprobando que el proceso de oxidación no es inhibido por la CuS o el S_8^0 , como había sido propuesto anteriormente por otros autores.

Por otro lado, el estudio comparativo del mecanismo de oxidación entre el cristal de calcopirita y el concentrado de calcopirita, muestra que el proceso inicial de la calcopirita contenida en el concentrado inicia en valores de potencial menos positivos que en el del cristal de calcopirita ($E < 0.615 \text{ V}$) ocurriendo la oxidación inicial de la calcopirita ($\text{CuFeS}_2 \Leftrightarrow \text{Cu}_{1-t}\text{Fe}_{1-s}\text{S}_{2-t} + r\text{Cu}^{2+} + s\text{Fe}^{3+} + (t/8) \text{S}^{\circ}_8 + (2r+3s) \text{e}^-$). Por lo que la oxidación de la calcopirita donde se forma el polisulfuro activo ($\text{CuFeS}_2 \Leftrightarrow \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z} + x\text{Cu}^{2+} + y\text{Fe}^{3+} + (z/8) \text{S}^{\circ}_8 + (2x+3y)\text{e}^-$) ocurre en la zona I, donde suele presentarse el fenómeno pasivo, en el cristal de calcopirita. De esta manera se muestra que el proceso de oxidación de la calcopirita que se encuentra en el concentrado, es beneficiado por la presencia de otros sulfuros metálicos presentes en el concentrado.

PERSPECTIVAS

Debido a la eficiencia que muestra la estrategia electroquímica utilizada en este trabajo, para el estudio de reactividad de sulfuros minerales en un concentrado industrial. En trabajos futuros se utilizará esta técnica para estudiar diferentes concentrados industriales; así también se explorará el efecto de disolución que presentan los sulfuros minerales contenidos en los concentrados por la adición de agentes oxidantes o bien de catalizadores.

Apéndices

Apéndice 1. Estudio de percolación eléctrica en el cristal de calcopirita y en el concentrado de calcopirita.

A1.1 Teoría de Percolación.

Durante muchos años la *teoría de percolación* se ha empleado exitosamente como herramienta para dar cuenta del comportamiento de muchos sistemas metal-aislante. Un modelo de percolación se puede considerar como una colección de puntos o sitios ocupados distribuidos en el espacio de tal manera que algunos pares de ellos están ligados entre sí de manera aleatoria. Un cluster es un grupo de puntos conectados entre sí y dos puntos pertenecientes a diferentes clusters están desconectados. Para alguna densidad crítica de puntos ocupados se tiene un cluster de tamaño infinito abarcando la mayor parte del sistema. Por encima de ese valor de densidad conocido como *umbral de percolación* se dice que el sistema está en el *estado percolante*. En una mezcla de partículas conductoras y aislantes la conductividad es cero fuera de la región percolante, esto es, debajo del umbral de percolación. Por encima de ese valor la conductividad es diferente de cero pues la existencia de un cluster infinito equivale a una trayectoria para el transporte de carga. La conductividad en tales sistemas se ha calculado encontrando que puede ser descrita por la expresión:

$$s = 1 / r \quad \text{A1.1}$$

$$r = R A / l \quad \text{A1.2}$$

Donde, s es la conductividad, ρ es la resistividad, R es la resistencia; A es el área del electrodo y mide, $A = 1.35 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, y l , es el grosor del electrodo y mide, $l = 1.54 \times 10^{-4} \text{ m}$.

A1.2 Medidas de resistividad eléctrica en función del porcentaje en peso del grafito en el cristal de calcopirita, CuFeS₂.

Para confirmar la presencia de las especies químicas propuestos en este trabajo, se llevó a cabo un estudio de caracterización superficial por la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). La información por esta técnica, se obtiene al hacer incidir fotoelectrones en la superficie del electrodo, al ultra alto vacío (UVH) del orden de 10^{-10} torr. Generalmente, este tipo de caracterización se lleva cabo directamente sobre el cristal del mineral modificado electroquímicamente. Desafortunadamente, el comportamiento electroquímico de los cristales, lleva implícito las propiedades semiconductoras del mineral y las características de la interface mineral-solución. De esta manera, es difícil llevar a cabo una comparación de los resultados obtenidos con los CPE-CP. Por esta razón, los electrodos utilizados para el estudio en XPS, fueron electrodos denominados sólidos de calcopirita ES-CP. Diseñados sin la presencia de aceite de silicón (alcanzando un UVH $\leq 10^{-8}$ torr) y con un mínimo porcentaje de grafito (20% en peso), permitiendo la conducción eléctrica del electrodo, dejando la contribución mineral/solución en el comportamiento electroquímico. Este porcentaje fue obtenido a través del estudio de percolación, en el que el tamaño de las partículas de grafito y del mineral, así como la relación en peso de éstos, fue variada para lograr la relación que permita la conducción eléctrica en los ES-CP.

La figura A1.1 muestra el comportamiento electroquímico del electrodo sólido de calcopirita (ES-CP), iniciando en dirección positiva. En un mismo tamaño de partícula (0.075 mm) tanto del mineral como del polvo de grafito. Obteniendo la coalescencia entre las partículas, formando una trayectoria infinita, permitiendo el transportar de carga, rebasando de esta manera, el umbral de percolación, de la conductividad eléctrica en una relación en peso de calcopirita-grafito, 80:20 %.

De acuerdo a lo anterior, se procedió a construir un electrodo sólido de calcopirita cuya relación en porcentaje en peso con el grafito es de 80:20%. Con el fin de mostrar la conductividad de los ES-CP y obtener datos confiables de las zonas de potencial donde ocurren los procesos tanto de oxidación como de reducción, mostrados en los CPE-CP,

se realizaron estudios de caracterización del comportamiento electroquímico en los electrodos, ES-CP, previos al análisis por XPS.

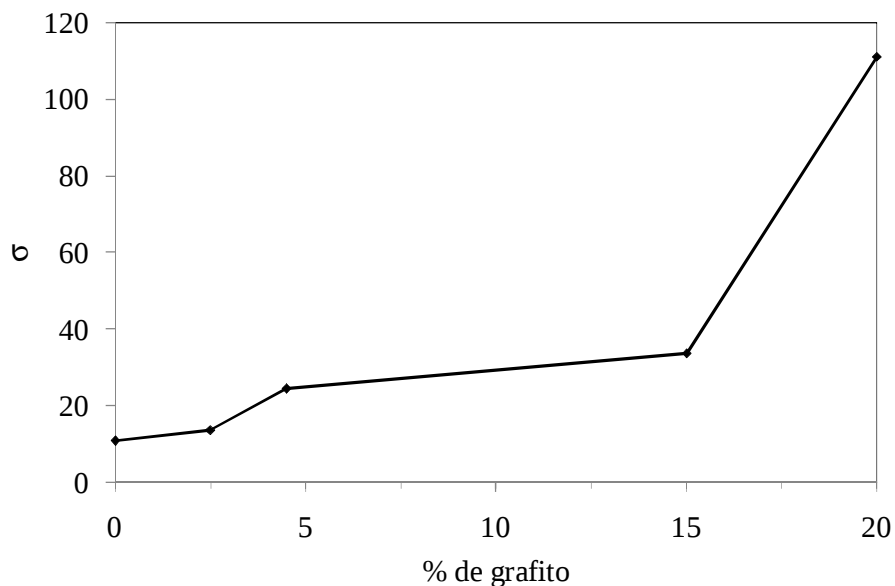


Figura A1.1 Conductividad σ en función de porcentaje del grafito en el cristal de calcopirita, con tamaño de partícula de 0.075 mm del cristal de calcopirita y 0.075 mm del polvo de grafito.

La figura A1.2 muestra el comportamiento voltamperométrico del electrodo ES-CP, con un mismo tamaño de partícula para el cristal fracturado de CuFeS_2 y del polvo de grafito (0.075 mm), y composición en peso 80:20 %. El barrido fue iniciado en dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto $E_{\text{OCP}} = 0.375 \text{ V vs. SHE}$. Es importante mencionar que este valor de OCP, presenta una diferencia de potencial, de tan sólo 0.04 V, frente a los CPE-CP. También es importante mencionar que la prueba se realizó sin agitar la solución y con una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} .

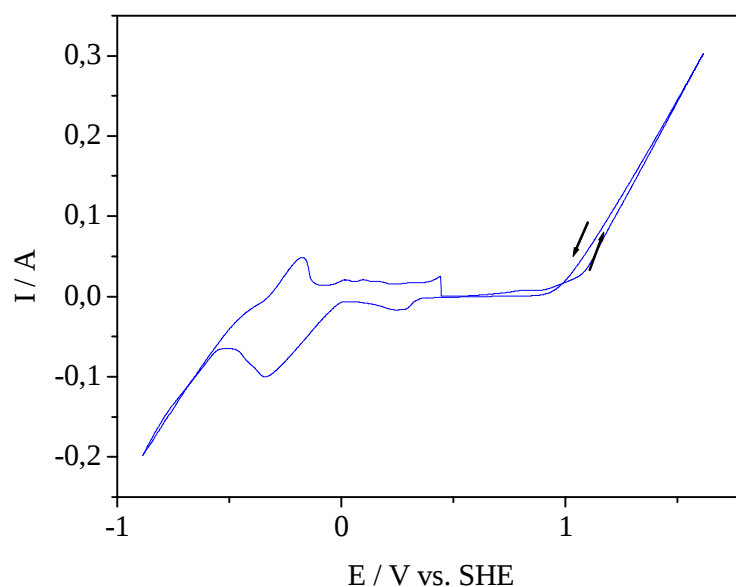


Figura A1.2. Voltamperograma típico del ES-CP (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $u = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva.

Para asegurar la presencia de las especies químicas generadas, en los mismos valores de potencial ($0.615 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.165 \text{ V}$) aplicados en los CPE-CP, se llevó a cabo la formación de los diferentes estados superficiales, sobre los ES-CP, a través de pulsos potencioestáticos, para después ser caracterizados a través del estudio del comportamiento voltamperométrico.

A1.2.2 Formación de especies en la superficie del electrodo compuesto de $CuFeS_2$ y grafito (80:20 % peso y tamaño de partícula 0.075 mm) mediante la imposición de los potenciales de oxidación, $E_{\text{anodi}}=0.615$ hasta 1.165 V vs. SHE

La figura A1.3, muestra los cronoamperogramas de seis pulsos de potencial de oxidación $E_{\text{anod}} = 0.615, 0.915, 1.015, 1.065, 1.115$ y 1.165 V vs. SHE . Las curvas corriente-tiempo en donde se impusieron los pulsos de potencial 0.615 y 0.915 V (figuras A1.3 a y b) demuestran que alcanzan su máximo a tiempos pequeños y posteriormente presentan un decaimiento característico de la oxidación de especies

sólidas pasivas en la interfase. Los cronoamperogramas obtenidos en $E_{\text{anod}} = 1.015$, 1.065, 1.115 y 1.165V (figuras A1.3 c, d, e, f) presentan incrementos notables en la corriente, mostrando zonas específicas de reactividad, hasta alcanzar un estado estacionario en $t > 180$ s. Cada transiente en corriente, ratifica los cambios en el mecanismo de oxidación en la calcopirita.

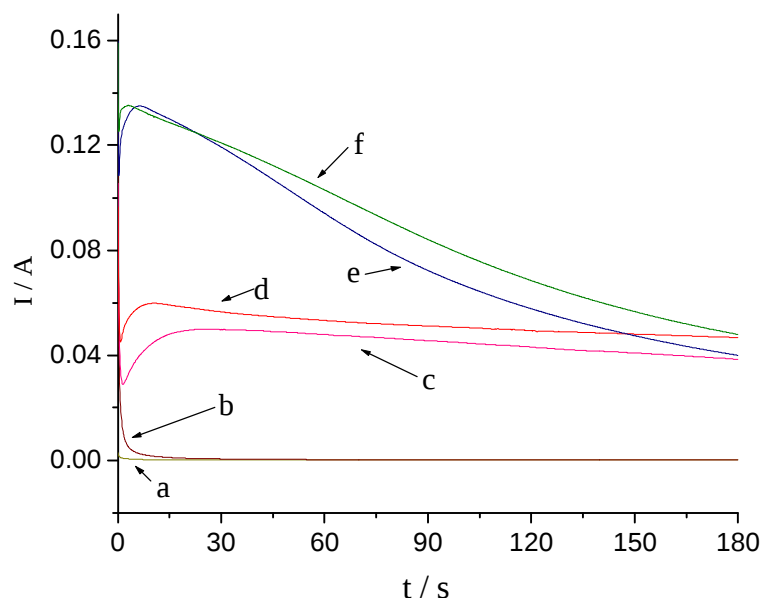


Figura A1. 3. Cronoamperogramas obtenidas sobre el electrodo nuevo de calcopirita compuesto con grafito (80:20% peso) en 1.7 de H_2SO_4 . Aplicando los siguientes potenciales de oxidación : a) 0.615 V y b) 0.915, c) 1.015, d) 1.065, e) 1.115, f) 1.165 V vs. SHE.

Para observar la respuesta electroquímica que presenta cada superficie modificada al haberle impuesto los pulsos de potencial $E_{\text{anod}} = 0.615$, 0.915, 1.015, 1.065, 1.115 y 1.165V vs. SHE. Se realizó un estudio de comportamiento electroquímico superficial por la técnica de Voltamperometría Cíclica.

A1.2.3 Estudio de identificación electroquímica, en los electrodos sólidos de calcopirita, ES-CP, compuestos por un 80% de CuFeS_2 y un 20 % de grafito, en peso y distinto tamaño de partícula: grafito (0.075 mm).

La figura A1.4, muestra el comportamiento voltamperométrico que caracteriza a las especies químicas, previamente formadas en $E_{\text{anod}} = 0.615, 1.015$ y 1.115 V vs. SHE en una solución renovada de $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$, utilizando como referencia, el voltamperograma de una superficie, que no ha sido modificada potencioestáticamente (figura A1.4 d). La caracterización se realiza iniciando el barrido en dirección positiva a partir del OCP. Cada curva voltamperométrica (figuras A1.4 a, b y c) muestra un comportamiento particular para cada especie química formada en cada pulso de potencial. El comportamiento voltamperométrico característico de cada especie resulta ser similar al que se obtiene en los CPE-CP. Los resultados anteriores demuestran que el diseño del electrodo nuevo compuesto por calcopirita y grafito (80:20% peso), presenta propiedades de conductividad semejantes a las del CPE-CP, por lo que entonces fue posible formar a las especies químicas, en la zona de potencial de $0.615 \leq E_{\text{anod}} < 1.315$ V. Una vez probado el comportamiento electroquímico y la reproducibilidad del electrodo, se prosiguió a la formación y caracterización superficial por XPS de las especies formadas por oxidación potencioestática.

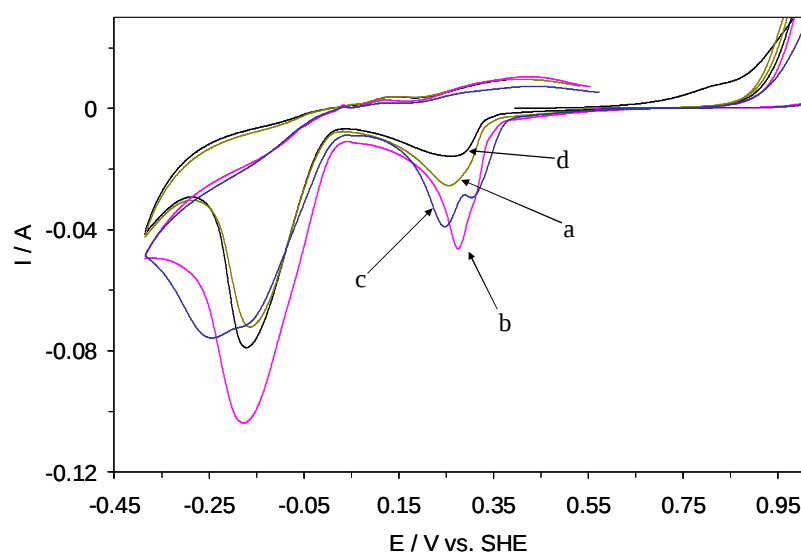


Figura A1.4. Voltamperogramas típicos obtenidos de la superficie modificada del electrodo nuevo de calcopirita compuesto con grafito (80:20% peso) en un electrolito renovado $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ ($v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y

sumergido en el electrolito recién preparado, dejándolo en reposo durante 30s, antes de iniciar el barrido. La superficie del electrodo fue oxidada durante 180s en los potenciales de oxidación, E_{anod} a) 0.615V, b) 0.1015 y c) 1.115 V vs. SHE. Estos voltamperogramas fueron comparados con una superficie no modificada como referencia (d). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva.

A1.2 Medidas de resistividad eléctrica en función del porcentaje en peso del grafito en el concentrado de calcopirita, $CuFeS_2$.

El electrodo compuesto con polvo del concentrado de calcopirita y grafito, mostró rebasar el umbral de percolación de la conductividad eléctrica, en una relación en peso de calcopirita-grafito, 80:20 % , pero con diferente tamaño de partícula, 0.045 mm de concentrado y 0.075 mm de grafito. Esto puede deberse a la diferencia de propiedades físicas que adquiere un concentrado durante el proceso de flotación (figura A1.5)

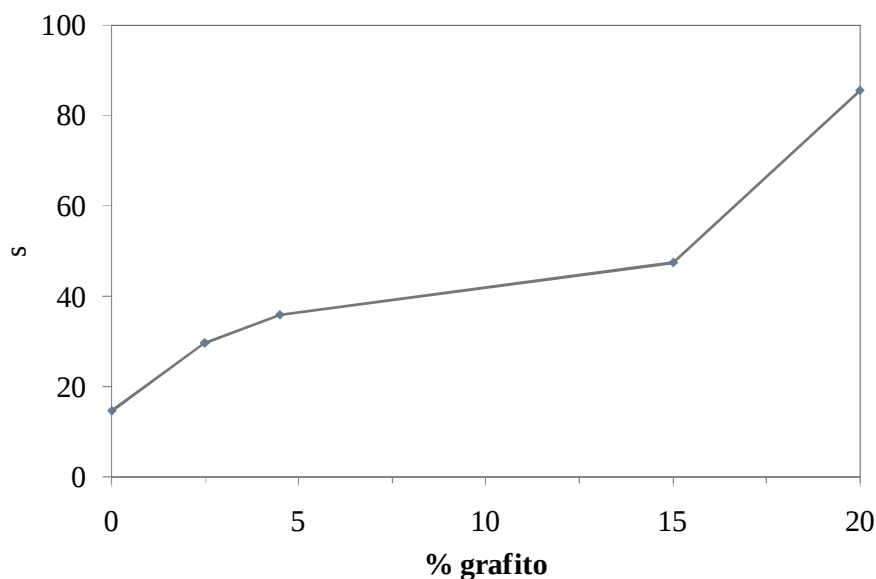


Figura A1.5 Conductividad s en función de porcentaje del grafito en el concentrado de calcopirita.

La figura A1.6 muestra el comportamiento voltamperométrico típico del electro sólido del concentrado de calcopirita, ES-CP, iniciando en dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto $E_{OCP} = 0.365$ V, presentando una diferencia de 0.05 V con respecto al CPE-CC. Este comportamiento es similar al observado tanto en el cristal de calcopirita, cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa (figura 3.1 del

capítulo 3), así como en el comportamiento que presentan los electrodos de ES-CP (figura 3.9, capítulo 3) también iniciando en dirección negativa. Por lo tanto se prueba el carácter conductor del ES-CC (80:20 % peso).

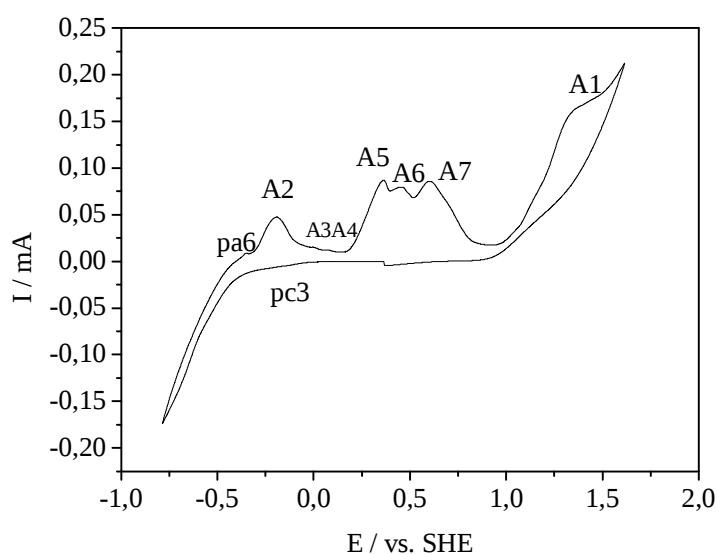


Figura A1.5. Voltamperograma típico del ES-CC (80:20 % peso) en 1.7M de H_2SO_4 , $u = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$, iniciando el barrido de potencial en dirección negativa.

Apéndice 2.

A2.1. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS).

La espectroscopía de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), es una técnica relativamente moderna. Kai Siegbahn de la Universidad de Upsala, Suecia, fue uno de los pioneros de XPS, recibiendo en 1981 el premio novel de física por sus trabajos [Siegbahn, 1969]. En sus comienzos la técnica se conoció como ESCA, espectroscopía de electrones para el análisis químico, por su inminente capacidad para identificar el estado de oxidación de un elemento.

Esta técnica consiste en irradiar la superficie de un compuesto o material con un haz monoenergético (monocromático) de rayos X, analizando la energía de los fotoelectrones que salen de él. Los equipos (figura A2.1) usualmente poseen una fuente dual de rayos X de Mg K α (1253.6 eV) y Al K α (1486.6 eV); sin embargo es mejor una fuente monocromática de cualquiera de éstas dos (*en una fuente monocromática, el espectro es más limpio pues se eliminan los satélites y la radiación de fondo, además el flujo de los electrones es mucho mayor que cuando se trabaja con una fuente dual a la misma potencia*). Los fotoelectrones son detectados y analizados por el detector de energía cinética, construyendo un espectro de número de electrones frente a la energía cinética o de enlace.

El recorrido medio los fotoelectrones en los sólidos es muy pequeño debido a que éstos provienen de pocas capas atómicas superficiales (4 a 50 Å). Para permitir que los fotoelectrones lleguen hasta el analizador es necesario retirar todo elemento de su trayectoria, necesitando de un ultra alto vacío (UHV) del orden de 10^{-10} torr, asegurando que estos fotoelectrones no colisionen ni se re combinen en el camino.

La espectroscopía fotoelectrónica es una técnica esencialmente no destructiva de la superficie y puede utilizarse para detectar la composición y el estado de oxidación de las capas atómicas mas externas de materiales.

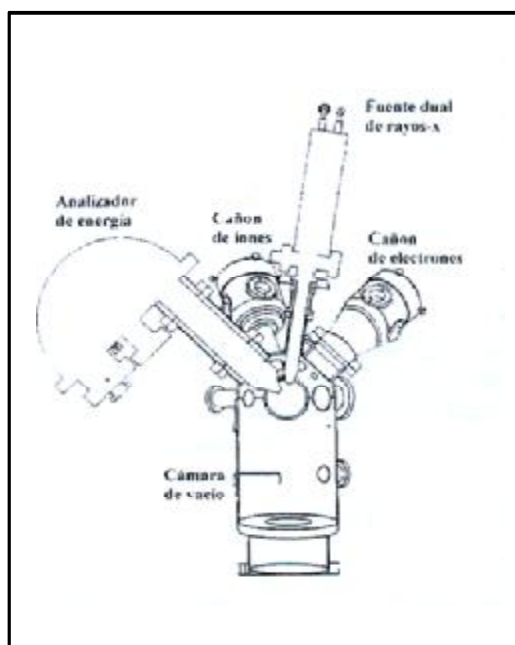


Figura A2. 1 Esquema del equipo de XPS.

A2.2. Principios de XPS

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos-X blandos. Cuando un fotón de energía $h\nu$ interacciona con un electrón en un nivel con una energía de enlace E_B (Binding energy), la energía del fotón se transfiere completamente al electrón (sin pérdida de energía), con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética, como lo muestra la ecuación A2. *Estos fotoelectrones son los que producirán los picos de los espectros, mientras que el resto de ellos sufren pérdidas de dispersión inelástica al emerger del material, contribuyendo a la formación del fondo.*

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B - e\phi$$

A2.1

Donde $e\phi$ es la función trabajo del equipo, es pequeña y casi constante.

Obviamente $h\nu$ debe ser mayor a E_B . El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de enlace electrónica, la medida de las energías cinéticas suministran un análisis elemental. En adición la ecuación A2.1, indica que cualquier cambio en las E_B son reflejadas en las E_{Kin} , esto significa que los cambios en el ambiente químico de un átomo, son detectados a través de los cambios de las energías fotoelectrónicas, ya que éstas proporcionan información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

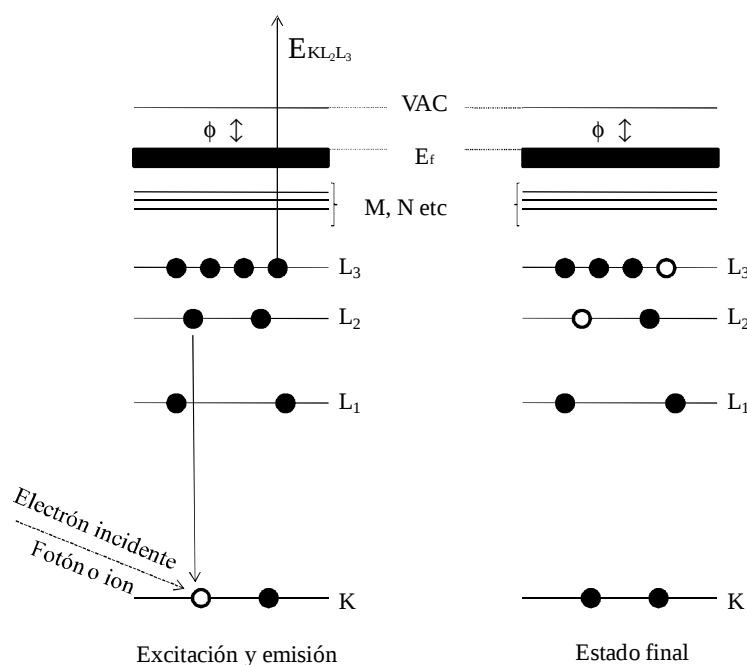


Figura A2.2 Esquema del Proceso Auger.

Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno, se muestran esquemáticamente en la figura A1.1. En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser $(h\nu - E_K)$, este hueco se ocupa mediante la una transición electrónica desde la capa L_2 . La energía $E_K - E_{L2}$ asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos-X característico, o perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es L_3 . La segunda de las posibilidades se denomina proceso Auger en honor a su descubridor.

El electrón emitido resultante se le denomina electrón Auger y su energía viene dada por:

$$E_{KL2L3} = E_K - E_{L2} - E_{L3}^* \quad A2.2$$

E_{L3}^* está con un asterisco porque es la energía de enlace del electrón en la capa L_3 en presencia de un hueco en la capa L_2 , que no es lo mismo que E_{L3} .

La emisión de fotones de rayos-X (la fluorescencia de rayos-X) y la emisión de un electrón Auger son procesos que compiten entre sí, pero debido a la superficialidad de los niveles internos involucrados en los procesos XPS y Auger se favorece el proceso Auger.

A2.3. Información espectral.

La figura A2.3 (tomada del *Applied Surface Science* 206 (2003) 102-109) muestra un espectro panorámico, es decir uno que se registra en un intervalo amplio de energías, en este caso 1000 eV. Se utilizó una radiación Al K α a 1486.6 eV y la superficie analizada corresponde a una lámina de cobre casi limpia.

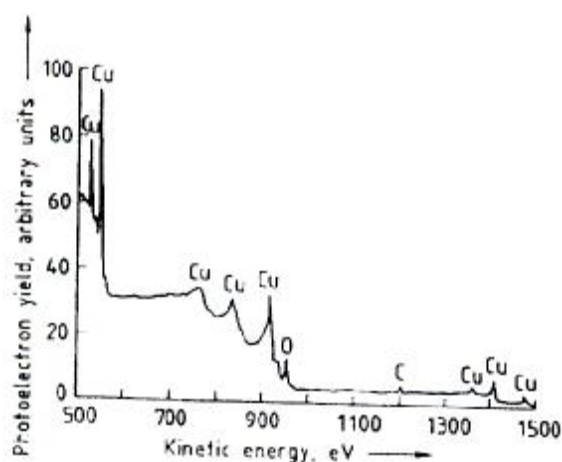


Figura A2.3 Espectro panorámico de cobre casi limpio usando una radiación Al K α ., tomado del Applied Surface Science 206 (2003) 102-109.

Este espectro revela picos de los elementos más importantes de la muestra; sin embargo para un análisis más detallado de estos picos se requiere de la realización de espectros en intervalos de energía más restrictivos, que permitan mayor resolución de la energía, a este tipo de espectros se le denomina espectros de barridos estrechos o detallados o multi-región.

Los picos más prominentes que se observan en la figura A2.3, son picos derivados de la excitación d electrones de niveles internos de acuerdo con la ecuación A2.1. Así en la part

izquierda del espectro se observan dos picos intensos alrededor de 553 y 533 eV, correspondientes a fotoelectrones de los niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ del Cu, respectivamente, debiéndose a la separación de 20 eV al acoplamiento espín-órbita. En la parte derecha, en la región de alta energía cinética, hay otros tres picos fotoelectrónicos del cobre alrededor de 1363, 1409, y 1485 eV, que provienen de los niveles 3s, 3p y 3d, respectivamente. Otros picos prominentes asociados al cobre son tres picos Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$, $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ y $L_3M_{2,3}M_{2,3}$ que aparecen a 919, 838 y 768 eV, respectivamente. Como se indicó en la sección A2.2, la creación de un hueco interno por cualquier medio de excitación da lugar a la emisión de un electrón Auger, por eso en los espectros de XPS la contribución de las señales Auger es muy significativa. Si los picos fotoelectrónicos y Auger se solapan en cualquier espectro, estos pueden siempre separarse cambiando la fuente de excitación (es decir de Al K α a Mg K α o viceversa) ya que los picos Auger son invariantes en su energía, mientras que los picos fotoelectrónicos deben desplazarse con la energía de los fotones excitados, de acuerdo con la ecuación A2.1.

Además de los picos debidos al cobre, observados en la figura A2.3, hay unos picos fotoelectrónicos pequeños con valores de energía cinéticas de 955 y 1204 eV, que provienen del nivel 1s de oxígeno y del 1s del carbono, respectivamente, debido a la presencia de contaminación superficial. Hay otros picos menores que pueden asociarse a los picos más intensos. Aquellos que se sitúan con una energía cinética mayor de 10 eV son debidos al uso de una radiación X no monocromatizada; éstos son picos electrónicos excitados con la radiación $K_{\alpha 3,4}$, que son satélites que desaparecerían si se utiliza un monocromador.

A2.3.1 Desplazamiento químico.

Desplazamiento químico es el nombre que se da al desplazamiento de energía observado de un pico fotoelectrónico de un elemento determinado cuando el estado químico del elemento cambia. Cuando un átomo se combina con otro átomo o grupo de átomos, ocurre una alteración en la densidad de los electrones de valencia, que puede ser positiva o negativa según pierda o gane carga, causando una alteración consecuente del potencial electrostático

que afecta a los electrones internos. Por lo tanto la energía de enlace de los electrones internos cambian, cambian dando lugar, de acuerdo a la ecuación A2.1 al desplazamiento de los picos fotoelectrónicos correspondientes. La tabulación de los desplazamientos químicos que experimenta un elemento en una serie de compuestos puros sirve para ayudar a identificar el estado químico de tal elemento durante el análisis de muestras desconocidas. La identificación del estado químico es la principal ventaja del XPS sobre otras técnicas de superficie.

Los desplazamientos químico pueden ser de varios electrón voltios. Considerando el modelo simple de potencial de carga:

$$E_i = E_i^0 + kq_i + eV_i \quad \text{con} \quad V_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad \text{A2.3}$$

Donde E_i es la energía de enlace de un nivel particular interno del átomo i , E_i^0 la energía de referencia, k una constante, q_i la carga del átomo i y V_i la suma del potencial en el átomo i debido a las cargas puntuales en los átomos j . Es así evidente que dos átomos i en entornos químicos diferentes presenten una diferencia de energía

$$\Delta E_i = k\Delta q_i + e\Delta V_i \quad \text{A2.4}$$

En sólidos moleculares (polímeros) el efecto de la electronegatividad (electrones valencia) prevalece y por lo tanto ΔE_i cambia sobre todo por los cambios en Δq_i mientras que ΔV_i puede ser grande (se suma sobre todo *el cristal*) y de signo opuesto a Δq_i , lo que hace que los *desplazamientos químicos sean pequeños incluso para cambios de estado químico*.

En la consideración anterior sólo se ha tenido en cuenta el estado inicial y no los efectos de fotoemisión sobre el estado final, es decir, la posible relación intra-atómica (i) así como

extra atómica (j). La energía de enlace que realmente se mide es la diferencia entre las energías del estado final e inicial. Los desplazamientos químicos son el resultado de ambos.

Los desplazamientos pueden ser de hasta 10 eV; sin embargo, a veces son muy pequeños, dificultando la asignación química. En ocasiones ocurre solapamiento de picos, lo que hace necesaria su deconvolución (peak fitting). Para ello se requiere del conocimiento de la forma del pico y del tipo de línea base. Otro problema que puede ocurrir es que la muestra sea aislante; es decir si la muestra no presenta buena conductividad térmica, ésta se carga fuertemente frente al bombardeo de los fotones, ocasionando una disminución considerable en el flujo de rayos-X, que por consecuencia interaccionarán con un número menor de electrones. En estos casos se debe establecer una referencia de energía, para corregir el desplazamiento de energía.

Por otro lado existen otro tipo de satélites que se pueden ver, a menudo, en los espectros de XPS, estos son los denominados satélites *shake-up*. Estos satélites aparecen cuando la formación de un compuesto da lugar a la presencia de electrones desapareados en los niveles $3d$ o $4f$; también aparecen en compuestos orgánicos dependiendo del grado de conjugación de dobles enlaces $C=C$, particularmente en compuestos aromáticos. En compuestos como CuO , el Cu^{2+} tiene una configuración de capa abierta ($[Ar]3d^9$), mostrando espectros shake-up intensos, mientras que en el caso del Cu_2O no aparecen dichos satélites ya que el Cu^+ tiene una configuración de capa cerrada ($[Ar]3d^{10}$). En muchos casos este tipo de estructuras de satélites se usan para diagnosticar el estado de oxidación.

Otros hechos espectrales que ocasionalmente se observan en los espectros de XPS provienen de los denominados desdoblamiento multiplete. Estos aparecen cuando un elemento tiene electrones desapareados ya sea en la banda de valencia o localizados en niveles internos pero cercanos a la banda de valencia (como es el caso de algunos elementos del bloque f). En los niveles $4f$ de las tierras raras, puede ocurrir una correlación

entre los momentos electrónicos angular y de espín en muchas formas distintas, dando lugar a multipletes de diferentes energías, muchos de los cuales son resolubles en XPS como un espectro multiplico.

A2.3.2 Cuantificación.

Si un fotón de rayos X de energía $h\nu$ ioniza un nivel interno X de un átomo A en un sólido, la corriente fotoelectrónica I_A desde X en A es

$$I_A(X) = K \sigma(h\nu; E_B) b(h\nu; X) \tilde{N}_A \lambda_M(E_X) \cos\theta \quad A2.5$$

Donde $\sigma(h\nu; E_B)$ es la sección eficaz fotoelectrónica de ionización de X (E_B energía de enlace) por energía fotónica $h\nu$; $b(h\nu; X)$ el parámetro de asimetría para la emisión desde X mediante la excitación con fotones de energía $h\nu$; N_A es la densidad atómica de promediada en la profundidad del análisis; $\lambda_M(E_X)$ es el recorrido medio inelástico en la matriz M que contiene a A , en la energía E_X , donde $E_X = h\nu - E_B$; y θ es el ángulo de emisión normal de la superficie; K es la constante de proporcionalidad que contiene parámetros operacionales fijos, como el flujo de rayos X incidente, la transmisión del analizador a la energía cinética E_X , y la eficiencia del detector a la energía cinética E_X , que se mantienen fijas durante cualquier análisis.

Los valores de la sección eficaz total para la radiación $Al K\alpha$ relativa al nivel $C 1s$, se han calculado, así como los parámetros de asimetría b han sido calculados por varios autores. También se han compilado muchas medidas del recorrido medio inelástico y la ecuación que mejor se ajusta es

$$\lambda_M(E) = 538 E^2 + 0.41 (\alpha E)^{1/2} \text{ monocapas} \quad A2.6$$

Donde α es el espeso de la capa en nanómetros .

En principio, y por lo tanto la concentración de un elemento puede calcularse a partir de la intensidad de una emisión fotoelectrónica determinada, de acuerdo con la ecuación A2.5, el cociente $I_A(X) / I_F(1s)$, con $I_F(1s)$ igual a la unidad es

$$I_A(X) = [(\sigma(h\nu; E_X) b(h\nu; X) \lambda_A(E_X) / (\sigma(h\nu; E_{1s}) b(h\nu; 1s) \tilde{N}_F \lambda_F(E_{1s}))] \tilde{N}_A \quad A2.7$$

Donde $I_A(X)$ se mide para A puro y se usa un estándar bien caracterizado de flúor, la expresión en corchetes es el factor de sensibilidad relativa de A. Se han publicado tablas de dichos factores de sensibilidad por varios autores y estos valores los contienen los software de los instrumentos de medida.

A2.3.3. *Parámetro Auger.*

Anteriormente se ha mencionado que en un espectro de XPS, los picos Auger excitados con rayos X son a menudo tan prominentes como los mismos picos fotoelectrónicos. Para muchos elementos, los desplazamientos químicos de los picos Auger son generalmente mayores que los desplazamientos de los picos fotoelectrónicos. Los dos desplazamientos pueden combinarse en una cantidad útil denominada parámetro Auger, siendo Wagner [1983] el primero que lo definió y el primero que lo usó en su forma modificada como

$$\alpha^* = E_k(jkl) + E_B(i) \quad A2.8$$

Donde $E_k(jkl)$ es la energía cinética de la transición Auger jkl , y $E_B(i)$ la energía de enlace de un electrón en el nivel i . Las energías de los picos Auger y fotoelectrónicos, deben medirse en el mismo espectro.

El parámetro Auger α^* es independiente de la energía fotónica y tiene la ventaja de ser independiente de cualquier carga superficial. Es por tanto medible para todo tipo de materiales desde metales hasta aislantes. Se conocen varias tabulaciones de α^* que se basan en materiales estándares.

Tal como se definió en la ecuación A2.8, α^* es puramente empírico; cualesquier picos fotoelectrónicos y Auger prominentes pueden usarse. Si α^* se define de una manera ligeramente más rigurosa, reemplazando $E_B(i)$ por $E_B(j)$ en la ecuación A2.8, que está estrechamente relacionado con una energía de relajación extra atómica R^{ea} , como $\Delta\alpha^*$ puede demostrarse que es igual a $2\Delta R^{ea}(j)$. Es decir el cambio del Parámetro Auger entre dos estados químicos es igual a dos veces el cambio de las energías de relajación extra atómica de los dos estados, asociados con el hueco en el nivel interno j , así α^* tiene una base física importante y es útil analíticamente.

Apéndice 3 Análisis de deconvolución del doblete 2Sp para todas las superficies modificadas en los ES-CP y ES-CC

A.3.1 Estudio de deconvolución del doblete 2Sp, para las superficies modificadas del ES-CP aplicando potenciales catódicos.

La tabla A3.1 señala la permanente presencia de del sulfuro S^{2-} , correspondiente a la calcopirita (164. 4 eV), así también se puede observar que el valor de este sulfuro se incrementa en cada superficie que ha sido modificada en valores cada vez más negativos, señalando así que el sulfuro con valor de BE = 161,6 eV, corresponde a la bornita, Cu_5FeS_4 mientras que el sulfuro con BE = 161.8 eV, está referido a la calcocita, Cu_2S . De esta manera se ratifica la presencia de estos sulfuros de cobre como productos de la reducción de la calcopirita. Así también se puede observar la existencia del disulfuro S_2^{2-} (estado de oxidación S[1-]), azufre neutral, S_8^0 y sulfatos SO_4^{2-} (de estado de oxidación S[6+]), en el que su existencia puede deberse a la oxidación inevitable de la muestra con el medio.

Tabla A3.1.El estudio de deconvolución muestra cuatro estados de oxidación del azufre, para las superficies que han sido modificadas aplicando potenciales de reducción.

	$S(2-)$	$S(-)$	S_8^0	$S(6+)$
Fracturada	161.4	-	163.0	-
Electrodo	161.4	-	163.0	-
0.115 V	161.7	162.5	163.2	-
-0.085 V	161.6	162.6	163.2	-
-0.185 V	161.6	162.6	163.2	169.1
-0.285 V	161.8	162.7	163.4	169.1
-0.385V	161.8	162.7	163.4	169.1

A.3.2 Análisis de las superficies modificadas al aplicar pulsos de potencial Anódicos a los ES-CP.

Se llevó a cabo el estudio multiregión de todas las superficies modificadas, en cada una de las zonas atómicas, de Cu, Fe y S. En cada región, se observan cambios en las formas de los picos, así como desplazamientos del valor de energía, indicando la presencia de distintos especies formadas en cada superficie modificada para distintos valores de potencial.

En la región de cobre se observa la presencia de satélites Shake up, que indican el cambio de estado de oxidación de cobre, de Cu(I) a Cu (II), así también se puede observar que los satélites son menos notorios justo en valores de potencial más positivos $1.165 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.215$ V; sin embargo el pico fotoelectrónico principal Cu2p_{3/2} está ligeramente desplazado hacia valores de energía de enlace mayor y es más ancho, ratificando la existencia de especie de Cu (II).

Otro aspecto importante a notar es que en la región atómica de Fe, se observa que la intensidad de las señales disminuye cada vez más en las superficies modificadas con valores de potencial $1.015 \leq E_{\text{anod}} \leq 1.165$ V (ver figura A3.3). Esto señala la poca cantidad de hierro existente en la superficie del electrodo; sin embargo, las señales del pico Fe 2p, comienzan a intensificarse a partir de $E_{\text{anod}} \leq 1.165$ V, demostrando que se han formado precipitados de hierro (jarosita), los principales causantes de que el proceso de disolución electroquímica de la calcopirita se lleve con dificultad en la zona III de la figura. 4.5.

Los datos de deconvolución de los picos fotoelectrónicos de Fe 2p, O 1s, S 2p ; así como la información obtenida del parámetro Auger, α^* está contenida en la Tabla 4.4.

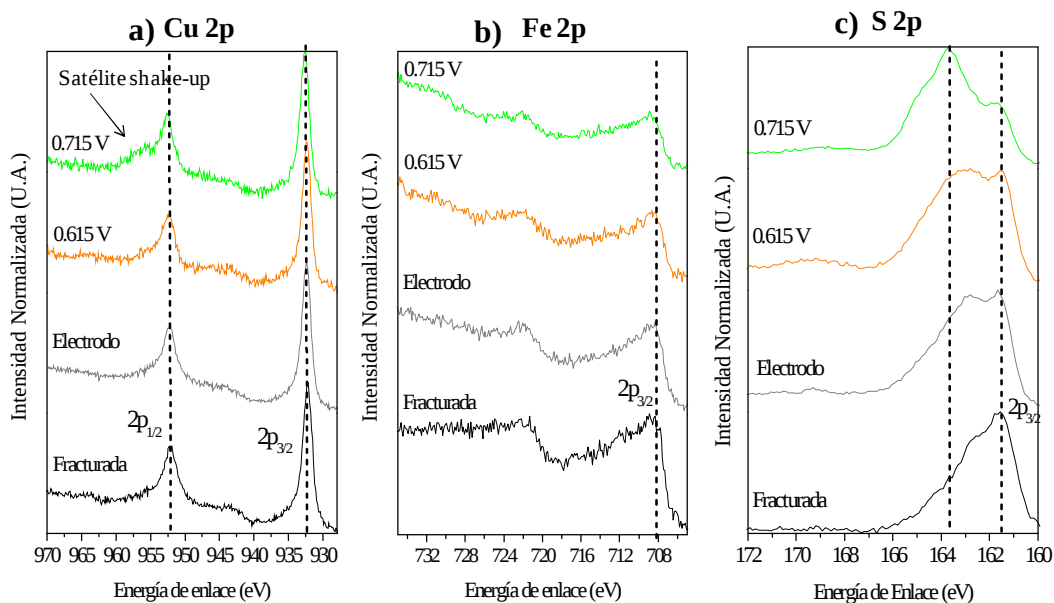


Figura A3.1 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: cristal fracturado, electrodo pulido en la cámara seca y sumergido en la solución 1.7 M H_2SO_4 y las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615$ V y 0.715 V vs. SHE.

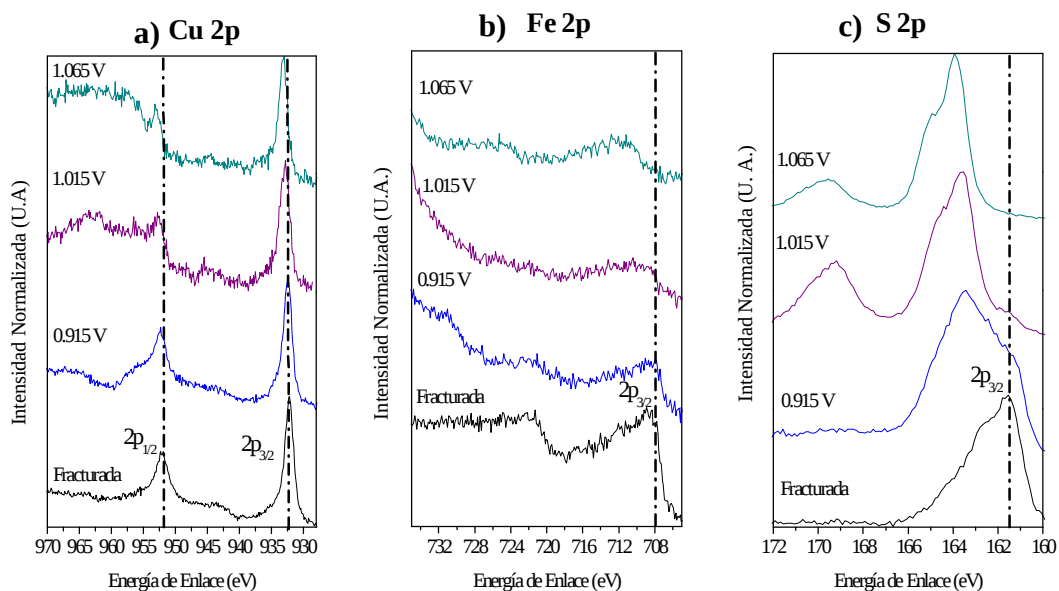


Figura A3.2. Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: cristal fracturado, las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.915$ V, 1.015 y 1.065 V vs. SHE.

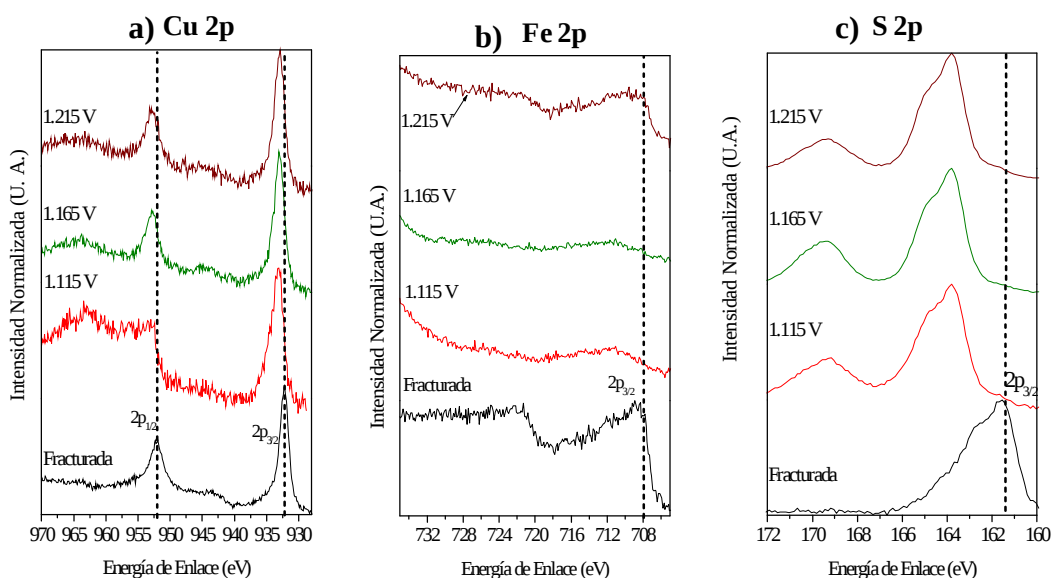


Figura A3.3 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: cristal fracturado, las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.915$ V, 1.015 y 1.065 V vs. SHE.

A.3.2 Análisis de las superficies modificadas al aplicar pulsos de potencial anódicos al concentrado de calcopirita.

La figura A3.4 muestra los espectros de las regiones atómicas de Cu, Fe y S correspondientes a las superficies del concentrado sin un tratamiento electroquímico, y las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615$ y 0.915 y 1.015 V. En el caso de la región de cobre (figura A3.4 a), para cada una de las superficies, resulta complicado distinguir el estado de oxidación en el que se encuentra el cobre, ya que no se observan cambios en la forma del pico fotoelectrónico principal, Cu $2p_{3/2}$ ni desplazamientos en la energía de enlace, BE. Para este caso fue importante obtener el parámetro Auger, a^* , como lo muestra la Tabla A3.2. En el que sólo se observan valores de BE de covelita. Sin embargo para discernir la existencia de polisulfuros no estequiométricos, así como especies de hierro relacionadas con la calcopirita $CuFeS_2$ o bien con la pirita, FeS_2 (especie que también se encuentra en el concentrado), fue importante llevar a cabo un estudio de deconvolución del pico principal de Fe 2p. También se llevó a cabo el estudio de deconvolución de los picos fotoelectrónicos

de Pb 4f, S 2p y O1s. Los compuestos químicos obtenidos de estos análisis son mostrados en la tabla A3.3.

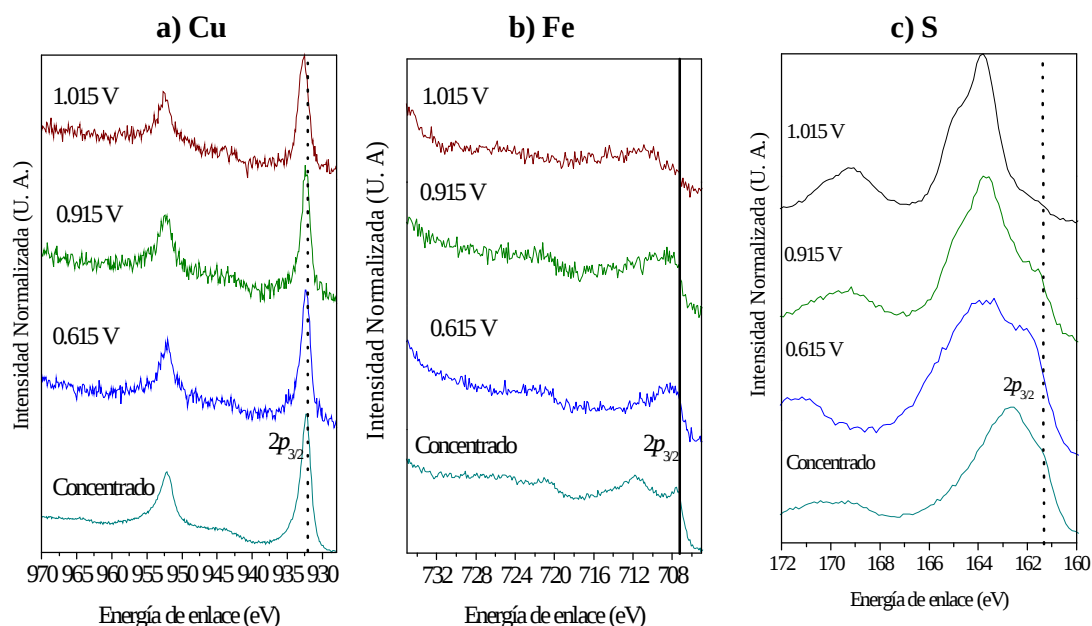


Figura A3.4 Espectros normalizados de XPS, para las regiones atómicas de :a) Cu; b) Fe; y c) S, correspondientes a cuatro muestras: concentrado sin modificación electroquímica y las superficies modificadas en $E_{anod} = 0.615\text{ V}, 0.915\text{ V}$ y 1.015 vs. SHE .

Tabla A3.2 Valores del parámetro Auger, a^* y la energía cinética del electrón Auger, (E_k) $\text{CuL}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$, para compuestos de cobre.

	Cu LMM	Cu $2p_{1/2}$	Cu $2p_{3/2}$	Parámetro Auger Cu
concentrado	917.9	952.2 CuS	932.2 CuS	1850.3 CuS
0.615 V	917.9	952.2	932.4	1850.3
0.715V	917.7	952.2	932.4	1850.3
0.815 V	917.7	952.2	932.4	1850.3
0.915 V	917.7	952.4	932.4	1850.3
1.015 V	917.7	952.6	932.5	1850.0
1.065 V	917.7	952.7	932.5	1850.0

Tabla A3.4 Valores de energía de enlace de los picos fotoelectrónicos de Fe 2p_{3/2}, Pb 4f_{7/2} S 2p_{3/2} y O 1s, asociados a diferentes especies químicas, formadas en cada superficie: Concentrado no modificado y superficies modificadas potencioestáticamente.

Concentrado										
	FeS ₂	CuFeS ₂	Cu _{1-r} Fe _{1-s} S _{2-t}	Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	S ₈ S[0]	Fe ₂ (SO ₄) ₃	PbS	PbO	PbSO ₄
Fe 2p _{3/2}	707.0.		708.3		712.0		714.2			
S 2p _{3/2}	162.8		163.0			163.8	169.0	161.5		161.5
O 1s					531.3		532.4		531.5	531.8
Pb4f _{7/2}								137.8	138.2	139.6
0.615 V										
Fe 2p _{3/2}	707.1		708.7				714.2			
S 2p _{3/2}	162.8		163.5			163.8	169.0	161.5		161.2
O 1s			530.3				532.4		531.8	531.8
Pb4f _{7/2}								137.9	138.0	139.4
0.915 V										
Fe 2p _{3/2}	707.6		708.4	711.0			714.3			
S 2p _{3/2}	162.9		163.2			163.9	169.0			161.5
O 1s				531.0			532.4		531.9	531.9
Pb4f _{7/2}									138.3	139.6
1.015										
Fe 2p _{3/2}			708.2	711.2			714.0			
S 2p _{3/2}	162.2		163.4			163.8	168.9	161.2		161.2
O 1s				531.0			532.4		531.5	531.8
Pb4f _{7/2}								137.9	138.2	139.5

Tabla A3.5 De valores de BE encontrados en la literatura para diferentes especie químicas.

	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	CuL ₃ M _{4,5} M ₄ 5	a	Fe 2p _{3/2}	S 2p _{3/2}	O 1s	Pb 4f _{7/2}
CuFeS ₂	932.1	951.9	917.9	1850.0	708.3	161.4		
CuS	932.4	952.3	917.7	1850.3		161.5		
CuO	933.2	953.7	917.8	1850.7			529.7	
Cu ₂ O	932.7	952.5	915.7	1848.8			530.7	
FeS ₂					707.8	162.5		
Fe ₂ O ₃					711.0		530.3	
Fe(OH) ₃					712.5		531.3	
PbS						161.2		137.8
PbO							531.6	138.2
PbSO ₄						161.2	531.5	139.5

Apéndice 4. Diagramas E_h – pH a 25 °C

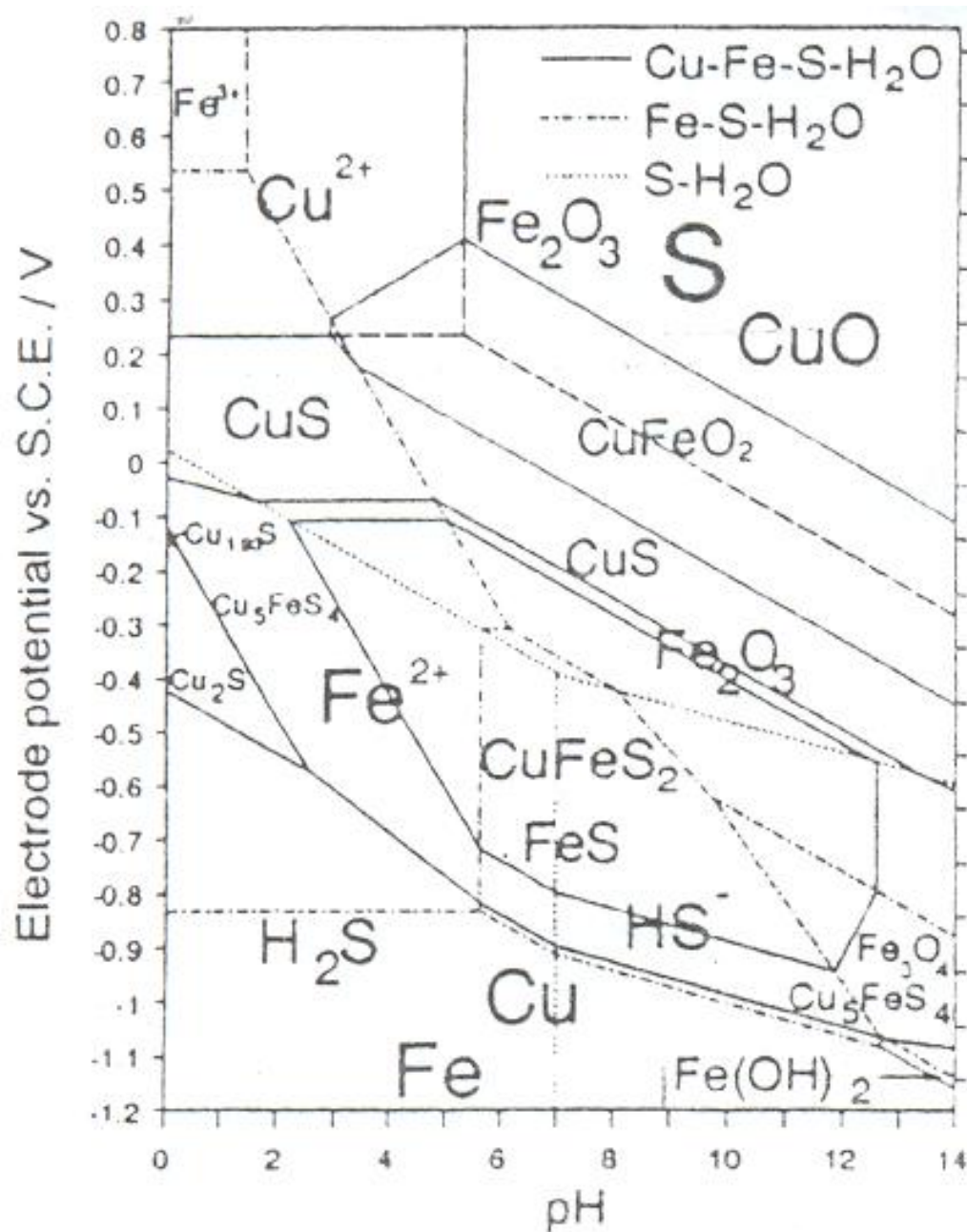


Figura A4.1 Diagrama E_h - pH para el sistema Cu- Fe-H₂O a 25 °C [Seleccionada del Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Electrochem. Soc. Pennington, NJ (1994)].

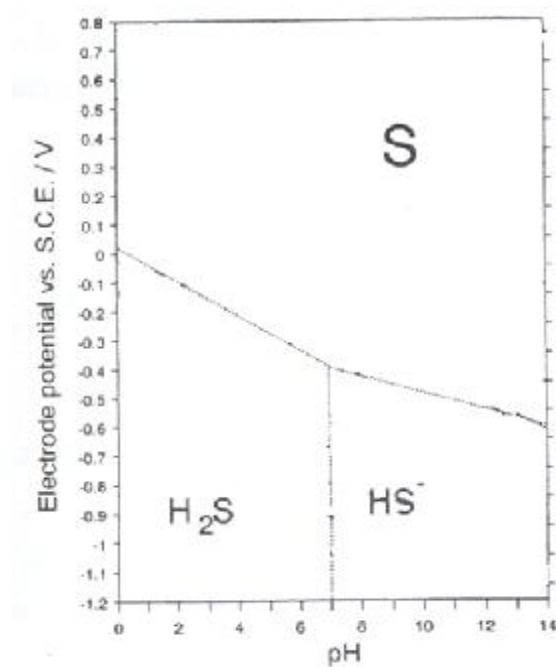


Figura A4.2 Diagrama E_h - pH para el sistema S- H_2O a 25 °C [Seleccionada del Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Electrochem. Soc. Pennington, NJ (1994)].

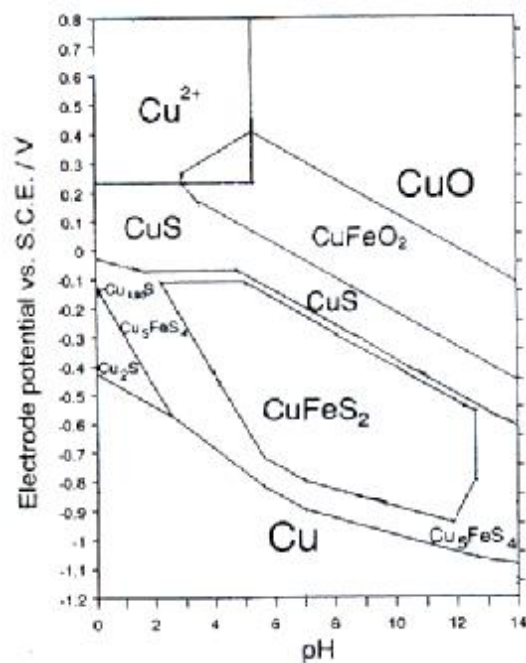


Figura A4.3 Diagrama E_h - pH para el sistema Cu-S- H_2O a 25 °C [Seleccionada del Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Electrochem. Soc. Pennington, NJ (1994)].

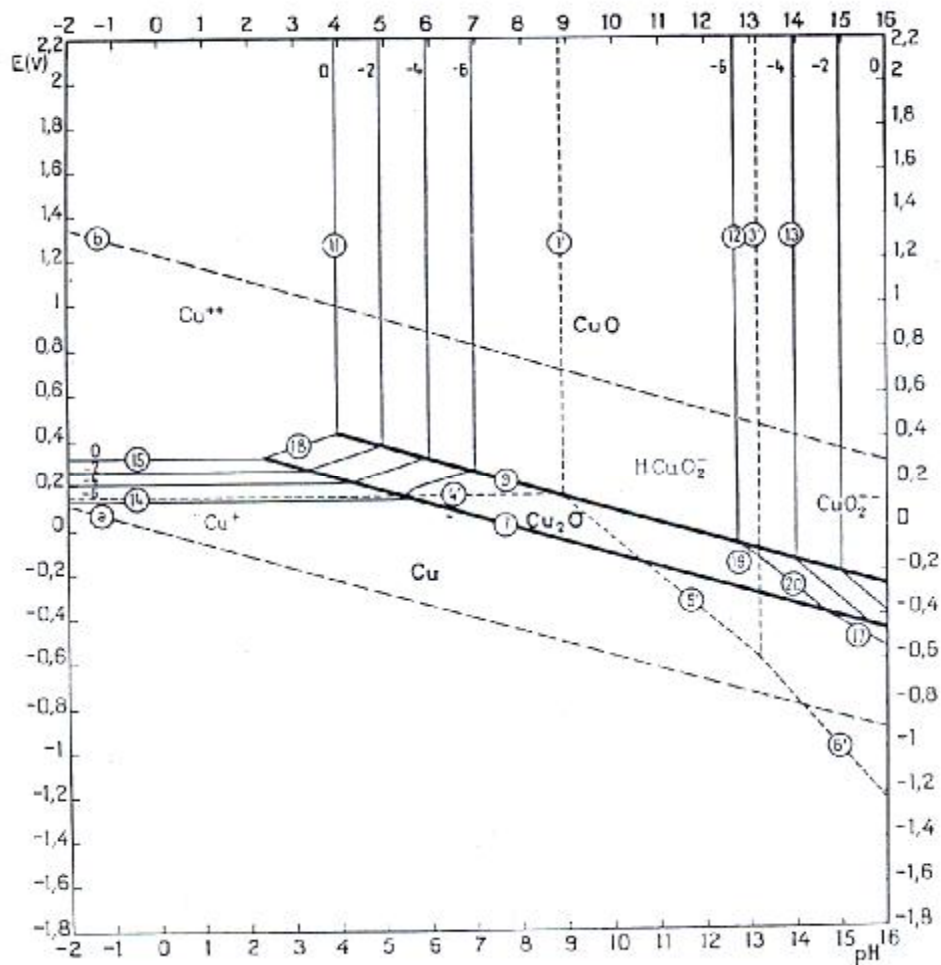


Figura A4.4 Diagrama E_h - pH para el sistema Cu-H₂O a 25 °C [Seleccionado del Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. National Association of Corrosion Engineers, second Edition, 1974].

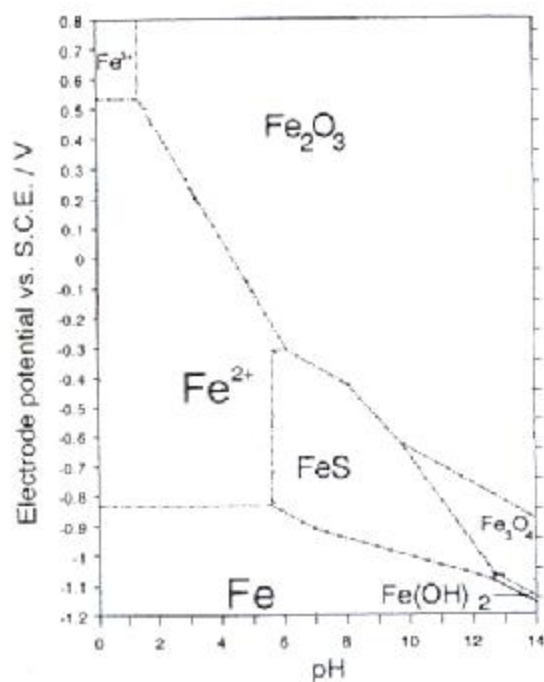


Figura A4.5 Diagrama E_h - pH para el sistema Fe-S- H_2O a 25 °C [Seleccionada del Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III. Electrochem. Soc. Pennington, NJ (1994)].

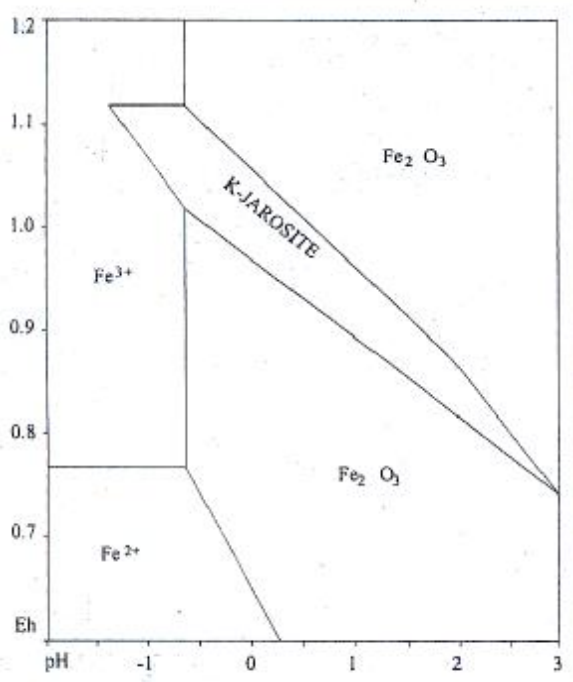


Figura A4.6 Diagrama E_h - pH para el sistema K- F-O a 25 °C y 10^{-3} M de las especies disueltas [Seleccionada del Turkish J. Eng. Env. Sci, 27 (2003) 45-52].

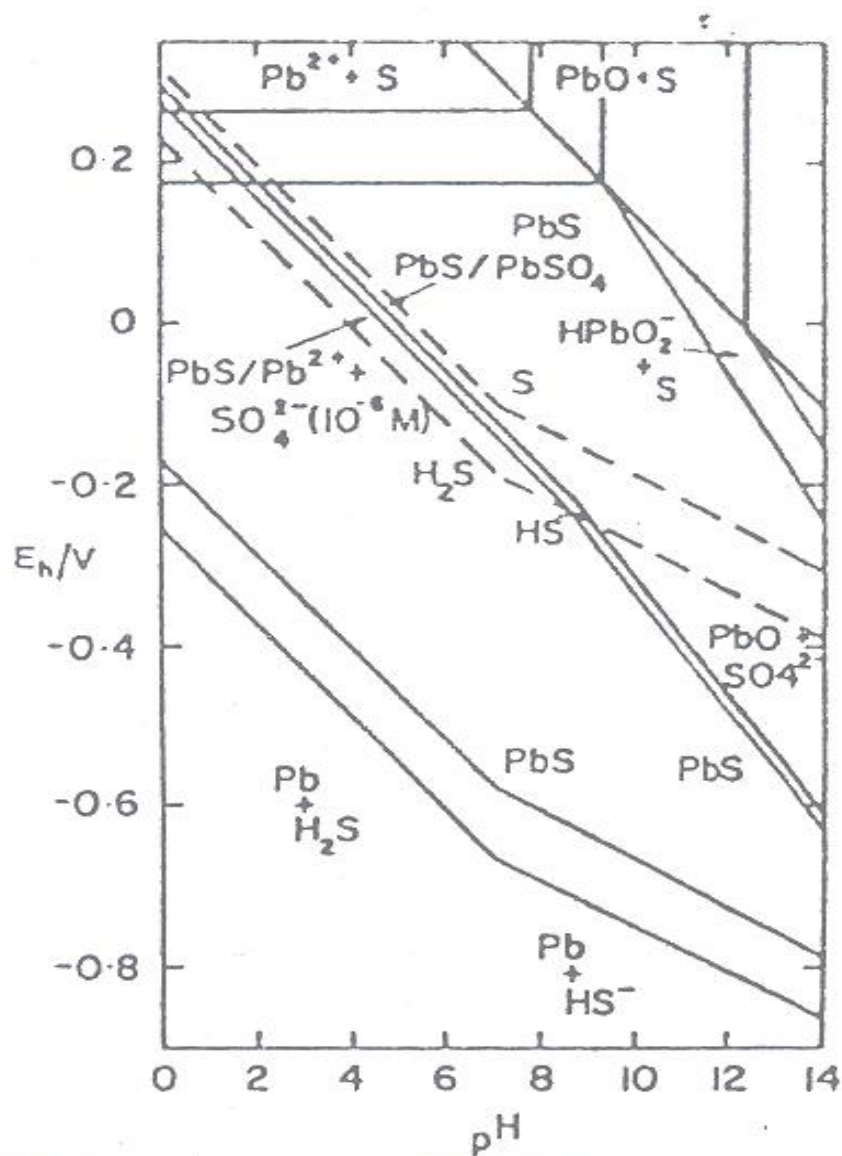


Figura A4.7 Diagrama E_h - pH para el sistema Pb - S - H_2O a 25 °C y 10^{-3} M de las especies disueltas [Seleccionada del *J. Electroanal. Chem.*, 100 (1979) 447-459].

