



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

CARACTERIZACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN Y DESACTIVACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN NO-OXIDATIVA DE CALCOPIRITA A 70 °C

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
QUÍMICO

RICARDO FRANCISCO ARMIJO GUZMÁN

PROFESOR GUÍA:
TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MELANIE COLET LAGRILLE
FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE
2017

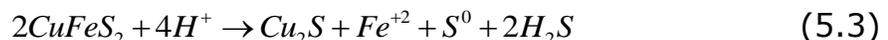
RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TITULO DE INGENIERO CIVIL QUIMICO
POR: RICARDO FRANCISCO ARMIJO GUZMAN
FECHA: 30/11/2017 PROFESOR
GUIA: TOMAS VARGAS

“CARACTERIZACION DE LA CINETICA DE REACCION Y DESACTIVACION DEL PROCESO DE LIXIVIACION NO-OXIDATIVA DE CALCOPIRITA A 70 °C”

El presente trabajo de título consistió en el estudio de la reacción de lixiviación de la calcopirita bajo condiciones no-oxidativas a una temperatura de 70 °C y atmosfera inerte (N₂), con el objetivo de caracterizar la cinética del proceso de pasivación del mineral.

Para ello se realizaron experimentos de lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita usando soluciones con concentraciones de ácido sulfúrico iguales a 50 g l⁻¹ y 100 g l⁻¹, en donde se sumergió un electrodo de calcopirita por un total de 5 horas y se obtuvieron datos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (gráficos de Nyquist y Bode), los cuales fueron analizados mediante ajustes de modelos de circuitos equivalente.

En base a los resultados obtenidos y el modelo generado se concluye que la reacción de lixiviación no-oxidativa ocurren 3 reacciones:



Estas tienen completa relación con el modelo planteado dado que se logró desarrollar un circuito equivalente capaz de reproducir los datos experimentales y que a su vez los elementos tuvieron un sentido fenomenológico, es decir se produce covelina y calcosina, que generan un cambio en la superficie del electrodo y debido a sus propiedades de resistencia y semiconductor, respectivamente, explica lo estipulado mediante el modelo. Además, se corrobora la formación de ácido sulfhídrico y azufre elemental postulado por estudios anteriores.

Se pudo establecer que a mayor concentración de ácido la reacción de lixiviación ocurre de manera más rápida por lo que a tiempos elevados el modelo propuesto ya no se ajusta dado que comienzan a ocurrir fenómenos que no se alcanzan a dilucidar en el alcance de este trabajo de título.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes Generales	1
1.2. Antecedentes Bibliográficos	2
1.2.1. <i>La calcopirita</i>	2
1.2.2. <i>Lixiviación de calcopirita</i>	4
1.2.3. <i>Termodinámica de la reacción de disolución de calcopirita</i>	5
1.2.4. <i>Pasivación durante la disolución electroquímica de calcopirita</i>	7
2. Objetivos	10
2.1. Objetivo general.....	10
2.2. Objetivos específicos.....	10
3. Revisión Bibliográfica.....	11
3.1. Procesos Hidrometalúrgicos para tratar Minerales Sulfurados de Cobre en Ambiente Ácido	11
3.2. Métodos de Estudio de la Cinética de Reacción del Proceso de Lixiviación de Calcopirita.....	17
3.2.1. <i>Experimentos de lixiviación en matraces agitados</i>	18
3.2.2. <i>Voltametría cíclica</i>	18
3.2.3. <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	20
3.2.3.1. <i>Fundamentos teóricos de la EIS</i>	20
3.2.3.2. <i>Representación Gráfica</i>	23
3.2.3.3. <i>Elementos de un circuito equivalente</i>	25
3.2.3.4. <i>Fenomenología electroquímica del circuito equivalente.</i>	26
3.2.3.5. <i>Modelos de Circuitos Equivalentes más Comunes</i>	32
3.2.3.6. <i>Análisis de datos</i>	33
3.3. Estudios realizados previamente mediante EIS a la reacción de lixiviación de calcopirita	36
4. Metodología	39
4.1. Materiales	39
4.2. Montaje Experimental	40
4.3. Pruebas Experimentales	42

4.4. Tratamiento de Datos	43
5. Resultados y Discusión	45
5.1. Resultados Experimentales	45
5.2. Análisis del Primer Circuito Equivalente	51
5.3. Análisis del Segundo Circuito Equivalente	58
5.4. Discusión General.....	62
6. Conclusiones	66
7. Bibliografía.....	67
8. Anexo.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 RED CRISTALINA DE CALCOPIRITA [8].....	3
FIGURA 1.2 ESQUEMA BÁSICO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN. FIGURA ADAPTADA DE [6]. .	4
FIGURA 1.3 DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA CU-FE-S-H ₂ O A 25 °C; TODOS LOS SOLUTOS CON ACTIVIDAD 0,1 M EXCEPTO CU ²⁺ A 0,01 M [13].	5
FIGURA 3.1 TÍPICA SEÑAL DE EXCITACIÓN PARA UNA VOLTAMETRÍA CÍCLICA – UNA ONDA DE FORMA TRIANGULAR DE POTENCIAL CON POTENCIALES DE CONMUTACIÓN +0,8 Y -0,2 V VERSUS (SCE).	19
FIGURA 3.2 GRÁFICO DEL DESFASE [36].	22
FIGURA 3.3 DIAGRAMA DE NYQUIST CON UN VECTOR DE IMPEDANCIA.....	23
FIGURA 3.4 DIAGRAMA DE BODE.	24
FIGURA 3.5 MODELO DE LA ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA.	28
FIGURA 3.6 CIRCUITO DE RANDLES.	33
FIGURA 4.1 ELECTRODOS DE CALCOPIRITA CONSTRUIDOS PARA REALIZAR LOS EXPERIMENTOS.	39
FIGURA 4.2 FOTO DEL MONTAJE EXPERIMENTAL ARMADO Y OPERANDO.	41
FIGURA 4.3 ESQUEMA DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA MONTADA CON SUS RESPECTIVOS ELEMENTOS: 1. CONTRAELECTRODO DE PLATINO, 2. ELECTRODO DE TRABAJO (CALCOPIRITA), 3. ELECTRODO DE REFERENCIA (AG/AGCL(SAT)), 4. TERMOCUPLA, 5. INYECCIÓN DE NITRÓGENO, 6. TRAMPA DE AGUA	42
FIGURA 4.4 POTENCIOSTATO GAMRY, INSTALADO Y LISTO PARA LA ADQUISICIÓN DE DATOS.	44
FIGURA 5.1 GRÁFICO DE NYQUIST OBTENIDOS PARA LAS 5 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	47
FIGURA 5.2 GRÁFICO DE NYQUIST OBTENIDOS PARA LAS 4 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	47
FIGURA 5.3 GRÁFICOS DE BODE DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LAS 5 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	48
FIGURA 5.4 GRÁFICOS DE BODE DEL DESFASE PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LAS 5 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	49
FIGURA 5.5 GRÁFICOS DE BODE DEL MÓDULO DE LA IMPEDANCIA PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LAS 5 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	50

FIGURA 5.6 GRÁFICOS DE BODE DEL DESFASE PARA LOS DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS DURANTE LAS 5 HORAS DE INMERSIÓN DEL ELECTRODO DE CALCOPIRITA EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	51
FIGURA 5.7. CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA MODELAR LAS TRES PRIMERAS HORAS DE INMERSIÓN PARA AMBAS SOLUCIONES.	52
FIGURA 5.8 DIAGRAMA EXPLICATIVO QUE RELACIONA LOS ELEMENTOS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE CON SU TRASFONDO FENOMENOLÓGICO. 1.RESISTENCIA DE LA SOLUCIÓN. 2.RESISTENCIA TRANSFERENCIA DE CARGA DE LA DOBLE CAPA. 3.CAPACITANCIA PROBOCADA POR LA REDISTRIBUCIÓN DE CARGA EN LA DOBLE CAPA. 4.RESISTENCIA ENTRE LA CAPA POROSA/ELECTROLITO. 5.CAPACITANCIA PRODUCIDA POR LA REDISTRIBUCIÓN DE CARGA EN LA INTERFASE CAPA POROSA/ELECTROLITO. 6.RESISTENCIA A LA TRANSFERENCIA DE CARGA ENTRE ELECTRODO/ELECTROLITO. 7.IMPEDANCIA DE WARBURG. 8.CAPACITANCIA INTERFASE ELECTRODO/ELECTROLITO. 9.CAPA POROSA 10.ELECTRODO DE CALCOPIRITA.....	53
FIGURA 5.9 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA PRIMERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	55
FIGURA 5.10 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA SEGUNDA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	55
FIGURA 5.11 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA TERCERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	56
FIGURA 5.12 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA PRIMERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	56
FIGURA 5.13 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA SEGUNDA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	57
FIGURA 5.14 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA TERCERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	57
FIGURA 5.15 CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA MODELAR LA CUARTA Y QUINTA HORA DE INMERSIÓN PARA AMBAS SOLUCIONES.	59
FIGURA 5.16 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA CUARTA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	60
FIGURA 5.17 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA QUINTA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	60

FIGURA 5.18 GRÁFICO DE NYQUIST DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA CUARTA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	61
FIGURA 5.19 DIAGRAMA DEL PROCESO.	63
FIGURA 8.1 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA PRIMERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	71
FIGURA 8.2 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA SEGUNDA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	72
FIGURA 8.3 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA TERCERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	72
FIGURA 8.4 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA PRIMERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	73
FIGURA 8.5 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA SEGUNDA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	73
FIGURA 8.6 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA TERCERA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	74
FIGURA 8.7 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA CUARTA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	74
FIGURA 8.8 GRÁFICO DE BODE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES Y SU RESPECTIVO MODELO PARA LA QUINTA HORA DE INMERSIÓN EN UNA SOLUCIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	75

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.1. PROPIEDADES DE LA CALCOPIRITA [7].....	2
TABLA 1.2 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE ALGUNOS MINERALES DE SULFURO Y ÓXIDO A 25 °C [17].	7
TABLA 1.3 REACCIONES DE LA CALCOPIRITA [16].	9
TABLA 3.1 CUADRO COMPARATIVO DE LOS DISTINTOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS EN MEDIO ÁCIDO.	17
TABLA 3.2 ELEMENTOS COMUNES DE UN CIRCUITO ELÉCTRICO.	25
TABLA 3.3 ELEMENTOS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES USADOS EN MODELOS.	32
TABLA 5.1 VALORES OBTENIDOS PARA CADA ELEMENTO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE UNA VEZ REALIZADO EL AJUSTE CON EL MODELO PARA LAS TRES PRIMERAS HORAS DE INMERSIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	58
TABLA 5.2 VALORES OBTENIDOS PARA CADA ELEMENTO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE UNA VEZ REALIZADO EL AJUSTE CON EL MODELO PARA LAS TRES PRIMERAS HORAS DE INMERSIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	58
TABLA 5.3 VALORES OBTENIDOS PARA CADA ELEMENTO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE UNA VEZ REALIZADO EL AJUSTE CON EL MODELO PARA LA CUARTA Y QUINTA HORA DE INMERSIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DE 50 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	61
TABLA 5.4 VALORES OBTENIDOS PARA CADA ELEMENTO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE UNA VEZ REALIZADO EL AJUSTE CON EL MODELO PARA LA CUARTA HORA DE INMERSIÓN A UNA CONCENTRACIÓN DE 100 G L ⁻¹ H ₂ SO ₄	61

NOMENCLATURA

Alfabeto latino

A:	Área	cm ²
C:	Capacitancia	F
CPE:	Elemento de fase constante	S s ^α
E ₀ :	Potencial aplicado	V
f:	Frecuencia	s ⁻¹
G:	Conductancia	S
i:	Corriente	A
i ₀ :	Amplitud de señal de corriente	A
j:	Unidad imaginaria	$\sqrt{-1}$
R:	Resistencia	Ω
t:	Tiempo	S
V:	Potencial	V
V ₀ :	Amplitud de señal de potencial	V
W:	Impedancia de Warburg	S s ^{1/2}
Z:	Impedancia	Ω
Z ₀ :	Magnitud de impedancia	Ω
Z':	Parte real de impedancia	Ω
Z'':	Parte imaginaria de impedancia	Ω

Alfabeto griego

α:	Coeficiente	---
φ:	Desfase	°
ρ:	Resistividad de la solución	Ω cm
ω:	Frecuencia radial	s ⁻¹

1. Introducción

1.1. Antecedentes Generales

La calcopirita (CuFeS_2) es un mineral de gran interés para la industria minera dada su gran abundancia en las reservas de cobre mundial [1]. Convencionalmente, la calcopirita es procesada a través de procesos pirometalúrgicos, sin embargo esta vía de extracción presenta serias desventajas que podrían ser resumidas en 3 puntos principales: (i) la contaminación ambiental que genera debido a la importante emisión de dióxido de azufre (SO_2) a la atmosfera, (ii) sus altos costos de capital, y (iii) los problemas y limitaciones derivados de la presencia en el mineral de ciertas impurezas muy perjudiciales, como arsénico(As), antimonio(Sb) y Bismuto(Bi) [2].

En vista de los problemas medioambientales asociados al proceso pirometalúrgico, el tratamiento hidrometalúrgico representa una alternativa en el tratamiento de minerales sulfurados, en donde en una etapa de lixiviación es posible extraer el cobre presente en el mineral por medio de disolución ácida, para luego recuperar este elemento mediante extracción por solventes y electro obtención. Este proceso produce menores niveles de contaminación hacia la atmósfera, ya que a diferencia de la vía pirometalúrgica este no requiere una oxidación a altas temperaturas capaces de fundir el mineral, disminuyendo el impacto ambiental del proceso. Además, los residuos generados son menos complicados de controlar y presenta la posibilidad de tratar minerales de baja ley (cada vez más abundantes) a un menor costo operacional [3]. Sin embargo, el problema que surge en este proceso es que la calcopirita es altamente refractaria¹ ante los agentes lixiviantes comúnmente usados, como el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, debido en mayor medida a las transformaciones superficiales que se producen durante la reacción que promueven productos muy estables bajo condiciones oxidantes como lo son el azufre elemental y polisulfuros de cobre [4]. Por esto, cualquier intento por desarrollar un tratamiento hidrometalúrgico económicamente viable para tratar la calcopirita debe tomar en cuenta las bases de este fenómeno, es decir, dilucidar los aspectos químicos y electroquímicos que rigen la lixiviación de este mineral y que están asociados a bajas recuperaciones.

¹ Dícese del material que resiste una reacción sin alterarse.

Hace aproximadamente 30 años el 100% del cobre se obtenía por vía seca, actualmente este número se redujo al 80-85% gracias a que se han desarrollado distintas tecnologías para la vía húmeda[2]. Si bien se han resuelto algunos problemas asociados a la disolución del mineral mediante esta alternativa, como la separación sólido-líquido después de la lixiviación y la excesiva corrosión de los equipos, los resultados generados no logran compararse económicamente con los obtenidos al tratar el mineral mediante la vía pirometalúrgica convencional ya que a pesar del menor costo operacional la recuperación de cobre es menor, lo que implica menores utilidades [2].

1.2. Antecedentes Bibliográficos

1.2.1. La calcopirita

La calcopirita (CuFeS_2) es un mineral sulfurado de cobre y hierro con una composición másica de 34,63% de cobre, 30,43% de hierro y 34,94% de azufre. Es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza, el cual corresponde aproximadamente al 70% de las reservas del mundo, y es el principal mineral de cobre en los depósitos de pórfidos² de cobre [5]. Puede encontrarse junto con otros sulfuros de cobre entre los minerales primarios de origen magmático, siendo extraída como pirita cuprífera y pirrotita³. También puede hallarse en vetas metalíferas, en rocas ígneas, en sedimentos y en las zonas de enriquecimiento secundario de algunos yacimientos. Es uno de los sulfuros de cobre primario y se encuentra generalmente asociado a minerales como: pirita (FeS_2), sulfuro de zinc (ZnS), galena (PbS), pentlandita ($(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$), cuarzo fluorita ($\text{SiO}_2\text{-CaF}_2$), sulfato de bario (BaSO_4), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3) u otros sulfuros de cobre como calcosina (Cu_2S), covelina (CuS) y bornita (Cu_5FS_4) [6].

Tabla 1.1. Propiedades de la calcopirita [7].

Propiedad	Valor	Unidad
Densidad	4,1 – 4,3	$g\ cm^{-3}$
Dureza	3,5 – 4,0	-
Conductividad	$2 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-3}$	$\Omega\ m$
Punto de Fusión	880	$^{\circ}C$

² Roca compacta y dura, formada por una sustancia amorfa ordinariamente de color oscuro y con cristales de feldespato y cuarzo.

³ Sulfuro de hierro(II) no estequiométrico de fórmula Fe_{1-x}S donde $x \in [0, 0,2]$.

Existen tres tipos de calcopirita: α , β y γ -calcopirita. La calcopirita α natural a baja temperatura tiene la composición de CuFeS_2 , la forma β tiene una composición alrededor de $\text{CuFeS}_{1,82}$, y la forma γ se escribe como CuFeS_{2-x} , donde x puede tomar distintos valores entre 0 y 1. La forma β y γ son formas azufre deficientes de la calcopirita α natural [7].

La calcopirita posee una estructura cristalina tetragonal, y al ser sometida a oxidación sufre una descomposición que está principalmente asociada a una pérdida de electrones y a una ruptura de enlaces de la estructura cristalina, lo que provoca un desbalance electrónico en la estructura. El ordenamiento de los átomos en la red es tal que cada átomo metálico está unido a cuatro átomos de azufre, mientras que cada átomo de azufre se une a un par de átomos de cobre y un par de átomos de hierro (Figura 1.1); los átomos de azufre están dispuestos en un arreglo centrado en las caras, los valores de $a = b = 5,29 \text{ \AA}$ y $c = 10,42 \text{ \AA}$, con una razón/ $a = 1,97$ asociada a la familia de estructuras tipo blenda [5].

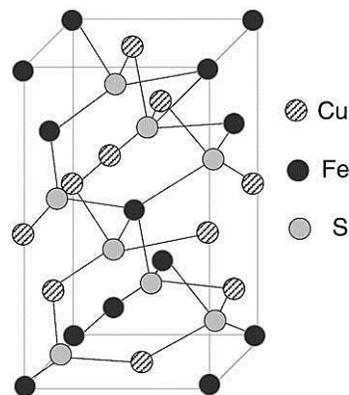


Figura 1.1 Red cristalina de calcopirita [8].

La calcopirita puede sufrir dos cambios de fase, uno a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y otro a $657 \text{ }^\circ\text{C}$; ambos acompañados por una pequeña pérdida de azufre. La primera transformación es de estructura tetragonal a cúbica, se trata de una reacción endotérmica y un proceso que no es reversible al enfriar. La segunda ocurre a una temperatura de transición antiferromagnética [7].

La calcopirita puede ser sintetizada a partir de elementos constituyentes. Para esto se mezclan completamente cantidades estequiométricas de cobre, hierro y azufre, para luego calentar durante un cierto tiempo. Otra forma de sintetizar calcopirita es mezclando cantidades equimolares de sulfuro cúprico y sulfuro ferroso, calentada a una temperatura moderada en una atmósfera sulfhídrica [7].

1.2.2. Lixiviación de calcopirita

Como ya se mencionó en la Sección 1.1, la calcopirita es el mineral de cobre más abundante de la corteza terrestre y su tratamiento se lleva a cabo principalmente por vía pirometalúrgica, luego de haber disminuido su tamaño mediante chancado y molienda para concentrarlo mediante un proceso de flotación [9]. Una manera alternativa de tratar la calcopirita es por la vía hidrometalúrgica, sin embargo el comportamiento refractario que presenta este sulfuro de cobre a las condiciones de este proceso (lixiviación ácida) dificulta obtener altos niveles de recuperación en tiempos económicamente aceptables. Se cree que las razones de este comportamiento se centran en las transformaciones superficiales que afectan al mineral al ser atacado químicamente en medios oxidantes, debido a la formación de productos intermedios de reacción muy estables como lo son el sulfuro bimetálico, polisulfuro de cobre y azufre elemental [10].

El proceso de lixiviación es una reacción heterogénea que tiene lugar en la interfase entre el sólido (mineral) y el líquido (solución lixivante), incluyendo en ocasiones una fase gaseosa[6]. La disolución del mineral ocurre a través de las siguientes etapas (Figura 1.2): (1) difusión del reactante a través de la capa de difusión, (2) adsorción del reactante en el sólido, (3) reacción química entre el reactante y el sólido, (4) desorción del producto desde el sólido y (5) difusión del producto a través de la capa de difusión, donde cada una de las etapas (1) a (5) puede ser la etapa controlante.

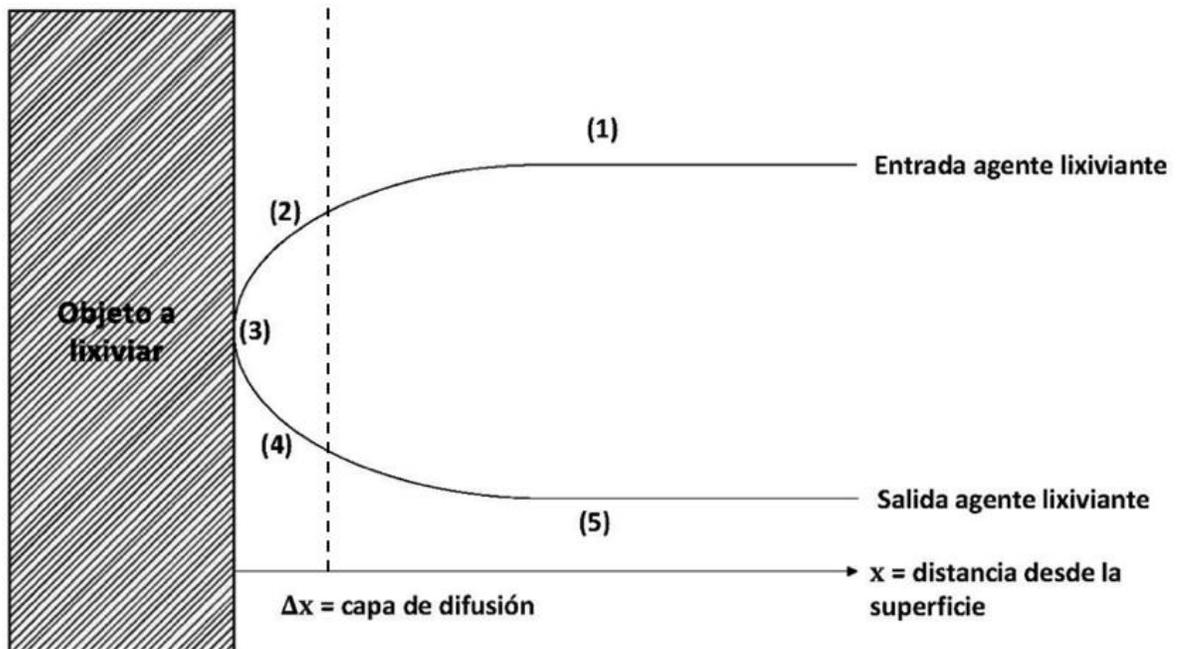


Figura 1.2 Esquema básico del proceso de lixiviación. Figura adaptada de [6].

1.2.3. Termodinámica de la reacción de disolución de calcopirita

Para determinar los dominios de estabilidad a distintos pH y potenciales redox de elementos y compuestos en medio acuoso se usan comúnmente diagramas de Pourbaix (Eh-pH) [11]. En la Figura 1.3 se muestra el diagrama Eh-pH para el sistema compuesto por Cu-Fe-S-H₂O. Dado que los potenciales mixtos para los oxidantes más comunes para la reacción de lixiviación de calcopirita son entre los 0,45 y 0,85 V (vs EHE) [12], la atención se centrará en ese rango de potenciales.

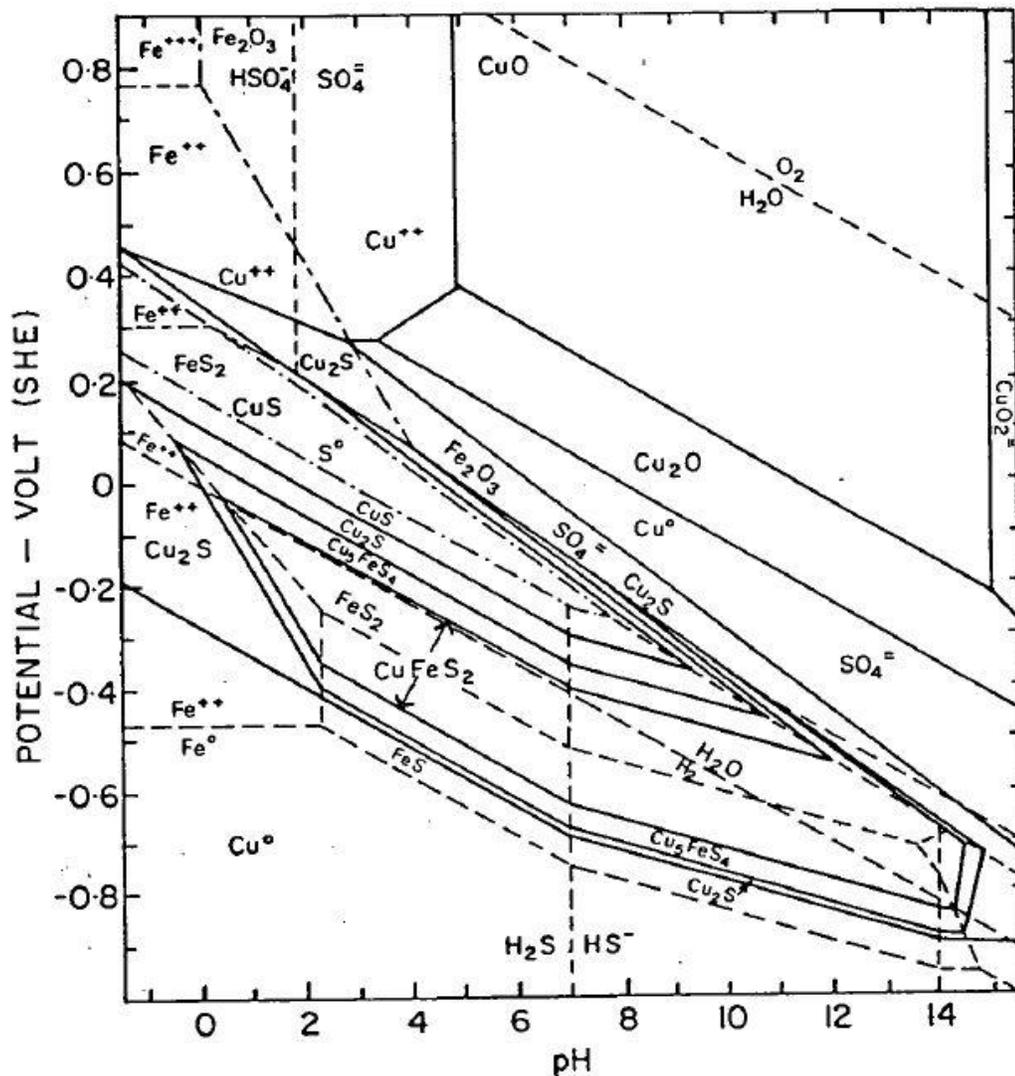
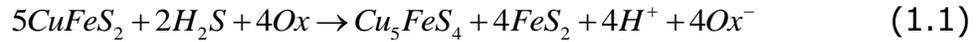


Figura 1.3 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S-H₂O a 25 °C; todos los solutos con actividad 0,1 M excepto Cu²⁺ a 0,01 M [13].

De acuerdo al diagrama, como a valores positivos de potencial la superficie de la calcopirita aumenta, se producirá una serie de reacciones sucesivas de oxidación en la región ácida (pH = 1 a 2):

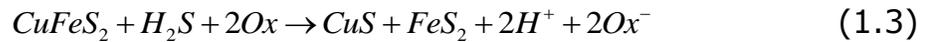
Formación de bornita y pirita:



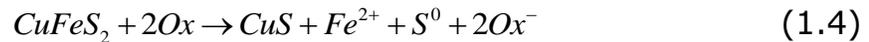
Formación de calcosina y pirita:



Formación de covelina y pirita:



Formación de covelina y azufre elemental [14]:



De lo anterior se deduce que los compuestos sólidos que pueden pasivar la superficie de la calcopirita son la pirita, bornita, calcosina, covelina y azufre elemental. De acuerdo al diagrama Eh-pH de la Figura 1.3, estos productos se podrían disolver en medio ácido a potenciales superiores a 0,5 V (EHE). Por lo tanto, mantener el potencial del sistema en 0,65 V (EHE) sería suficiente para disolver la calcopirita a una velocidad razonable. Por desgracia, este no es el caso en la práctica. Las discrepancias entre las predicciones realizadas usando el diagrama de Eh-pH de sistema Cu-Fe-S-H₂O y resultados experimentales pueden resultar del hecho de que las reacciones de oxidación de 1.1, 1.2 y 1.3 requieren H₂S como reactante, mientras que FeS₂ es un producto. Si el ácido sulfhídrico (H₂S) se agota en la solución durante el proceso de lixiviación y no es suministrado como reactivo, estas reacciones no ocurrirán. Incluso si el ácido sulfhídrico está disponible, la pirita no nucleará y no crecerá en una tasa medible [15]. Otro problema inherente a la aplicación directa de los diagramas de Eh-pH en sistemas de lixiviación de sulfuros es la posible formación de fases intermedias metaestables. Estas fases pueden ser atribuidas a ralentizar la cinética química asociada a los productos de la reacción. No hay manera de predecir la presencia de fases metaestables mediante consideraciones termodinámicas por si solas, por lo tanto es recomendable revisar los aspectos cinéticos de la reacción de lixiviación de calcopirita en medios sulfatos con el fin de obtener una mejor comprensión de los mecanismos de la pasivación de la calcopirita.

1.2.4. Pasivación durante la disolución electroquímica de calcopirita

Como resultado de su conductividad, ciertos minerales pueden participar en transferencia de carga acoplada a procesos análogos a un metal que se corroe en un electrolito, y la cinética de reacción puede estar relacionada con el potencial del sólido en contacto con el electrolito acuoso [16]. En la Tabla 1.2 se muestran la resistividad, información electrónica y estructural de algunos sulfuros y óxidos. El carácter covalente de la mayoría de los minerales de sulfuro proporciona la no localización de carga, resultando en una conductividad electrónica intrínseca. Los minerales de óxido son en general de naturaleza iónica y por lo general tienen resistividades más altas en comparación a los minerales de sulfuro [17].

Tabla 1.2 Propiedades electrónicas y estructurales de algunos minerales de sulfuro y óxido a 25 °C [17].

Fórmula	Nombre	Resistividad / Ω m	Conductor	Estructura
Cu ₅ FeS ₄	Bornita	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶	p	Tetragonal
Cu ₂ S	Calcocita	4 × 10 ⁻² – 8 × 10 ⁻⁵	p	Ortorrómica
CuFeS ₂	Calcopirita	2 × 10 ⁻⁴ – 9 × 10 ⁻³	n	Tetragonal
CuS	Covelita	8 × 10 ⁻⁵ – 7 × 10 ⁻⁷	metálico	Hexagonal
PbS	Galena	1 × 10 ⁻⁵ – 7 × 10 ⁻⁶	n y p	Cúbica
MoS ₂	Molibdenita	7,5 – 8 × 10 ⁻³	n y p	Hexagonal
FeS ₂	Pirita	3 × 10 ⁻² – 1 × 10 ⁻³	n y p	Cúbica
ZnS	Esfalerita	3 × 10 ⁻³ – 1 × 10 ⁻⁴	-	Cúbica
SnO ₂	Casiterita	10 ² – 10 ⁻²	n	Tetragonal
Cu ₂ O	Cuprita	10 ⁻¹ – 10	p	Cúbica
Fe ₂ O ₃	Hematita	2,5 × 10 ⁻¹ – 4 × 10 ⁻²	n y p	Trigonal
Fe ₃ O ₄	Magnetita	2 × 10 ⁻⁴ – 4 × 10 ⁻⁵	n y p	Cúbica
MnO ₂	Pirolusita	10 ⁻¹ – 10 ⁻³	n	Tetragonal
TiO ₂	Rutilo	10 ⁴ – 10	n y p	Tetragonal

Las propiedades electrónicas son mostradas en la Tabla 1.2 indicando que la calcopirita es un buen conductor con una resistividad de alrededor de 10⁻³ Ω -m. Por lo tanto, la reacción de disolución de calcopirita en soluciones férricas puede interpretarse electroquímicamente. La disolución electroquímica de la calcopirita se puede escribir en términos de las semireacciones para la oxidación de la calcopirita y la reducción del férrico:

Anódica:



Catódica:



Las reacciones 1.5 y 1.6 se producen simultáneamente en toda la superficie de la calcopirita, disolviendo en tasas que satisfacen la condición de que la producción neta de electrones sea cero. El potencial en que se cumple esta condición se llama potencial mixto [18]. Dado que las reacciones anteriores se llevan a cabo de forma independiente pueden estudiarse por separado y las expresiones cinéticas para las dos semireacciones se pueden establecer. De acuerdo con la teoría del potencial mixto, el potencial de corrosión y la velocidad de disolución neta se pueden obtener mediante la combinación de las curvas anódicas y catódicas de corriente-potencial en los diagramas de Evans. El principal interés en los estudios electroquímicos de calcopirita surge de la información que aportan en relación al mecanismo y cinética de disolución de calcopirita y su pasivación en soluciones ácidas.

Para estudiar esta situación algunos autores han utilizado la técnica de polarización potenciodinámica para obtener las curvas anódicas y catódicas, las que generalmente presentan 3 regiones electroactivas: la región de disolución, la región pasiva y la región transpasiva [19]. La región pasiva refleja la formación de películas superficiales ensanchándose progresivamente.

En el estudio realizado por Wareen et al. [19] las curvas obtenidas indican que el potencial de reposo de la calcopirita se encuentra entre los 0,52 V y 0,62 V (vs SHE). Con el fin de ayudar a la interpretación de los resultados obtenidos, una serie de posibles reacciones fueron consideradas dentro de un intervalo desde 0,4 V hasta 0,9 V (vs SHE), ya que por lo general la lixiviación de calcopirita se lleva a cabo en ese rango de potencial [12]. Basándose solamente en la termodinámica, y suponiendo que no hay sobrepotencial de activación sustancial para la reacción en el electrodo de calcopirita, todas las reacciones de la Tabla 1.3 serían factibles en el intervalo mencionado.

Tabla 1.3 Reacciones de la calcopirita [16].

Reacciones	E⁰ / V(vs SHE)
$CuFeS_2 \rightarrow FeS_2 + Cu^{2+} + 2e^-$	+0,50
$CuFeS_2 \rightarrow FeS + S^0 + Cu^{2+} + 2e^-$	+0,81
$CuFeS_2 \rightarrow CuS + S^0 + Fe^{3+} + 3e^-$	+0,45
$CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + S^0 + 4e^-$	+0,47
$2CuFeS_2 \rightarrow Cu_2S + 2Fe^{2+} + 4S^0 + 4e^-$	+0,87
$CuFeS_2 \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2S^0 + 3e^-$	+0,51
$CuS \rightarrow Cu^{2+} + S^0 + 4e^-$	+0,47
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77

Basado en el diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe-S-H₂O (Figura 1.3) y los datos presentados en la Tabla 1.3 Warren *et al.* [19] propone la formación de bornita (Cu₅FeS₄) y covelina (CuS). Avalando esta situación se encuentra el estudio realizado por McMillan *et al.* [20] en el que se señala que resultado de la oxidación electroquímica de calcopirita tanto en ácido sulfúrico como en ácido clorhídrico, en condiciones relevantes para la lixiviación, es decir, para temperaturas superiores a los 70 °C y entre los potenciales 0,45-0,85 V (vs EHE), se indica la formación de una capa superficial, una "interfase electrolito-sólido", lo que ralentiza la velocidad de transferencia de electrones, donde la capa pasiva tiene las propiedades de covelina.

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

El objetivo principal de este trabajo consiste en caracterizar la cinética de lixiviación no oxidativa de la calcopirita en un ambiente ácido a 70 °C, con el fin de proponer un mecanismo de desactivación del proceso.

2.2. Objetivos específicos

- Estudiar la reacción de lixiviación de calcopirita mediante espectroscopia por impedancia electroquímica.
- Desarrollar un circuito equivalente capaz de reproducir los datos experimentales y a su vez que los elementos de este tengan un sentido fenomenológico.
- Verificar si lo obtenido mediante este nuevo método de análisis se relaciona con mecanismos de reacción propuestos en la literatura que sugieran cómo ocurre la formación de agentes pasivantes sobre la superficie de la calcopirita.

3. Revisión Bibliográfica

3.1. Procesos Hidrometalúrgicos para tratar Minerales Sulfurados de Cobre en Ambiente Ácido

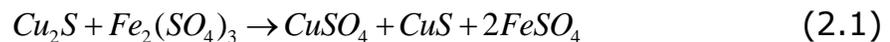
La lixiviación de minerales de sulfuros de cobre en medios de sulfato ha sido extensamente estudiado [17]. Los procesos que utilizan medio sulfato tienen algunas potenciales ventajas sobre los otros en que la lixiviación química es generalmente simple y la tecnología para recuperar cobre de alta pureza está bien establecida. Desafortunadamente, la calcopirita es conocida por su disolución extremadamente lenta en medios sulfatados. A pesar de las lentas tasas de lixiviación, hay una significativa cifra de nuevas actividades de desarrollo en procesos hidrometalúrgicos para tratar minerales de sulfuro de cobre. Estos procesos se pueden agrupar en tres categorías principales: (1) lixiviación con sulfato férrico, (2) lixiviación a presión en ambiente de oxígeno y (3) biolixiviación, o mezclas de ellos. A continuación, se presenta una visión general de estos distintos métodos.

3.1.1. Proceso Mt Gordon: lixiviación a presión en ambiente de oxígeno

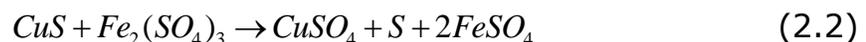
Este proceso se basa en la disolución de minerales de sulfuro de cobre en una solución ácida con sulfato férrico, principalmente calcosina con adherencias de covelina y calcopirita. Generalmente, la calcosina reporta sobre el 90% del total de cobre presente. El proceso usa molienda de alimentación moderada 75-106 μm . El efecto de tamaño de partícula fue investigado y la recuperación de lixiviación fue intensiva para un tamaño de partícula menor a $P_{80}=120 \mu\text{m}$. El proceso opera en una autoclave bajo el punto de ebullición ($\sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$) a una presión de 8 atm con un tiempo de residencia de 60 minutos.

La calcosina se lixivia en dos pasos en solución de sulfato férrico:

- Lixiviación de calcosina – Etapa 1:



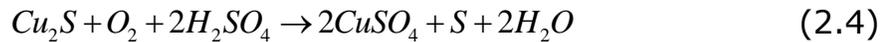
- Lixiviación de calcosina – Etapa 2:



- Regeneración de sulfato férrico:



- Reacción global de lixiviación de calcopirita:



Se encontró que la tasa de generación de férrico es de segundo orden respecto a la concentración de sulfato ferroso y de primer orden con respecto a la presión parcial de oxígeno. El proceso utiliza abundante pirita para reabastecer el ácido y el hierro perdido en el circuito de lixiviación.

- Oxidación de pirita:



Típicamente la concentración de hierro en la solución es 35 g L⁻¹ Fe y la concentración de ácido sulfúrico es mantenida entre 10 y 15 g L⁻¹ en la descarga de la autoclave. La recuperación de lixiviación es aproximadamente 92-93 %. El azufre elemental formado dentro de la autoclave permanece intacto. La recuperación de cobre se realiza mediante una extracción por solventes convencional seguida de electroobtención. El electrolito enviado a electroobtención contiene 48 g L⁻¹ de Cu²⁺. Este proceso fue operado exitosamente en *Western Metals' Mt Gordon operation* en Queensland, produciendo aproximadamente 50.000 toneladas por año de cátodos de cobre de alta pureza [21].

3.1.2. Proceso Activox: lixiviación a presión en ambiente de oxígeno

Activox es un proceso de lixiviación que opera aproximadamente a 110 °C y una presión de oxígeno de 10 atm para el tratamiento de concentrados de sulfuro que contienen cobre, níquel, cobalto, zinc y oro. Activox consiste en la activación de la superficie del mineral por molienda ultrafina (P₈₀=7-10 μm). Disminuir el tamaño inicial de partícula del mineral da lugar a un aumento en las áreas de superficie de lixiviación con un aumento correspondiente en el cobre lixiviado. La desintegración de la matriz por la alta energía de molienda también se denomina "activación mecánica" [22]. La activación mecánica aumenta las energías internas y superficiales, aumenta el área superficial y disminuye la energía de la coherencia de los sólidos. Los metales básicos se extraen en la solución de lixiviación, mientras que los metales preciosos permanecen en el residuo de lixiviación. Si el ácido es insuficiente durante la lixiviación Activox, el cobre puede precipitar como un sulfato básico de cobre en el residuo de lixiviación, el cual se puede recuperar fácilmente mediante un lavado con ácido. El azufre se presenta principalmente como azufre elemental

y permanece en el residuo. La mayoría del hierro precipita selectivamente como hematita, goetita o jarosita.

Las pruebas de laboratorio indicaron que Activox era adecuado para el tratamiento de minerales de calcopirita obteniendo altas recuperaciones (cerca del 95% de conversión). El cobre es recuperado mediante la convencional extracción por solvente y posterior electroobtención. En *Perth Western Minerals Technology* se han ejecutado con éxito campañas a escala piloto.

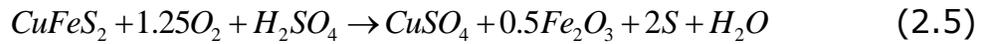
3.1.3. Proceso MIM/Highlands Albion (Nenatech): lixiviación ferrica.

El proceso Nenatech usa la lixiviación férrica bajo presión atmosférica, con oxígeno o burbujeo de aire a temperaturas cercanas a 80 °C. Este proceso utiliza la molienda ultrafina para reducir el tamaño de alimentación hasta aproximadamente 16-18 μm . El azufre elemental formado en el proceso permanece en el residuo de lixiviación, lo que lleva a una mayor dificultad al momento de recuperar los metales preciosos. La recuperación de cobre es por extracción por solvente y electroobtención convencional. El proceso se ha ejecutado con éxito a escala de planta piloto. MIM y *Highlands Pacific* poseen conjuntamente este proceso[17].

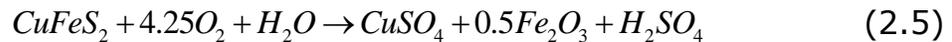
3.1.4. Proceso Hidrometalúrgico AAC/UBC: lixiviación a presión

La corporación Anglo American y la Universidad de British Columbia han desarrollado un proceso de lixiviación de calcopirita bajo presión de oxígeno moderada (10-12 atm) a 150 °C. La lixiviación de la calcopirita a 150 °C en presencia de azufre elemental requiere condiciones de proceso que impidan el recubrimiento de calcopirita sin reaccionar por azufre líquido y evitar la pasivación debido a la presencia de una capa de sulfuro de cobre [23]. Se observó que la viscosidad del azufre disminuye de los 115 a los 159 °C, pero se incrementa drásticamente entre 159 y 190 °C. Por lo tanto, es esencial trabajar a temperaturas inferiores a 159 °C. El proceso utiliza aditivos tensoactivos tales como lignosulfonato de calcio y ortofenilendiamina(OPD) para dispersar el azufre fundido. La alimentación es finamente molida ($P_{80}=5-20 \mu\text{m}$). Se ha alcanzado una extracción de 95% para cobre y zinc a 150 °C en dos horas de tiempo de residencia. Para tamaños de partículas más gruesas, la lixiviación cesa en alrededor de 80% de extracción de cobre debido a la pasivación. El grado de oxidación del azufre es relativamente alto. El rango de rendimientos para el azufre elemental está entre 59 y 80%. El sulfuro de la calcopirita puede ser oxidado a azufre elemental o a través de sulfato de acuerdo a las siguientes reacciones:

- Formación de hematita y azufre elemental:



- Formación de hematita y sulfato:



Se puede observar que al tener oxígeno como producto de la reacción, el consumo de oxígeno es 1,25 mol por mol de Cu, sin embargo al tener sulfato como producto de la reacción, el consumo de oxígeno aumenta a 4,25 mol por mol de Cu. Por lo tanto, resultan deseables altos rendimientos para el azufre elemental (80-100%) y así reducir el consumo de oxígeno. La recuperación de cobre se lleva a cabo mediante el proceso tradicional, extracción por solventes y posterior electroobtención. Los metales preciosos en el mineral pueden ser recuperados por cianuración. Un programa de planta piloto se está realizando en el laboratorio de la ARRL en Sudáfrica[17].

3.1.5. Proceso Dynatec: lixiviación a presión

El proceso Dynatec se introdujo primero para el tratamiento de concentrados de zinc y minerales de oro refractario. La lixiviación a presión de zinc a 150 °C utilizando oxígeno, con una disolución de aproximadamente 98% de zinc y la mayor parte de azufre a su forma elemental. En el caso de minerales de oro refractarios, se utilizan condiciones de operación más agresivas (generalmente entre 190 y 225 °C) para disolver la pirita y/o la matriz de arsenopirita [24]. El proceso Dynatec para la calcopirita fue introducido recientemente y consiste en la lixiviación oxidativa a 150 °C bajo una presión de 10 a 12 atm [22]. El proceso usa carbón de baja calidad como aditivo surfactante para dispersar el azufre fundido. La alimentación se muele a 30-40 µm. Los resultados experimentales indican que la primera etapa de lixiviación disuelve aproximadamente el 80% del cobre, y el sulfuro sin reaccionar se recupera por flotación. La remoción de azufre elemental se realiza por fusión y filtración. Después de reciclar el sulfuro a la lixiviación, una alta extracción de cobre (98%) es fácilmente alcanzable. Los metales preciosos de residuo de lixiviación son tratados por cianuración. El hierro precipita como hematita y jarosita. El cobre es recuperado mediante extracción por solventes y electroobtención convencional.

3.1.6. Proceso de oxidación total a presión: lixiviación a presión

Este proceso es propiedad de Placer Dome y usa condiciones de alta temperatura de oxidación (220 °C) y alta presión (30-40 atm) para alcanzar altas extracciones de cobre. El proceso fue utilizado por primera vez para el tratamiento de minerales de oro refractarios. La pirita y arsenopirita se oxidan

con oxígeno molecular a temperaturas de 180 a 235 °C para liberar el oro encapsulado en sulfuros. El oro se recuperó a partir del residuo oxidado por cianuración[6]. Los minerales de sulfuro de cobre se descomponen de manera similar por las condiciones de oxidación a alta temperatura. Este proceso se caracteriza por la rápida y completa lixiviación de cobre, un alto grado de hidrólisis de hierro y fijación de impurezas. El consumo de oxígeno es alto debido a la conversión total de azufre a sulfatos. El hierro se precipita principalmente como hematita. Oro y plata se recuperan por cianuración del residuo lavado. El proceso de oxidación total también alcanza altas extracciones de cobre (95%) en dos horas de tiempo de residencia. El cobre se recupera por extracción por solvente y electroobtención. Una planta de demostración que trata 136 toneladas por día de concentrado ha sido construida en Bagdad, Arizona por Phelps Dodge [25].

3.1.7. Proceso CESL: lixiviación a presión

El proceso CESL, propiedad de *Cominco Engineering Services Limited* de Vancouver, usa soluciones de sulfato y cloruro mezcladas para oxidación a presión. Funciona a unos 150 °C con iones cloruro que juegan el papel de catalizador. El concentrado se muele una vez más hasta alcanzar 40 µm y se lixivia a presión moderada (10-12 atm)[26]. El cobre se convierte en una sal básica de sulfuro de cobre, el hierro a hematita y el azufre a azufre elemental. Después de la separación líquido-sólido el cobre básico precipitado se vuelve a disolver en una etapa de lixiviación atmosférica utilizando el refinado ácido reciclado de la extracción por solventes y electroobtención. El residuo resultante, que comprende azufre elemental, una pequeña cantidad de sulfuro sin reaccionar y hematita, se hace flotar para recuperar una fracción de azufre-sulfuro para remover el azufre elemental con un solvente orgánico. El residuo del lavado orgánico se recombina con la hematita para una posterior lixiviación a 220 °C para maximizar la extracción y para producir un residuo susceptible a la recuperación de metales preciosos por cianuración. El cobre se recupera por extracción por solventes y electroobtención convencional a partir de una solución donde predomina el ion sulfato [27].

3.1.8. Proceso BacTech/Mintek: biolixiviación

Los procesos Mintek y BacTech son procesos de biolixiviación para el tratamiento de varios concentrados de cobre. La alimentación pasa por una molienda moderada a un P₈₀ de 75 µm. Para concentrados de calcosina, se utilizan cultivos mesofílicos y la lixiviación y biolixiviación férrica se llevan a cabo en el mismo estanque. Para concentrados de calcopirita, se utilizan cultivos desde moderada a extremadamente termófilos y la lixiviación y biolixiviación férrica se realizan en estanques distintos. Se requiere de una

nueva molienda para la biolixiviación, ya que el concentrado tiene que alcanzar un P_{80} de 10 μm . El tiempo de residencia es de 5 a 6 días para la oxidación completa de calcopirita. El azufre se convierte en azufre elemental y sulfato, el sulfato precipita desde la corriente de purga como yeso y el hierro diluido precipita en forma de jarosita de hidronio [25]. Oro y plata se recuperan a partir del residuo de lixiviación mediante cianuración. BacTech y Mintek han desarrollado conjuntamente su proceso de tanque de biolixiviación hasta el nivel de una planta de demostración en la operación de Peñoles en Monterrey, México. Esta planta de demostración está diseñada para producir 500 kg al día de cátodos de cobre por extracción por solventes y electro obtención convencional.

3.1.9. Proceso BioCop: biolixiviación

BHP Billiton y Codelco han unido fuerzas para desarrollar un nuevo proceso denominado BioCop para la lixiviación para minerales sulfurados de cobre [28]. En este proceso, se utilizan cultivos mesófilos para lixiviar calcopirita a 42-45 °C, mientras que cultivos termófilos lixivian a 70-80 °C. Estos cultivos mesófilos generan una extracción de cobre inaceptablemente baja a menos que la calcopirita se encuentre finamente molida antes de la biolixiviación [6]. El consumo de oxígeno es alto debido a la conversión completa de azufre a sulfato. El proceso BioCop es un tanto similar al proceso de oxidación total a presión descrito anteriormente, en el que la lixiviación se lleva a cabo bajo condiciones de oxidación total (es decir, en sulfato). BHP Billiton y Codelco han construido una planta piloto capaz de producir 20.000 toneladas anuales de cátodos de cobre. La planta piloto se encuentra en la mina Chuquicamata, en el norte de Chile.

3.1.10. Proceso GeoCoat: biolixiviación

El proceso GeoCoat implica el recubrimiento de concentrados sobre extensos soportes de roca – ya sea roca estéril o mineral de baja ley – entonces se biolixivia la pila de material revestido [29]. La pila se inocula con cultivos adecuados y se riega con soluciones ácidas que contienen hierro y nutrientes, mientras que se sopla aire ambiental en la base de la pila. Temperaturas de 60 a 70 °C son obtenidas dentro de la pila para facilitar una rápida recuperación de cobre. El proceso se desarrolló para resolver dos problemas importantes en la lixiviación de pilas: obstrucción del flujo de líquido y flujo de aire por partículas finas de mineral, y la exposición limitada de las partículas sulfuradas al aire, solución de lixiviación y microorganismos [25]. GeoBiotics de Lakewood, Colorado se encuentra desarrollando este proceso. La tecnología fue desarrollada inicialmente para la recuperación de oro, y un

amplio programa se está efectuando para tratar sulfuros de cobre. Hay planes en marcha para la primera prueba de campo a gran escala.

Tabla 3.1 Cuadro comparativo de los distintos procesos hidrometalúrgicos en medio ácido.

Proceso	Temperatura / °C	Presión / atm	Tamaño de partícula / μm	Agente lixiviante	Porcentaje de recuperación / %
Mt Gordon	95	8	75 – 106	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	92 – 93
Activox	110	10	7 – 10	---	95
MIM / Highlands Albion	80	---	16 – 18	---	---
Hidrometalúrgico AAC / UBC	150	10 – 12	5 – 20	O_2	95
Dynatec	150	10 – 12	30 – 40	---	98
Oxidación total a presión	220	30 – 40	---	H_2O	95
CESL	150	10 – 12	40	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	---
BacTech / Mintek	---	---	10	Cultivos termófilos	---
BioCop	42 – 45	---	---	Cultivos mesófilos	Muy bajo
	70 – 80			Cultivos termófilos	---
GeoCoat	60 – 70	---	---	---	---

3.2. Métodos de Estudio de la Cinética de Reacción del Proceso de Lixiviación de Calcopirita

Ya que existe una amplia gama de procesos para realizar la lixiviación de calcopirita es necesario conocer cuál de estos resulta óptimo a ciertas condiciones. Para esto ayuda bastante conocer el tiempo que demorará el proceso en obtener recuperaciones de cobre considerable, por lo que resulta indispensable un estudio de la cinética de reacción del proceso, para lo cual existen distintos métodos. Por un lado está la opción de estudiar la lixiviación midiendo la concentración del compuesto a disolver cada cierto periodo de tiempo y así poder determinar una tasa de disolución. Por otro lado se puede estudiar mediante técnicas electroquímicas que describen las reacciones redox que tienen lugar durante el proceso (ver Sección 1.2.4). Esto es porque algunas reacciones se asemejan a un proceso de corrosión espontánea a ciertas condiciones, como es el caso de la lixiviación ácida no oxidativa a 70 °C [30].

3.2.1. Experimentos de lixiviación en matraces agitados

Este experimento consiste en lixiviar calcopirita particulada, y medir cada cierto tiempo la concentración de cobre en la solución. Para llevar a cabo estas pruebas hay ciertas condiciones que se deben controlar, como son: el tamaño de partícula del mineral, la temperatura y el pH de la solución, los que son fundamentales y los de mayor relevancia. Una vez fijadas estas condiciones, se realiza la prueba de lixiviación que básicamente consiste en dejar lixiviando el mineral en matraces agitados durante varios días y medir cada cierto periodo de tiempo la concentración de cobre total presente en el matraz mediante el método de absorción atómica. Luego de varios días y teniendo una cantidad suficiente de puntos se puede establecer una ley cinética de lixiviación, la que puede ser analizada cambiando las condiciones de operación mencionados anteriormente.

Una vez realizado esto se puede llegar a conclusiones de cómo influye la temperatura en el proceso, el área superficial (tamaño de partícula), y el pH de la solución lixiviante. Gracias a esto se podría determinar bajo qué condiciones se favorece la disolución del metal de interés, considerando dos factores: la cantidad disuelta obtenida y el tiempo que demora el proceso en alcanzar este grado de disolución [30].

3.2.2. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es tal vez la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de una especie electroactiva. Su versatilidad combinada con la facilidad de medida ha dado lugar a un amplio uso de esta técnica en el campo de la electroquímica, química orgánica, inorgánica y bioquímica. La voltametría cíclica es a menudo el primer experimento realizado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico o una superficie de electrodo. La eficacia de esta técnica resulta en su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox en un amplio rango de potencial. El voltamograma resultante es análogo a un espectro convencional en que transmite información como una función de un escaneo de energía. A pesar de su amplio uso, esta técnica no es generalmente bien comprendida en comparación con otros métodos instrumentales tales como la espectroscopia y cromatografía. La voltametría cíclica recibe un breve tratamiento en los libros de análisis instrumental el cual resulta insuficiente para comprender en profundidad esta poderosa técnica [31].

La voltametría cíclica consiste en aplicar un barrido de potencial a un electrodo inmerso en una solución sin agitar, dentro de una celda electroquímica, y medir la corriente resultante. El potencial del electrodo de

trabajo es controlado frente a un electrodo de referencia tal como un electrodo de calomel saturado (SCE) o un electrodo de cloruro de plata cloruro de plata (Ag/AgCl). El potencial de control que es aplicado entre estos dos electrodos puede ser considerado una señal de excitación. Esta señal de excitación para la voltametría cíclica es un escáner de potencial lineal con una forma de onda triangular como se muestra en la Figura 3.1. Esta señal de excitación de potencial triangular se extiende por el potencial del electrodo entre dos valores, a veces llamado el potencial de conmutación. La señal de excitación en la Figura 3.1 hace que el potencial primero escanee negativamente desde +0,80 V hasta -0,20 V versus SCE, momento en que la dirección de escaneo se invierte, haciendo un escaneo positivo para el potencial original de +0,80 V. La velocidad de barrido, como se refleja por la pendiente, es de 50 mV/s, un segundo ciclo se indica mediante la línea discontinua, ciclos individuales o múltiples pueden ser usados. Mediante instrumentación adecuada se puede variar fácilmente los potenciales de conmutación y las tasas de escaneo [32].

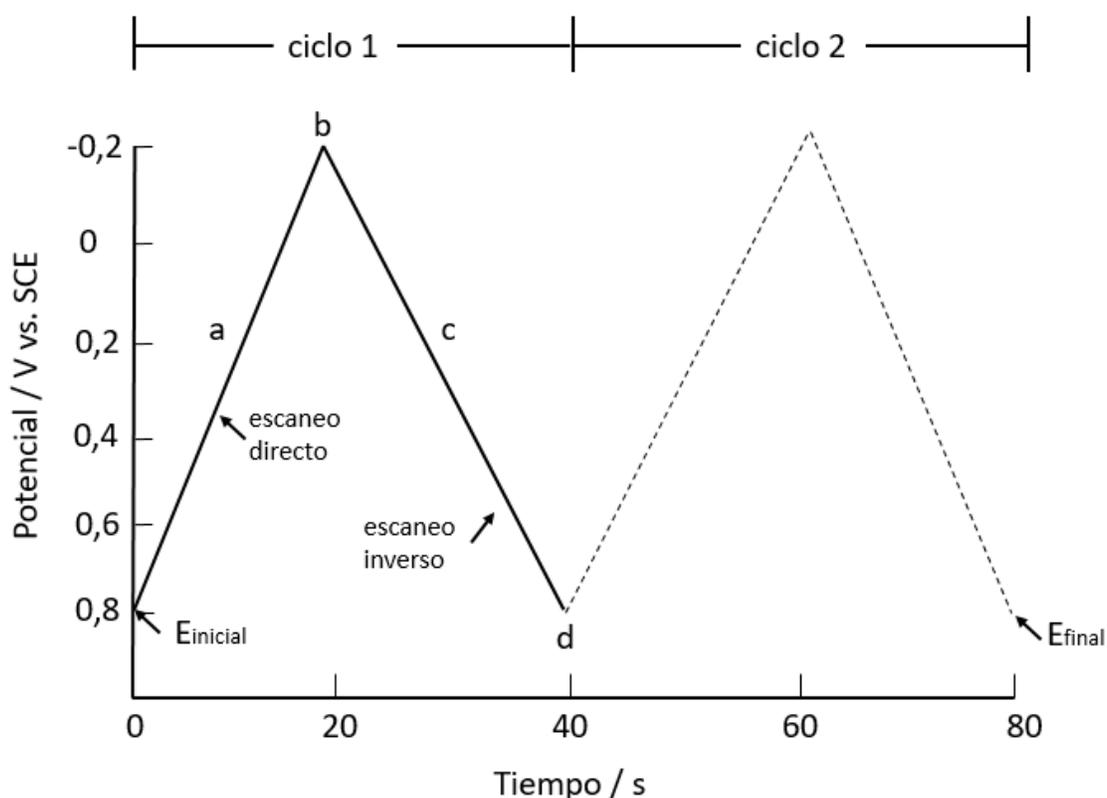


Figura 3.1 Típica señal de excitación para una voltametría cíclica – una onda de forma triangular de potencial con potenciales de conmutación +0,8 y -0,2 V versus (SCE).

Un voltamograma cíclico se obtiene mediante la medición de la corriente en el electrodo de trabajo durante el escaneo de potencial. La corriente puede considerarse la señal de respuesta a la señal de excitación de potencial. El voltamograma es una muestra de la corriente (eje vertical) versus el potencial (eje horizontal). Debido a que el potencial varía linealmente con el tiempo, el eje horizontal también puede ser pensado como un eje de tiempo. Esto es útil para comprender los fundamentos de esta técnica [31].

3.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Consiste en el estudio de la respuesta de un electrodo o una celda electroquímica frente a la aplicación de una pequeña señal periódica de corriente alterna, en donde la impedancia se mide en función de la frecuencia de esta señal. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida [33]. Con el análisis de espectroscopia de impedancia, es posible caracterizar los diversos fenómenos que tienen lugar en un sistema electroquímico en términos de circuitos eléctricos equivalentes, los cuales proveen información acerca de la interfaz, estructura del electrodo y reacciones que ahí tienen lugar.

Este método resulta útil para la investigación de electrodos porosos en el campo de las baterías, pilas de combustible, condensadores eléctricos, corrosión de metales, entre otras cosas [34].

3.2.3.1. Fundamentos teóricos de la EIS

Como se mencionó anteriormente, esta técnica consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal del potencial eléctrico de frecuencia variable al sistema electroquímico y el registro de la respuesta de corriente dentro de una celda electroquímica. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica de dicho material (Z).

Al igual que una resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un sistema para impedir el flujo de corriente eléctrica. A diferencia de la resistencia, la impedancia puede hacer frente a los fenómenos del tiempo o dependientes de la frecuencia. Según la ley de Ohm la resistencia R se define como la relación entre tensión y corriente:

$$R = \frac{V}{i} \quad (2.6)$$

De manera análoga, la impedancia Z viene dada por la relación entre un voltaje dependiente del tiempo y una corriente dependiente del tiempo:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (2.7)$$

Las mediciones de impedancia se hacen generalmente mediante la aplicación de una pequeña perturbación de voltaje sinusoidal, $V(t) = V_0 \cos(\omega t)$ y la monitorización de la respuesta de la corriente resultante del sistema, $i(t) = i_0 \cos(\omega t)$. En estas expresiones, $V(t)$ y $i(t)$ son el potencial y la corriente en un tiempo t , V_0 e i_0 son la amplitudes de las señales de potencial y corriente, y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en radianes por segundo) y la frecuencia f (expresada en Hertz) es:

$$\omega = 2\pi f \quad (2.8)$$

En general la respuesta de corriente de un sistema puede presentar un desfase comparada con la perturbación del voltaje. Este efecto de desplazamiento de fase es descrito por ϕ [35]. Una representación gráfica de la relación entre una perturbación de voltaje sinusoidal y una corriente de respuesta de fase desplazada se muestra en la Figura 3.2.

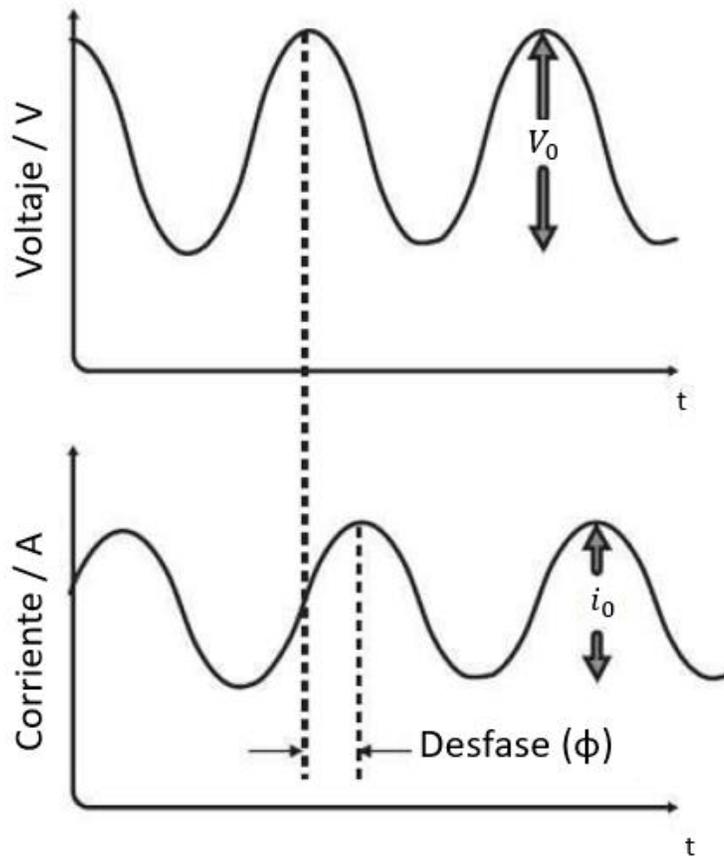


Figura 3.2 Gráfico del desfase [36].

A raíz de la ecuación 2.7, se puede escribir la respuesta de impedancia sinusoidal de un sistema como:

$$Z = \frac{V_0}{i_0} = \frac{V_0 \cdot \cos(\omega \cdot t)}{i_0 \cdot \cos(\omega \cdot t - \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\cos(\omega \cdot t)}{\cos(\omega \cdot t - \phi)} \quad (2.9)$$

Alternativamente, se puede usar la notación compleja para escribir la respuesta de impedancia de un sistema en términos de una componente real y una imaginaria:

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{(j\omega t - j\phi)}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (2.10)$$

Por consiguiente, la impedancia de un sistema se puede expresar en términos de una magnitud de impedancia Z_0 y un desplazamiento de fase ϕ , o en términos de un componente real ($Z_{real} = Z_0 \cos(\phi)$) y un componente imaginario ($Z_{imag} = Z_0 \sin(\phi j)$).

Normalmente, los datos de impedancia se representan gráficamente en función de las componentes real e imaginaria de la impedancia (Z_{real} en el eje X y $-Z_{imag}$ en el eje Y). Tales representaciones gráficas de datos de impedancia son conocidas como diagramas de Nyquist[32]. Debido a que las mediciones de impedancia se toman a docenas o incluso cientos de diferentes frecuencias, los diagramas de Nyquist generalmente resumen el comportamiento de impedancia de un sistema en muchos órdenes de magnitud de la frecuencia. Se requiere linealidad del sistema para facilitar el análisis de impedancia. En un sistema lineal, duplicando la corriente duplicara el voltaje. Obviamente, los sistemas electroquímicos son no lineales (considerar la cinética de Butler-Volmer, que predice una relación exponencial entre la tensión y la corriente). Este problema se soluciona mediante el uso de pequeñas señales de perturbación de voltaje en las mediciones de impedancia [36].

3.2.3.2. Representación Gráfica

Para representar los resultados obtenidos mediante el equipo que permite realizar las pruebas de espectroscopía, existen dos formas gráficas:

Diagrama de Nyquist. En este gráfico se representa la parte imaginaria de la impedancia multiplicada por $-1(-Z_{imag})$, con respecto a la parte real (Z_{real}). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros[18].

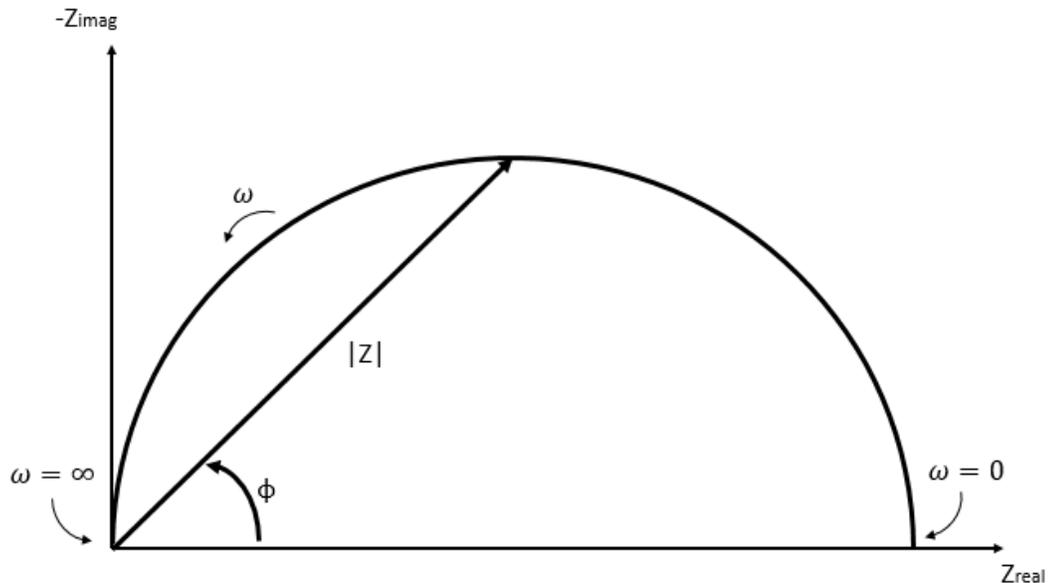


Figura 3.3 Diagrama de Nyquist con un vector de impedancia.

Como se puede apreciar en la Figura 3.3 los datos a baja frecuencia se encuentran al lado derecho del gráfico y las frecuencias más altas al lado izquierdo.

En este diagrama la impedancia se puede representar como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre esta y el eje X es ϕ .

Este diagrama presenta un importante defecto, ya que al fijarse en cualquier punto del gráfico no se puede reconocer que frecuencia se usó para registrar ese punto.

Diagrama de Bode. En este gráfico se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene a partir de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia [18].

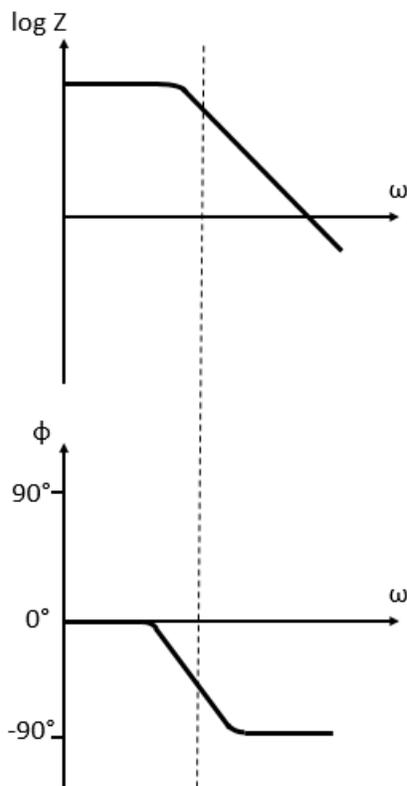


Figura 3.4 Diagrama de Bode.

A diferencia del diagrama de Nyquist, el diagrama de Bode muestra explícitamente información sobre la frecuencia.

3.2.3.3. Elementos de un circuito equivalente

Los procesos que ocurren dentro de una celda electroquímica se pueden modelar usando elementos de un circuito eléctrico. Por ejemplo, se pueden asignar grupos de resistencias y condensadores para describir el comportamiento cinético de una reacción electroquímica, procesos de conducción óhmica, e incluso transporte de masa. Estas representaciones basadas en circuitos eléctricos que representan el comportamiento de una celda electroquímica se conocen como modelos de circuito equivalente [32]. Si se mide el espectro de impedancia de un sistema electroquímico y se compara con un circuito equivalente, es posible extraer información sobre la cinética de reacción, transporte de masa y otras propiedades.

La mayor parte de los elementos del circuito de un modelo son elementos eléctricos comunes, tales como resistencias, condensadores e inductores. Para ser útiles, los elementos en el modelo deben tener un trasfondo fenomenológico de la electroquímica del sistema. Por ejemplo, la mayoría de los modelos contienen una resistencia que modela la resistencia de una celda electroquímica[37].

Tener algún conocimiento de la impedancia del circuito estándar es bastante útil. En la Tabla 3.2 se listan los elementos más comunes de un circuito, la ecuación de su relación corriente/voltaje y su respectiva impedancia.

Tabla 3.2 Elementos comunes de un circuito eléctrico.

Componente	Relación corriente/voltaje	Impedancia
Resistencia	$V = i \cdot R$	$Z = R$
Inductor	$V = L \frac{di}{dt}$	$Z = j \cdot \omega \cdot L$
Capacitancia	$i = C \frac{dV}{dt}$	$Z = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C}$

Cabe destacar que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y solo tiene un componente real, ya que no posee parte imaginaria, la corriente a través de una resistencia siempre está en fase con el voltaje.

La impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia. Los inductores sólo tienen una componente de impedancia imaginaria. Como resultado de esto, la corriente de un inductor se desplaza en una fase de 90 grados respecto al voltaje.

El comportamiento de la impedancia versus la frecuencia de un condensador es opuesta a la de un inductor. La impedancia de una capacitancia disminuye a medida que la frecuencia aumenta. La capacitancia también presenta sólo una componente de impedancia imaginaria. La corriente a través de un condensador es desplazada en una fase de -90 grados respecto al voltaje.

3.2.3.4. Fenomenología electroquímica del circuito equivalente.

Para obtener un circuito eléctrico equivalente que represente de manera adecuada un sistema electroquímico, aparte de que este se ajuste de buena manera a los datos, resulta necesario que posea un sentido fenomenológico capaz de explicar lo que está ocurriendo dentro de la celda electroquímica. Para esto a continuación se mencionarán los fenómenos más comunes y a que elementos de un circuito van asociados.

Resistencia del electrolito.

La resistencia de una solución es a menudo un factor significativo en la impedancia de una celda electroquímica. Un potencioestado moderno compensa la resistencia de la solución entre el electrodo, contraelectrodo y el electrodo de referencia, sin embargo cualquier resistencia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo debe estar considerada al crear un modelo para la celda[18].

La resistencia de una solución iónica depende de la concentración de iones, tipo de estos iones, la temperatura y la geometría del área en la cual la corriente es transportada. En un área acotada A y longitud l por la cual circula una corriente uniforme la resistencia se define como[37]:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.11)$$

donde ρ es la resistividad de la solución. La conductividad de la solución, κ , es usada comúnmente para calcular la resistencia de la solución. La relación con la resistencia de la solución es la siguiente[37]:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{R \cdot A} \quad (2.12)$$

Desafortunadamente, la mayoría de las celdas electroquímicas no tienen una distribución uniforme de la corriente en un área definida del electrolito. El principal problema para calcular la resistencia de la solución, por lo tanto, es el poder determinar la trayectoria del flujo de corriente y la geometría del

electrolito que transporta esta corriente. Afortunadamente mediante el método de impedancia electroquímica esta puede ser calculada mediante el ajuste a un modelo experimental.

Capacitancia de la doble capa.

Una doble capa eléctrica existe en la interfaz entre un electrodo y su electrolito circundante. Esta doble capa se forma por los iones de la solución que se encuentran inmediatamente sobre la superficie del electrodo. Las cargas en el electrodo están separadas de las cargas de estos iones, esta separación es muy pequeña, del orden de los angstroms.

Las cargas separadas por un aislante forman un condensador. Se estima que en un metal desnudo sumergido en un electrolito hay aproximadamente $30 \mu F$ de capacitancia por cada cm^2 de área de electrodo [38].

Esta doble capa se puede producir por dos razones, por la preferencia de algunas especies en la solución de estar cerca del sólido o por la variación de carga en el lado del metal en una interfaz.

En la Figura 3.5 se muestra un modelo de la doble capa, donde y_m es la superficie del metal. Una carga sobre el metal, q , puede estar presente en la superficie. El plano de Helmholtz interior (IHP) es la posición de los centros de los iones o moléculas que son adsorbidos en la superficie. El plano de Helmholtz exterior (OHP) es el lugar geométrico de los centros de los iones solvatados en su distancia de enfoque más cercano a la superficie [39]. Las moléculas de disolvente impiden a los iones solvatados tocar la superficie directamente. La carga superficial en IHP se designa q_1 . Al lado de OHP está la capa difusa, una región con carga eléctrica neta q_2 compuesta por aniones y cationes disueltos dispersos en la solución electrolítica. La capa de difusión contiene la misma solución electrolítica. Mientras que la capa de difusión puede tener un gradiente de concentración de la sal, se diferencia de la capa difusa porque la capa de difusión es eléctricamente neutra [38]. El conjunto de la región interfacial es eléctricamente neutro, es decir:

$$q + q_1 + q_2 = 0 \quad (2.13)$$

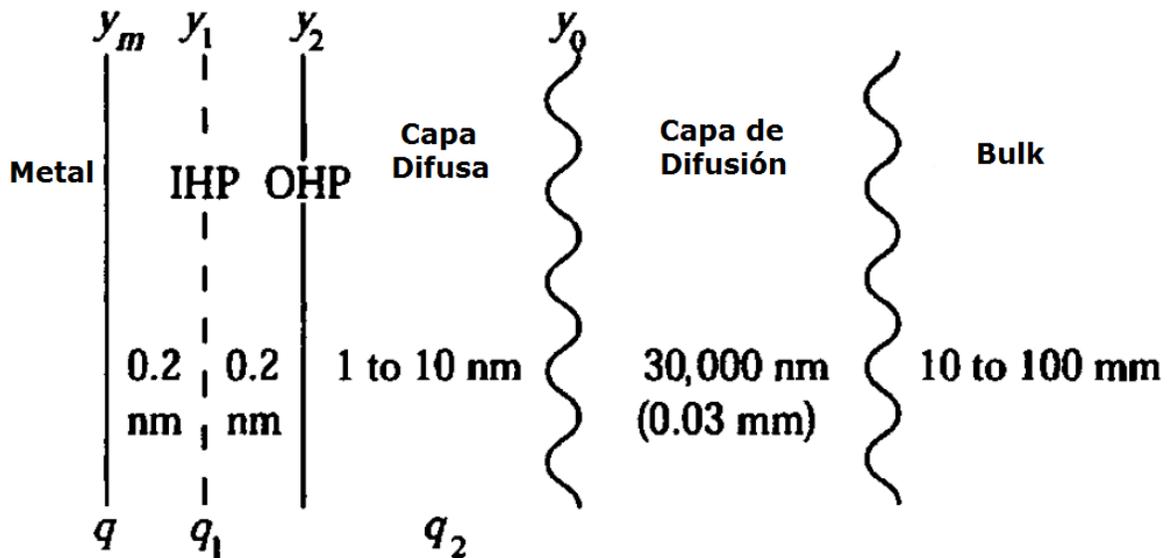


Figura 3.5 Modelo de la estructura de la doble capa.

El valor de la capacitancia de la doble capa depende de muchas variables incluyendo el potencial de electrodo, la temperatura, las concentraciones iónicas, los tipos de iones, capas de óxido, la rugosidad, la adsorción de impurezas, etc.

Resistencia de Polarización

Cada vez que el potencial de un electrodo es forzado lejos de su valor de circuito abierto, se produce la polarización del electrodo. Cuando esto ocurre puede causar que la corriente fluya a través de reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo. La cantidad de corriente es controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de los reactivos, tanto hacia como desde el electrodo [37].

En las celdas donde un electrodo sufre corrosión uniforme en circuito abierto, el potencial del circuito abierto está controlado por el equilibrio entre dos reacciones electroquímicas diferentes. Una de las reacciones genera corriente catódica y la otra corriente anódica. El potencial de circuito abierto se establece en el potencial donde las corrientes catódica y anódica son iguales. Esto se conoce como el potencial mixto [32]. El valor de la corriente para cualquiera de las reacciones es conocido como la corriente de corrosión.

Cuando ocurren dos reacciones simples cinéticamente controladas, el potencial de la celda está relacionado con la corriente como sigue:

$$i = i_{corr} \left[\exp\left(\frac{2,303(E - E_{corr})}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{-2,303(E - E_{corr})}{\beta_c}\right) \right] \quad (2.14)$$

donde i es la corriente en amperes, i_{corr} es la corriente de corrosión, E es la potencial de circuito abierto, β_a es el coeficiente beta anódico y β_c es el coeficiente beta catódico.

Si se aplica una aproximación de señal pequeña, la ecuación anterior, 2.16, quedaría como:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (2.15)$$

la que introduce un nuevo parámetro, R_p , corriente de polarización.

Resistencia a la Transferencia de Carga

Una resistencia similar está formada por una sola reacción electroquímica cinéticamente controlada. En este caso no se tiene un potencial mixto, sino más bien una sola reacción en equilibrio.

Considérese un sustrato de metal en contacto con un electrolito. Las moléculas de metal pueden disolverse electrolíticamente en el electrolito, de acuerdo a:



o de una manera más general:



En la primera ecuación, los electrones entran en el metal y los iones del metal difunden hacia el electrolito. Ocurre transferencia de carga.

Esta transferencia de carga tiene cierta velocidad que depende del tipo de reacción, la temperatura, la concentración de los productos de la reacción y del potencial.

La relación general entre el potencial y la corriente es:

$$i = i_0 \left[\frac{C_o}{C_o^*} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (2.18)$$

donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, C_o es la concentración del agente oxidante en la superficie del electrodo, C_o^* es la concentración del agente oxidante en el seno de la solución, C_R es la concentración del agente reductor en la superficie del electrodo, F es la constante de Faraday, T es la temperatura, R es la constante universal de los gases, α el orden de reacción, n el número de electrones involucrados y η el sobrepotencial ($E - E_0$).

Cuando la concentración en el seno de la solución es la misma que en la superficie del electrodo, $C_o = C_o^*$ y $C_R = C_R^*$, la ecuación 2.20 se simplifica a la siguiente:

$$i = i_0 \left(\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (2.19)$$

Esta ecuación es una forma de la ecuación de Butler-Volmer. Es aplicable cuando la polarización depende solo de la cinética de transferencia de carga.

La agitación puede minimizar los efectos de difusión y mantiene el supuesto mencionado para llegar a la ecuación 2.21. Además cuando el sobrepotencial es bastante pequeño y el sistema electroquímico se encuentra en equilibrio, la expresión para la resistencia queda como:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.20)$$

Difusión

La difusión puede crear una impedancia conocida como la impedancia de Warburg. Esta impedancia depende de la frecuencia de la perturbación de potencial. A altas frecuencias la impedancia de Warburg es pequeña ya que indica la difusión de los reactivos y en un principio no tienen que desplazarse muy lejos. A bajas frecuencias los reactivos tienen que difundir más lejos, lo que aumenta la impedancia de Warburg [18].

La ecuación para la impedancia de Warburg es:

$$Z = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}}(1-j) \quad (2.21)$$

En un gráfico de Nyquist la impedancia de Warburg aparece como una línea diagonal con una pendiente de 0,5. En un gráfico de Bode, la impedancia de Warburg exhibe un desplazamiento de fase de 45°.

En la siguiente ecuación, σ es el coeficiente de Warburg que se define como:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (2.22)$$

donde D_o es el coeficiente de difusión del agente oxidante, D_R es el coeficiente de difusión del agente reductor, A es el área de la superficie del electrodo.

Capacitancia Recubierta

Se forma un condensador cuando dos placas conductoras están separadas por un medio no conductor, llamado dieléctrico. El valor de la capacidad depende del tamaño de las placas, la distancia entre las placas y las propiedades del dieléctrico. La relación está dada por:

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d} \quad (2.23)$$

donde ϵ_o es la permitividad eléctrica, ϵ_r es la permitividad eléctrica relativa, A es la superficie de una placa y d es la distancia entre las dos placas [40].

Elemento de Fase Constante

Los capacitores en los experimentos de EIS a menudo no se comportan idealmente. Por el contrario ellos se comportan como elementos de fase constante (CPE) [18] como se define en la ecuación 2.26 más adelante.

La impedancia de un elemento de fase constante tiene la siguiente forma:

$$Z = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (2.24)$$

Cuando esta ecuación describe un capacitor, la constante $A = \frac{1}{C}$ (la inversa de la capacitancia) y el exponente $\alpha = 1$. Pero para un elemento de fase constante, el exponente α es menor que 1.

El condensador de doble capa en las celdas reales a menudo se comporta como un CPE en lugar de como un condensador. Se han propuesto varias teorías para explicar el comportamiento no ideal de la doble capa, pero ninguna ha sido aceptada universalmente [37].

3.2.3.5. Modelos de Circuitos Equivalentes más Comunes

En esta sección se mostrarán los modelos de los circuitos equivalentes más comunes. Estos modelos se usan para interpretar de una manera más simple los datos obtenidos mediante EIS.

Los elementos usados se señalan en la Tabla 3.3

Tabla 3.3 Elementos de circuitos equivalentes usados en modelos.

Elemento Equivalente	Impedancia
R: Resistencia	R
C: Capacitancia	$\frac{1}{j\omega C}$
L: Inductancia	$j\omega L$
W: Elemento de Warburg	$\frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}}$
Q: Elemento de Fase Constante	$\frac{1}{Y_0 (j\omega)^\alpha}$

Uno de los circuitos equivalentes más famosos y simples es el modelo de Randles. Está conformado por la resistencia de la solución, un condensador que representa la doble capa y una resistencia a la transferencia de carga o polarización. Además de ser un modelo útil por derecho propio, el modelo de celda de Randles es a menudo un punto de partida para otros modelos más complejos [41].

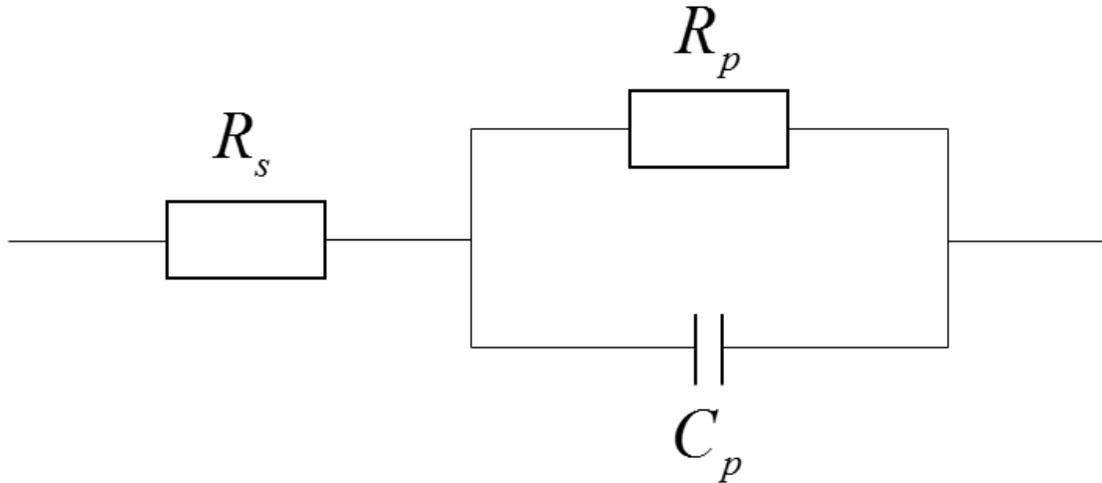


Figura 3.6 Circuito de Randles.

El circuito equivalente representado en la Figura 3.6 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales. En este caso la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante la combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s [42][43]:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j \cdot \omega \cdot C_p} \quad (2.25)$$

donde R_s representa la resistencia del electrolito, R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga, y la capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interface electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en $rad s^{-1}$ (siendo f la frecuencia en Hertz) y j es la unidad imaginaria.

3.2.3.6. Análisis de datos

Los datos obtenidos mediante EIS son analizados generalmente en términos de un modelo de circuito equivalente. El análisis consiste en encontrar un modelo en el cual las impedancias coincidan con los datos medidos.

El tipo de componentes eléctricos en el modelo y sus interconexiones controla la forma del espectro de la impedancia del modelo. Los parámetros del modelo (es decir, los valores de una resistencia o la capacitancia de un condensador) controlan el tamaño de cada característica en el espectro. Ambos valores afectan el grado en que el espectro de impedancia del modelo coincide con el espectro de impedancia electroquímica medido.

Para determinar qué modelo utilizar existen dos maneras, el modelo físico y el modelo empírico.

En un modelo físico, cada uno de los componentes del modelo se postula de acuerdo a las características físicas y fenomenológicas del proceso que ocurre en la celda electroquímica. Analistas experimentados utilizan la forma del espectro medido para determinar los posibles modelos físicos para una celda.

Por otra parte, un modelo empírico se construye de tal manera que exista la mejor concordancia entre la impedancia del modelo y la impedancia medida. Esto se logra restando sucesivamente impedancias de componentes a partir de un espectro, si la sustracción de una impedancia simplifica el espectro, el componente se añade al modelo, y el siguiente componente se resta del espectro simplificado. Este proceso continúa hasta que el espectro desaparece por completo, es decir $Z = 0$.

Finalmente, para determinar los parámetros de cada elemento que compone el modelo mediante los cuales se logra el mejor ajuste entre el espectro de la impedancia del modelo y el espectro medido se utiliza un ajuste de mínimos cuadrados no lineal (NLLS). El ajuste de mínimos cuadrados no lineal comienza con estimaciones iniciales para todos los parámetros del modelo. A partir de este punto inicial el algoritmo hace cambios en varios o todos los valores de los parámetros y evalúa el ajuste resultante. Si el cambio mejora el ajuste, el nuevo valor del parámetro es aceptado, de lo contrario se mantiene el valor antiguo. A continuación, el valor de un parámetro diferente es el modificado y se repite la prueba. Cada ensayo con nuevos valores se denomina iteración, estas iteraciones continúan hasta que la bondad del ajuste excede un criterio de aceptación, o hasta que el número de iteraciones alcanza su límite [44].

Los algoritmos de ajuste de mínimos cuadrados no lineal no son perfectos, en algunos casos no convergen a una solución válida. Esto puede ser resultado de varios factores, incluyendo:

- Un modelo incorrecto para el set de datos a ser ajustado.
- Una pobre estimación de los valores iniciales.
- Ruido.

3.2.4. Ventajas y desventajas de cada método

Comparativamente, cada método mencionado anteriormente presenta ventajas y desventajas al momento de estudiar la cinética de la reacción de lixiviación.

Una ventaja de estudiar la reacción de lixiviación mediante el método de lixiviación de matraces son los resultados más tangibles que se obtienen al realizar los experimentos, ya que sus mediciones entregan datos de la concentración en el tiempo con los cuales se pueden obtener directamente curvas cinéticas y utilizar modelos, como el del núcleo sin reaccionar, para ajustar los datos. Sin embargo, este modelo deja algunas cosas a la interpretación y no entrega la suficiente información para determinar lo que en realidad está pasando fenomenológicamente.

Una de las principales ventajas de estudiar la cinética de lixiviación mediante el método EIS es el tiempo que se emplea para tomar los datos. En efecto, con unas cuantas horas (dependiendo de la concentración del agente lixivante) se puede lograr obtener información suficiente para analizar la cinética de reacción, en cambio mediante el método de lixiviación en matraces tardará unos cuantos días. Además, el método EIS presenta ventajas respecto a otras técnicas electroquímicas convencionales, como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente. Si bien estos últimos permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interface, generalmente desplazan el sistema lejos del equilibrio por lo que las velocidades de reacción de los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica, si se logra un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema solo mediante medios eléctricos.

Otras ventajas de la técnica EIS son las siguientes:

- Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- El sistema puede ser tratado como lineal.
- Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.
- Es una medición eléctrica relativamente sencilla (de realizar, no el trasfondo teórico, ni cómo funciona) que puede ser automatizada.
- Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, compósitos, etc).
- Es posible verificar los modelos de reacción.
- Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- Se trata de una medición de elevada precisión.
- Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

A pesar de las ventajas de la técnica EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas. Una limitación bastante importante se relaciona con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo (respecto a otras técnicas electroquímicas). Como el ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas, por lo tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de alta frecuencia y afectan la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y en frecuencia. Se puede entonces asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si conocemos el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, se hacen medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no necesariamente será el único válido para esos datos. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia más amplio posible para poder discriminar entre un posible modelo y otro.

3.3. Estudios realizados previamente mediante EIS a la reacción de lixiviación de calcopirita

En esta sección se indicarán estudios previos realizados a la reacción de lixiviación de calcopirita mediante la técnica de EIS, en los cuales se entrega información sobre los datos y conclusiones que se pueden obtener a partir de esta técnica. También se pueden observar algunos de los elementos utilizados para el circuito equivalente y su relación con el fenómeno químico a estudiar.

El primer caso estudiado fue la investigación realizada por *Velásquez et al*[45] quien utilizó la técnica de EIS para estudiar un electrodo de calcopirita en una solución alcalina a diferentes potenciales de oxidación, lo que el obtuvo fue que parte real de la capacitancia compleja existe debido a la formación de una capa de alguna de las especies derivadas de la calcopirita, como covelina (CuS), delafosita (CuFO₂), óxido cúprico (CuO) o azufre elemental (S) [46]. La pequeña variación de los elementos de Randles y otros parámetros electroquímicos característicos, impedancia, capacitancia y algunas constantes, implica un crecimiento lento de esta capa de óxido. También se observó que a potenciales por sobre los 0,4 V vs SCE se produce una rápida modificación sobre la superficie y la interface capa/electrolito. La resistencia a la transferencia de carga presenta la transformación más importante. Para voltajes menores a 0,4 V vs SCE, una capa de CuFe_{1-x}S₂ (x ∈ [0,1]) surge sobre la superficie del electrodo, por medio de la formación de un compuesto metaestable (CuS₂^{*}) y la migración de iones de Fe³⁺. Sin embargo para potenciales por sobre los 0,4 V vs SCE, ocurre una migración de iones Fe³⁺ y átomos de azufre para dar lugar a la formación de Fe₂O₃ y CuO desde una capa más profunda mientras que el azufre elemental se deposita sobre la superficie del electrodo y se origina el desarrollo de capas no homogéneas sobre la superficie.

Dado esto, el incremento de la resistencia interfacial se atribuye al aumento del espesor, y la posterior gran disminución implica un cambio en la composición de la superficie con una mejor conductividad eléctrica.

Otro caso estudiado fue el de *Bevilaqua et al*[47] quienes investigaron sobre la disolución oxidativa de calcopirita mediante *Acidithiobacillus ferrooxidans* analizándola mediante EIS. En este caso, todos los espectros mostraron un semicírculo incompleto en la región de alta frecuencia seguida de una impedancia de Warburg para cuando se utilizaron menores tiempos de incubación. El semicírculo aumentó y el componente de Warburg cambió a frecuencias más bajas o perdió influencia para mayores tiempos de incubación.

Dado que el electrodo que usó es un mineral natural su superficie es heterogénea, y cuando es atacado por el electrolito, su resistencia aumenta

probablemente debido a una formación de revestimiento de azufre [23][48]. De hecho, el azufre se detectó como una nueva fase cristalina durante la oxidación de calcopirita por la *A. ferrooxidans* [49].

Se puede apreciar que para ambos casos ocurre una modificación de la superficie del electrodo ya sea por la formación de un derivado de la calcopirita, un óxido o una capa de azufre. Esto será fundamental para guiar la interpretación del circuito equivalente a discutir en secciones posteriores.

4. Metodología

4.1. Materiales

4.1.1. Electrodo de trabajo

Para poder realizar las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica fue necesario construir un electrodo de trabajo de calcopirita (ver Figura 4.1). Para esto se usó calcopirita proveniente de una muestra donada por el Laboratorio de Estudios Mineralógicos del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Como soporte se usó un cilindro de bronce de alto $h=7\text{mm}$ y radio $r=4,5\text{mm}$ al cual mediante pintura de plata se le adhirió una lámina de calcopirita debidamente tratada. Es decir, luego de haber producido una superficie homogénea mediante el pulido como papel lija de carburo de silicio de grado 500 y 800. Luego todo esto fue recubierto con una resina epóxica para que de esta manera solo quedará expuesta la superficie de calcopirita, la cual fue nuevamente pulida con papel lija de carburo de silicio de grado 1000, 1500 y 2000. Posteriormente para que la superficie alcanzara brillo espejo se pulió usando pasta de alúmina de $0,05\ \mu\text{m}$, seguido de una limpieza en baño de ultrasonido. Una vez realizado esto se debía analizar la superficie para ver si presentaba impurezas de pirita, ya que la presencia de esta alteraría el experimento. Este análisis se llevó a cabo mediante el uso de un microscopio óptico, a través del cual se observaba si existía la presencia de cristales blancos los que se identifican como pirita.



Figura 4.1 Electrodo de calcopirita construidos para realizar los experimentos.

4.1.2. Contraelectrodo

Como contraelectrodo se usó una bandera de platino de dimensiones 25mm x 25mm

4.1.3. Electrodo de referencia

El electrodo de referencia usado fue plata/cloruro de plata en solución de cloruro de potasio 3 molar ($Ag/AgCl$ en KCl). Para poder emplear este electrodo de referencia en la celda resulta necesario preparar un gel conductor iónico el cual permite la transferencia de protones entre la solución de la celda y solución del electrodo de referencia. Este gel se coloca en el extremo de un capilar de Luggin, el cual sirve como contenedor del electrolito en el que se encuentra el electrodo de referencia [50], en este caso KCl 3M.

4.1.4. Electrolito (soluciones de lixiviación)

Se prepararon soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 2 concentraciones distintas: 50 y 100 g l^{-1} . Para preparar estas soluciones se usó un matraz aforado de 500 ml, a este se agregó agua destilada sobre la cual se agregaron las medidas correspondientes de ácido sulfúrico con una pureza de 95-97%. Dada la alta concentración de ácido, para evitar alzas de temperatura indeseadas en la solución dentro del matraz durante la preparación, fue necesario enfriarlo sumergiendo la base en agua helada. Una vez lista la solución se almacenó en botellas de vidrio debidamente etiquetado para cuando se fuera a realizar el experimento.

4.2. Montaje Experimental

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en una celda de vidrio con chaqueta (ver Figura 4.2), usando un volumen de solución ácida de 150 ml a 70 °C en un baño calefactor. Se realizaron dos mediciones, la de voltaje de circuito abierto y la de espectroscopia de impedancia electroquímica. Antes de cualquier espectroscopia se midió el voltaje de circuito abierto durante 10 minutos. Inmediatamente pasados estos 10 minutos comenzaba cada espectroscopia, la cual tenía una duración de aproximadamente media hora, las espectroscopias se llevaron a cabo cada 1 hora y la prueba completa duró 5 horas.



Figura 4.2 Foto del montaje experimental armado y operando.

Antes de comenzar cualquier prueba, la celda fue montada con todos los elementos necesarios para las mediciones. En la Figura 4.3 se presenta un esquema del montaje experimental en el cual se señalan todos los elementos utilizados.

1. Contraelectrodo de platino.
2. Electrodo de trabajo de calcopirita.
3. Electrodo de referencia (Ag/AgCl(sat.)).
4. Termocupla.
5. Inyección de nitrógeno.
6. Trampa de agua.

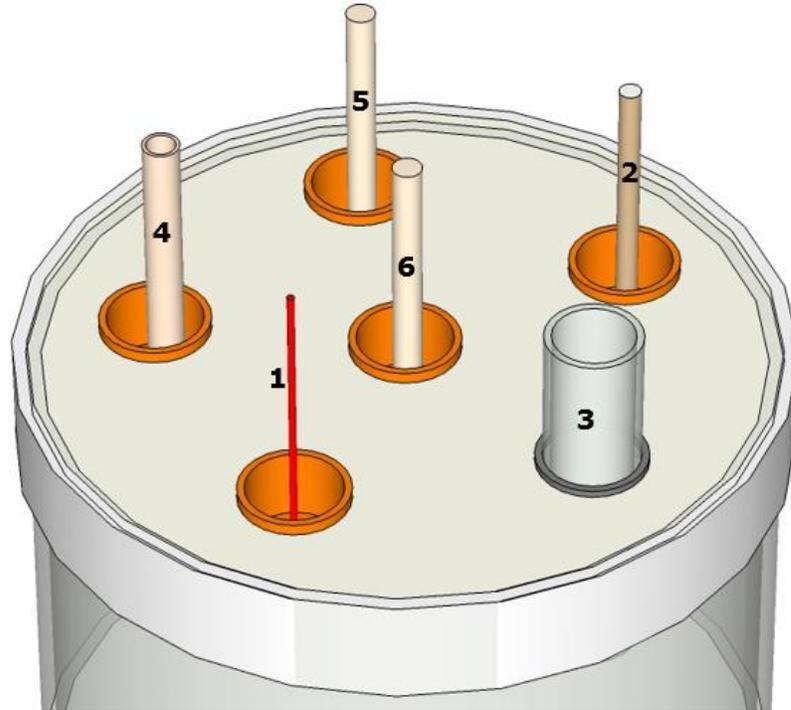


Figura 4.3 Esquema de la celda electroquímica montada con sus respectivos elementos: 1. Contraelectrodo de platino, 2. Electrodo de trabajo (calcopirita), 3. Electrodo de referencia (Ag/AgCl(sat)), 4. Termocupla, 5. Inyección de nitrógeno, 6. Trampa de agua

Para conseguir las condiciones no-oxidativas se selló herméticamente la celda montando los electrodos y los elementos de medición usando septas de goma, y la unión entre la tapa de teflón y la celda electroquímica fue completamente cubierta y sellada con teflón. Además, para otorgarle mayor seguridad se ejerció presión usando masking tape en varios puntos, primero alrededor de la circunferencia y posteriormente desde la tapa hacia la celda.

Además se alimentó nitrógeno durante todo el experimento, el cual en un principio se burbujeó en la solución inicialmente por 25 minutos. Posteriormente, al comenzar las pruebas se disminuyó el flujo de este y se dejó sobre el nivel del líquido para evitar la agitación producida por el burbujeo y así no alterar la cinética electroquímica de la reacción de lixiviación. Así se pudo asegurar condiciones anaeróbicas durante todo el experimento.

4.3. Pruebas Experimentales

Para llevar a cabo el experimento de forma correcta resultó necesario establecer un procedimiento estándar. A continuación, se detalla el procedimiento utilizado para todas las pruebas experimentales:

1. Llenar celda con 150 ml de solución ácida.
2. Calentar la solución mediante el uso de baño termostático hasta 70 °C.
3. Posicionar electrodo de referencia y contraelectrodo, sumergirlos dentro de la solución.
4. Posicionar termómetro y trampa de agua.
5. Conectar entrada de nitrógeno.
6. Sellar herméticamente la celda, mediante el uso de teflón y ejerciendo presión sobre la tapa usando masking tape.
7. Burbujear nitrógeno 25 minutos en la solución, verificando la formación de burbujas en la trampa de agua, ya que esto indica que el sistema es hermético.
8. Conectar electrodos al equipo de adquisición de datos (potenciostato Gamry).
9. Verificar que la temperatura sea la adecuada.
10. Sumergir electrodo de trabajo y comenzar a medir el tiempo transcurrido.
11. Comenzar medición de potencial de circuito abierto 10 minutos antes de la espectroscopia.
12. Realizar espectroscopia de impedancia electroquímica cada 1 hora durante 5 horas y repetir paso 11.

4.4. Tratamiento de Datos

Para obtener los datos se usó un potenciostato Gamry (ver Figura 4.4) y su programa de adquisición de datos, Gamry Framework. Este permitió realizar las espectroscopias de impedancia electroquímica cada una hora y además realizar una medición de potencial de circuito abierto antes de cada espectroscopia.

Una vez obtenidos los datos se usó el programa *Gamry Echem Analyst* para el tratamiento de estos y encontrar un modelo adecuado de acuerdo a lo mencionado en la sección 3.2.3.6. Este programa presenta los datos obtenidos mediante dos gráficos, el primero es el grafico de Bode, en el cual se grafica el módulo de la impedancia y el desfase versus la frecuencia; el segundo es un diagrama de Nyquist, en el cual se grafica la parte imaginaria de la impedancia versus su parte real (ver Figura 3.3). Dependiendo del tipo de experimento que se realiza en la celda se puede postular un circuito equivalente el cual, para tener sentido, deberá presentar una relación entre sus elementos y la fenomenología del proceso.

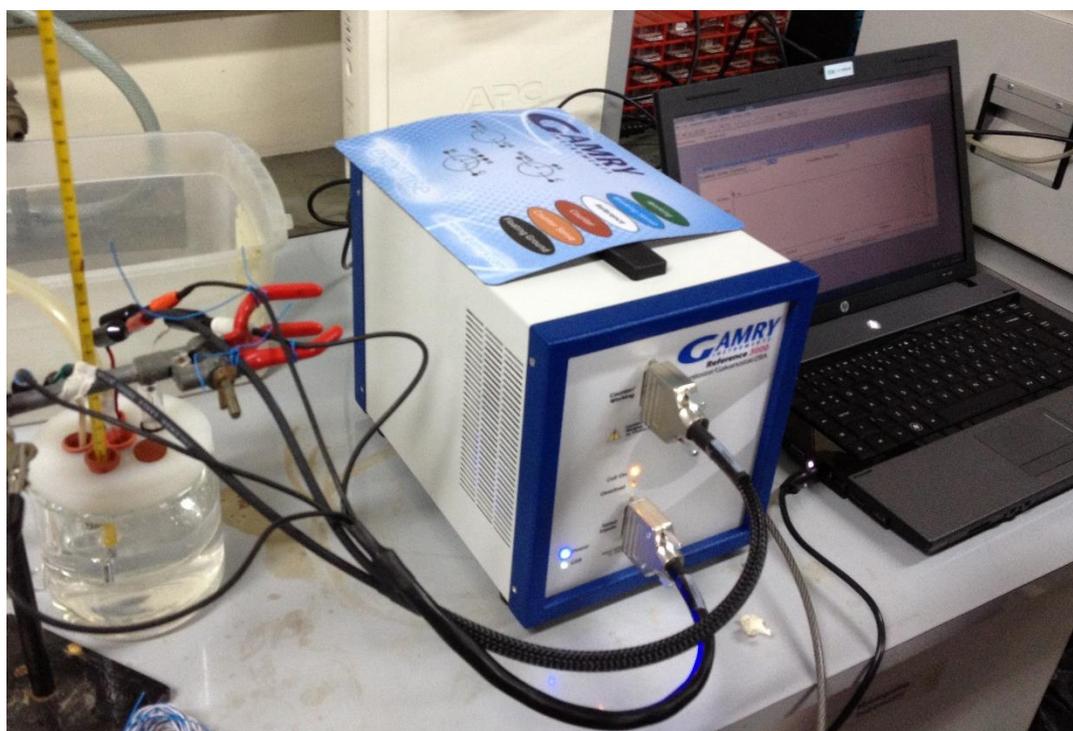


Figura 4.4 Potenciostato Gamry, instalado y listo para la adquisición de datos.

5. Resultados y Discusión

Este trabajo de memoria se enfocó en el estudio de la lixiviación química de calcopirita a 70 °C bajo condiciones no oxidativas, es decir, sin la presencia de ningún agente oxidante en la solución (ya sea oxígeno o hierro). Para estudiar esta reacción se usó el método de espectroscopia de impedancia electroquímica con el fin de poder dilucidar algunos aspectos cinéticos del fenómeno de pasivación. Para esto se realizaron pruebas con soluciones de 50 y 100 g l⁻¹ de ácido sulfúrico como agente lixivante y se aplicó el método EIS después de diferentes tiempos de permanencia de la calcopirita en la solución ácida.

5.1. Resultados Experimentales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para ambos experimentos ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 50 \text{ g l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_2 = 100 \text{ g l}^{-1}$), que consideran los diagramas de Nyquist y de Bode, todo esto para cada hora de medición (total medición: 4-5 horas). En las Secciones 5.2 y 5.3 se presenta un análisis más exhaustivo de estos resultados en base al circuito equivalente utilizado para modelar los datos.

Se puede apreciar en la Figura 5.1 que a la primera hora los valores para la impedancia disminuyen en un principio y luego solo aumentan. Esto debido a que durante la primera hora comienza la reacción de lixiviación. Durante la segunda hora la reacción sigue ocurriendo y de manera más rápida, esto se deduce ya que las resistencias son menores, pero a medida que empieza a pasar el tiempo estas comienzan a subir, lo que indica una disminución de la velocidad con la que ocurre la reacción.

Lo anterior se afirma ya que como se indica en la Sección 3.2.3.1 la impedancia se define como la resistencia al paso de corriente. Es decir a una mayor impedancia menor será la velocidad de reacción y por el contrario al aumentar la impedancia la velocidad de reacción es más lenta. Dada la forma del espectro se verifica un comportamiento predominado por transferencia de carga a bajas frecuencias.

También en la Figura 5.1 se puede apreciar que en las primeras horas la forma que adquieren los datos es parecida a una línea recta inclinada 45° por lo que se deduce que hay control por transferencia de masa. Posteriormente, estas van adquiriendo una forma similar a una semicircunferencia, lo que indica que aumentó la transferencia de carga por lo que ahora habría un control mixto, ya que la transferencia de masa continua ocurriendo.

En la Figura 5.2 se observa un comportamiento distinto al anterior, ya que la primera hora presenta las impedancias más altas para luego descender y alcanzar un mínimo a la tercera hora, y luego aumentar a la cuarta hora. Esto puede ocurrir, ya que al ser una solución más ácida ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 100 \text{ g l}^{-1}$) la reacción ocurriría más rápido que la señalada en un comienzo ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_1 = 50 \text{ g l}^{-1}$). Es decir ocurre una mayor disolución del mineral durante la primera hora de exposición al agente lixivante, por lo que los datos reflejan una situación posterior a la presentada en el set de datos mencionados anteriormente (Figura 5.1) por lo que si esta prueba hubiera continuado en el tiempo por más horas se hubiera visto un comportamiento similar. Es decir, la reacción está más avanzada y ya ha ocurrido una mayor disolución. Esto se deduce a partir de los valores de las resistencias presentados en la Tabla 5.2 para la Figura 5.2, ya que son mucho mayores a los presentados en la Tabla 5.1 que corresponden a la Figura 5.1. La posterior disminución de estas resistencias podría ser causada por la ocurrencia de otras reacciones que serán propuestas más adelante.

De los gráficos obtenidos y dada la forma del espectro se puede mencionar que para la lixiviación a 50 g l^{-1} (Figura 5.1) a bajas frecuencias existe una predominancia de la transferencia de masa, y para bajas frecuencias la transferencia de carga comienza a ser más notoria por lo que se presenta un control mixto. Para la lixiviación a 100 g l^{-1} se aprecia una forma del espectro similar a una semicircunferencia lo que indica que existe tanto una transferencia de masa como de carga a altas y a bajas frecuencias por lo que existe un control mixto para todo el proceso.

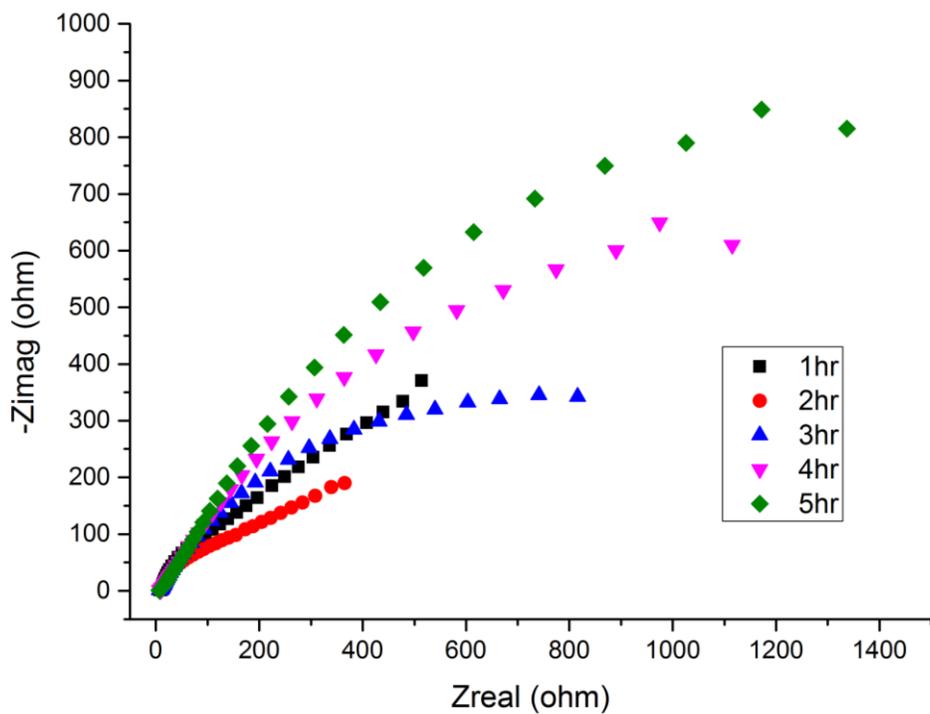


Figura 5.1 Gráfico de Nyquist obtenidos para las 5 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

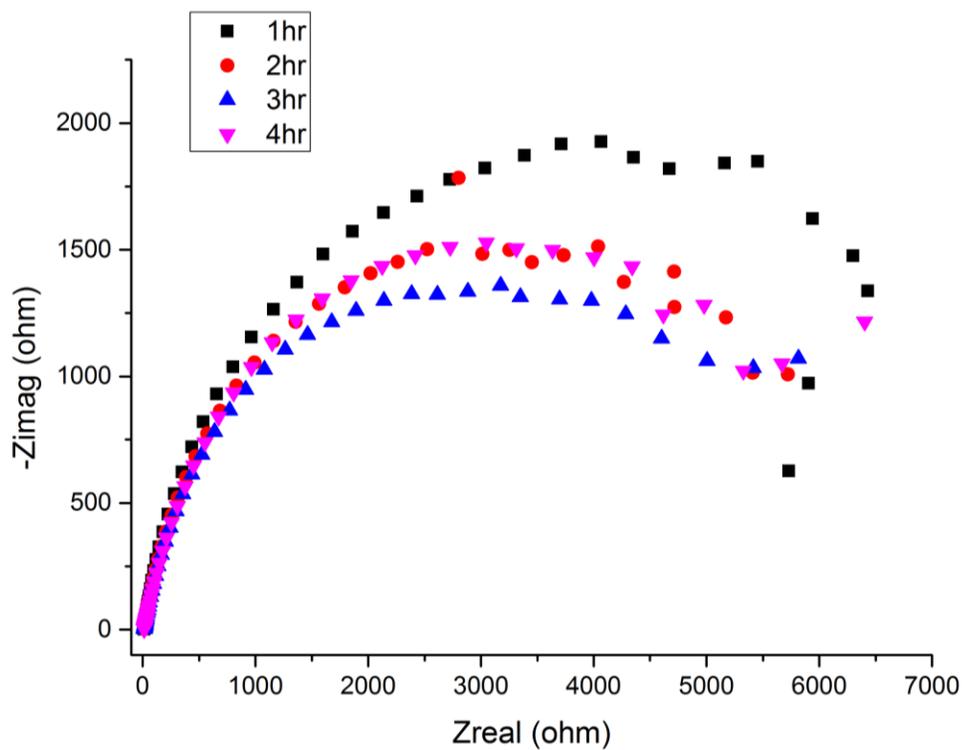


Figura 5.2 Gráfico de Nyquist obtenidos para las 4 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Para poder analizar los resultados presentados en las Figuras 5.1 y 5.2 en mayor profundidad se propuso un circuito eléctrico equivalente que se ajustara a estos datos experimentales y además tuviera sentido físico, es decir, que los supuestos teóricos de dichos elementos se relacionaran con la fenomenología detrás del proceso de lixiviación. Para esto se construyó un modelo físico, tal como se mencionó en la Sección 3.2.3.6, analizando la fenomenología del proceso involucrado en la celda. Los modelos propuestos y los ajustes obtenidos son discutidos en las siguientes secciones 5.2 y 5.3.

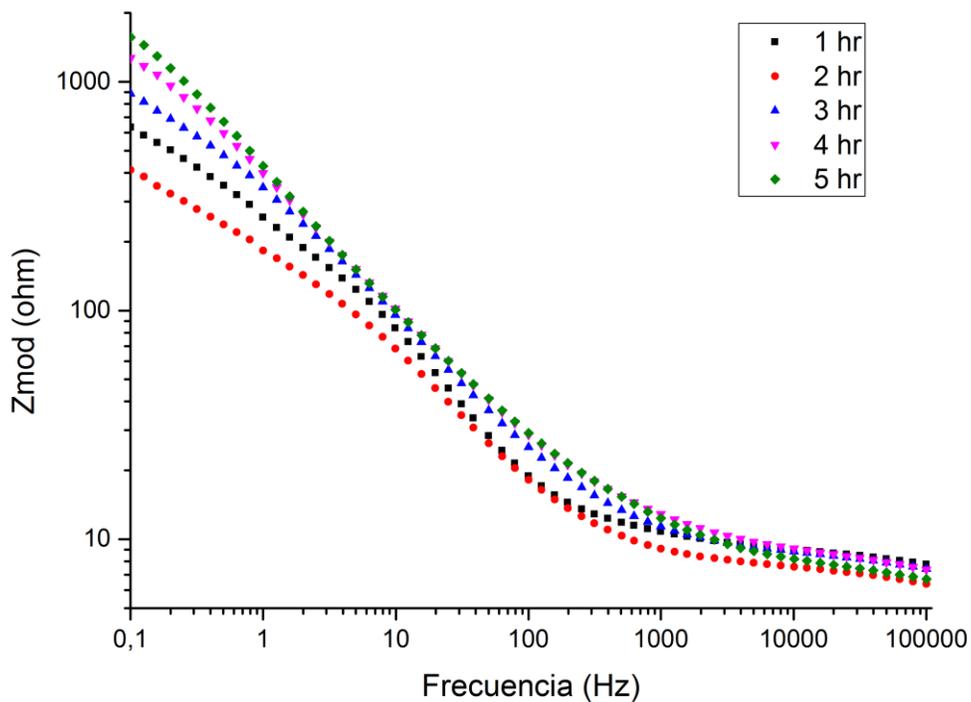


Figura 5.3 Gráficos de Bode del módulo de la impedancia para los datos experimentales obtenidos durante las 5 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

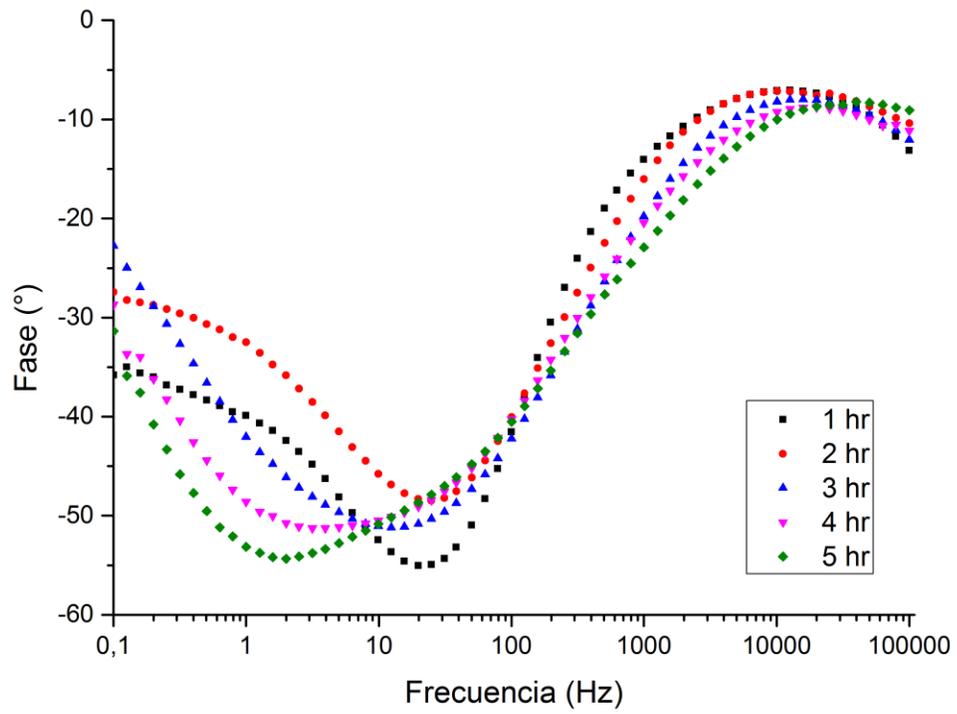


Figura 5.4 Gráficos de Bode del desfase para los datos experimentales obtenidos durante las 5 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

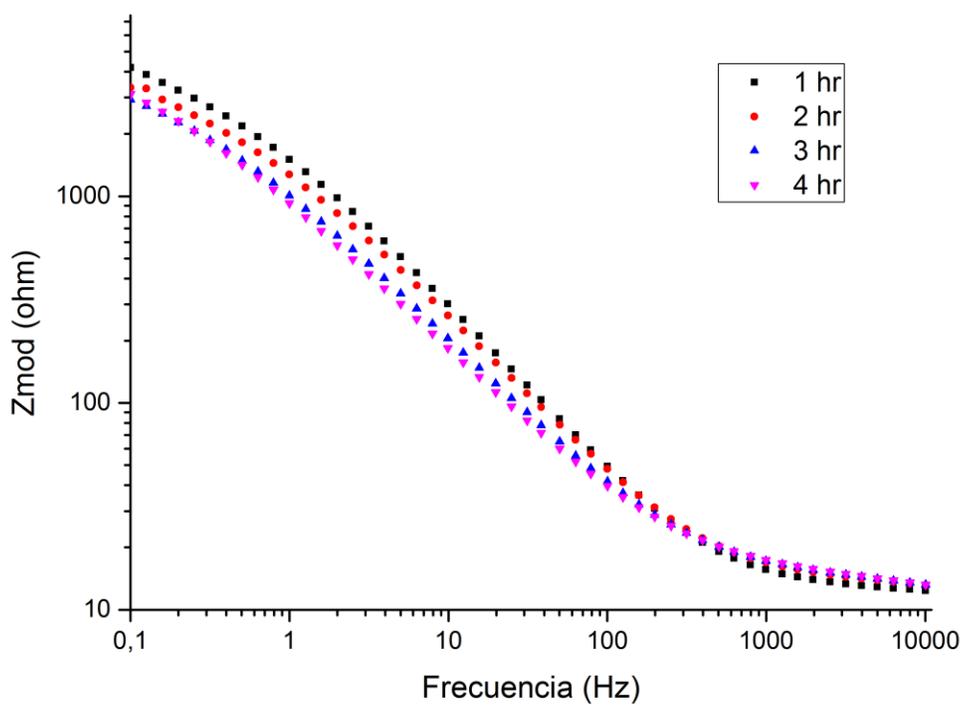


Figura 5.5 Gráficos de Bode del módulo de la impedancia para los datos experimentales obtenidos durante las 5 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

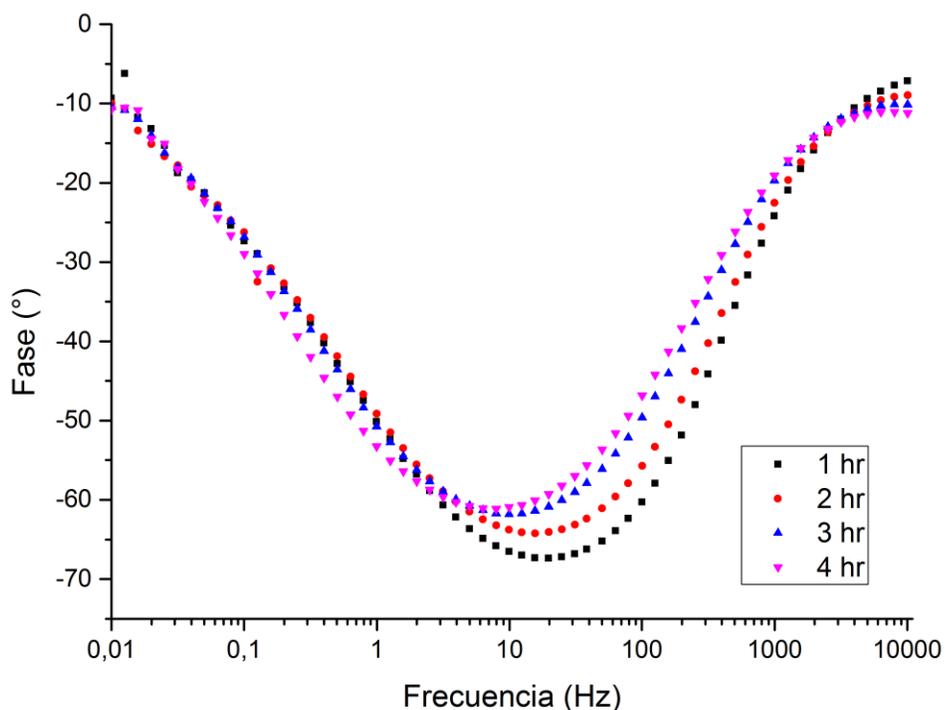


Figura 5.6 Gráficos de Bode del desfase para los datos experimentales obtenidos durante las 5 horas de inmersión del electrodo de calcopirita en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

5.2. Análisis del Primer Circuito Equivalente

En la Figura 5.7 se presenta el circuito equivalente que se utilizó para ajustar los datos experimentales para las tres primeras horas de inmersión para ambas soluciones (50 y $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$). Este comienza con una resistencia en serie R_1 , seguido de otra resistencia R_2 en paralelo con una capacitancia C_1 . Esto en serie con otra capacitancia C_2 que se encuentra en paralelo con otra resistencia R_3 que está en serie con varios elementos: un elemento de fase constante CPE_1 , que se encuentra en paralelo con otra resistencia R_4 y una impedancia de Warburg.

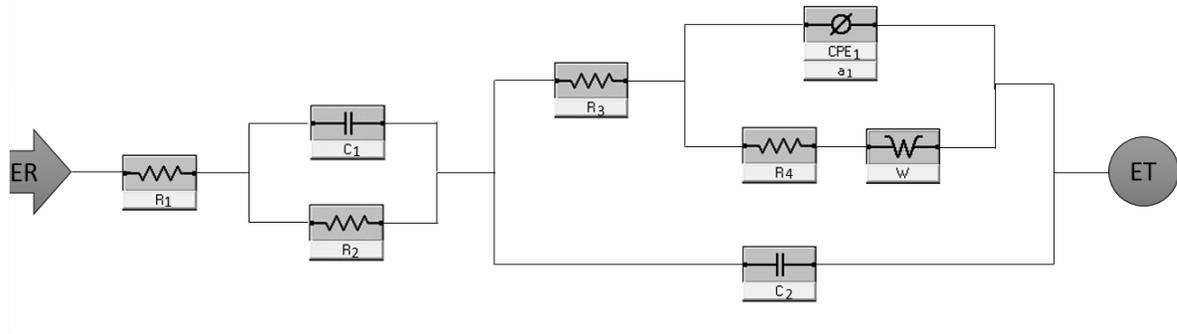


Figura 5.7. Circuito equivalente utilizado para modelar las tres primeras horas de inmersión para ambas soluciones.

En este circuito equivalente Figura 5.7, cada elemento está asociado a algún fenómeno que influye sobre el proceso de lixiviación:

- R_1 : Resistencia eléctrica de la solución y conexiones asociadas al electrodo de trabajo.
- R_2 : Resistencia asociada a la transferencia de carga en la doble capa.
- C_1 : Capacitancia de la redistribución de carga en la doble capa electrolítica.
- R_3 : Resistencia de la transferencia de carga entre la capa porosa/electrolito.
- C_2 : Capacitancia de la redistribución de carga en la interface capa porosa/electrolito.
- R_4 : Resistencia de la transferencia de carga entre electrodo/electrolito.
- CPE_1 : Capacitancia en la interface electrodo/electrolito.
- W : Impedancia de Warburg, representa la impedancia de la difusión de una especie electro activa entre superficie electrodo/electrolito.

Para poder elaborar el modelo y circuito equivalente mostrado en la Figura 5.7 se tuvo que trabajar arduamente mediante el metodo de ensayo y error.

EL punto de partida fue el circuito de Randles (Figura 3.6) mencionado en la sección 3.2.3.5, debido a que ya se sabía que el fenómeno de lixiviación implicaba la resistencia de una solución, la resistencia a la transferencia de carga debido al cambio de medio y además una capacitancia debido a la superficie del electrodo. Luego de esto, ayudandose bastante en la literatura, se fueron agregando elementos a este circuito, en base a supuestos que podrian ocurrir durante la reacción. Al agregar algunos, estos efectivamente mejoraban el ajuste, sin embargo otros lo empeoraban. También influía en como estos eran agregados, en ocasiones tenia que ser en paralelo en otras en serie.

Todos los cambios que mejoraban el ajuste de parámetros, estaban supeditados a una revisión fenomenológica, es decir, se analizaba si el elemento agregado tenía alguna explicación para estar ahí, de lo contrario se seguía con las pruebas y bueno finalmente se logro llegar al que se menciona en la Figura 5.7 y que se explicará más en detalle a continuación utilizando el diagrama que se aprecia en la Figura 5.8.

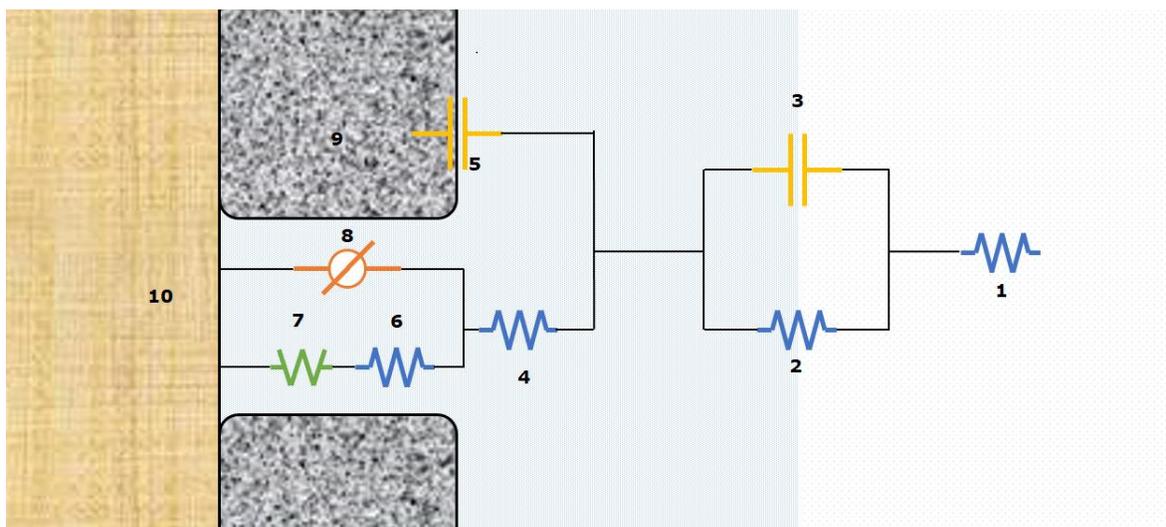


Figura 5.8 Diagrama explicativo que relaciona los elementos del circuito equivalente con su trasfondo fenomenológico. **1.** Resistencia de la solución. **2.** Resistencia transferencial de carga de la doble capa. **3.** Capacitancia producida por la redistribución de carga en la doble capa. **4.** Resistencia entre la capa porosa/electrolito. **5.** Capacitancia producida por la redistribución de carga en la interfase capa porosa/electrolito. **6.** Resistencia a la transferencia de carga entre electrodo/electrolito. **7.** Impedancia de Warburg. **8.** Capacitancia interfase electrodo/electrolito. **9.** Capa porosa **10.** Electrodo de calcopirita.

Para generar el circuito equivalente observado en la Figura 5.8 se tomaron las siguientes consideraciones: la primera resistencia (R_1) representada por (1) considera la resistencia eléctrica de la solución y los cables de la instrumentación utilizada. La segunda resistencia (R_2) representada por (2) considera la resistencia a la transferencia de carga en la doble capa, representada en el diagrama por un color celeste levemente más intenso que el de la solución. La primera capacitancia (C_1) representada por (3) considera la capacitancia producida por la redistribución de carga que ocurre en la doble capa electrolítica. La tercera resistencia (R_3) representada por (4) representa la resistencia de la transferencia de carga entre la capa porosa/electrolito. La segunda capacitancia (C_2) representada por (5) considera la capacitancia de la redistribución de carga en la interface capa porosa/electrolito. La cuarta resistencia (R_4) representada por (6) considera la resistencia de la transferencia de carga entre electrodo/electrolito. La impedancia de Warburg (W) representada por (7) es un elemento que indica la impedancia de la difusión de una especie electro activa entre en la superficie

electrodo/electrolito. El elemento de fase constante (**CPE₁**) representado por **(8)** considera la capacitancia en la interface electrodo/electrolito. La superficie rugosa de color gris representada por **(9)** indica cualquier posible producto como capa porosa. Y finalmente la superficie lisa amarilla representada por **(10)** señala al electrodo de calcopirita.

Para el correcto ajuste de este circuito que cuenta con un sentido fenomenológico, cabe destacar dos puntos importante. Primero que tanto la resistencia de carga **(2)** como capacitancia asociada a la doble capa **(3)** va acoplada en serie a los otros elementos del sistema. Segundo, al observar la siguiente parte del proceso se puede apreciar que la capacitancia producida por la capa porosa **(5)** va en parelo con los siguiente elementos pero la resistencia producida por esta **(4)** si afecta a los siguientes elementos por lo que va en serie.

Gracias al modelo y un ajuste de parámetros utilizando un método Simplex [44], se obtuvieron los ajustes de los gráficos de Nyquist y Bode, respectivamente, para cada hora de inmersión.

Las Figuras 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 presentan los gráficos del ajuste realizado mediante este circuito equivalente para las tres primeras horas de cada experimento. En ellos se puede apreciar que para las primeras tres horas a una concentración de 50 g l⁻¹ H₂SO₄ el modelo se ajusta bastante bien, obteniendo un error cuadrático medio de 0,63·10⁻³ para la primera hora de lixiviación (Figura 5.9), 0,33·10⁻³ para la segunda hora (Figura 5.10) y 0,19·10⁻³ para la tercera hora (Figura 5.11). Esto indica que el circuito eléctrico equivalente interpreta de buena manera lo que está ocurriendo en el sistema y que los elementos y fenómenos considerados tienen participación en la reacción. Para las tres primeras horas a una concentración de 100 g l⁻¹ H₂SO₄ también se observa un correcto ajuste, para la primera hora de lixiviación (Figura 5.12) se obtiene un error de 0,83·10⁻³, para la segunda hora un error de 0,71·10⁻³ (Figura 5.13) y para la tercera hora (Figura 5.14) un error de 1,84·10⁻³, este último es un orden de magnitud mayor. Sin embargo, sigue siendo aceptable, dado el orden de magnitud de los parámetros analizados y se considera que el circuito equivalente ajusta de buena manera a los datos experimentales y a la fenomenología del proceso.

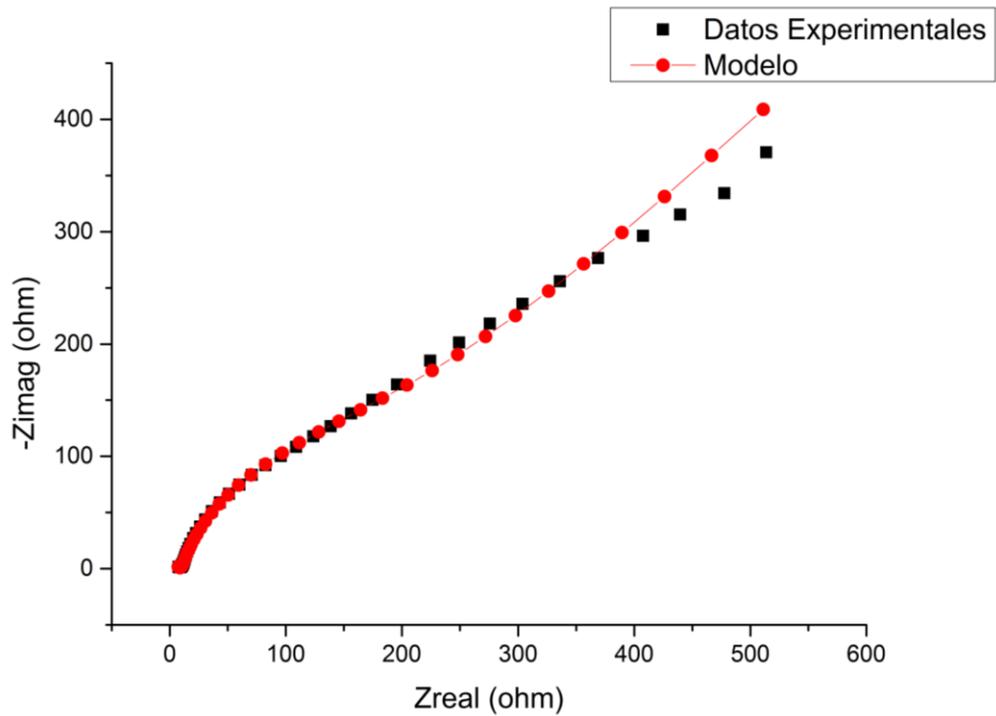


Figura 5.9 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la primera hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

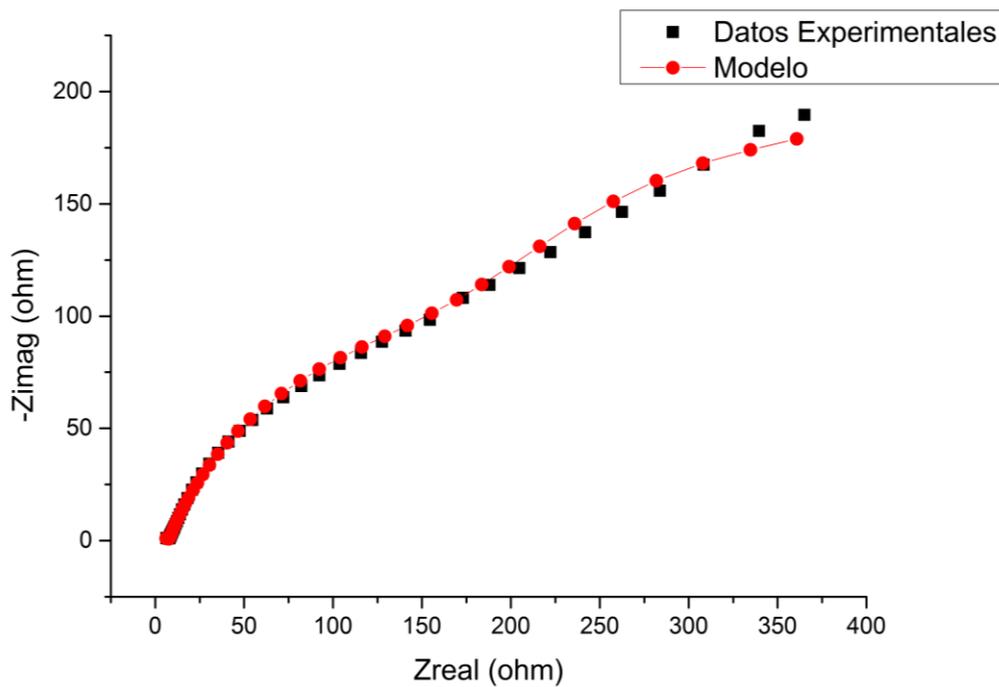


Figura 5.10 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la segunda hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

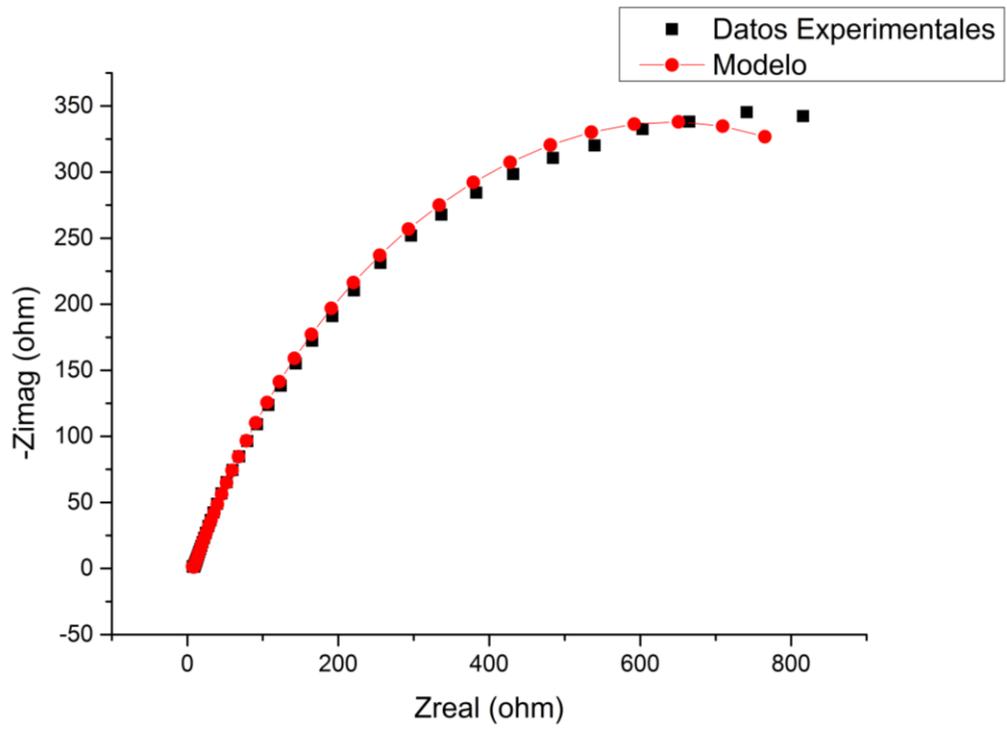


Figura 5.11 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la tercera hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

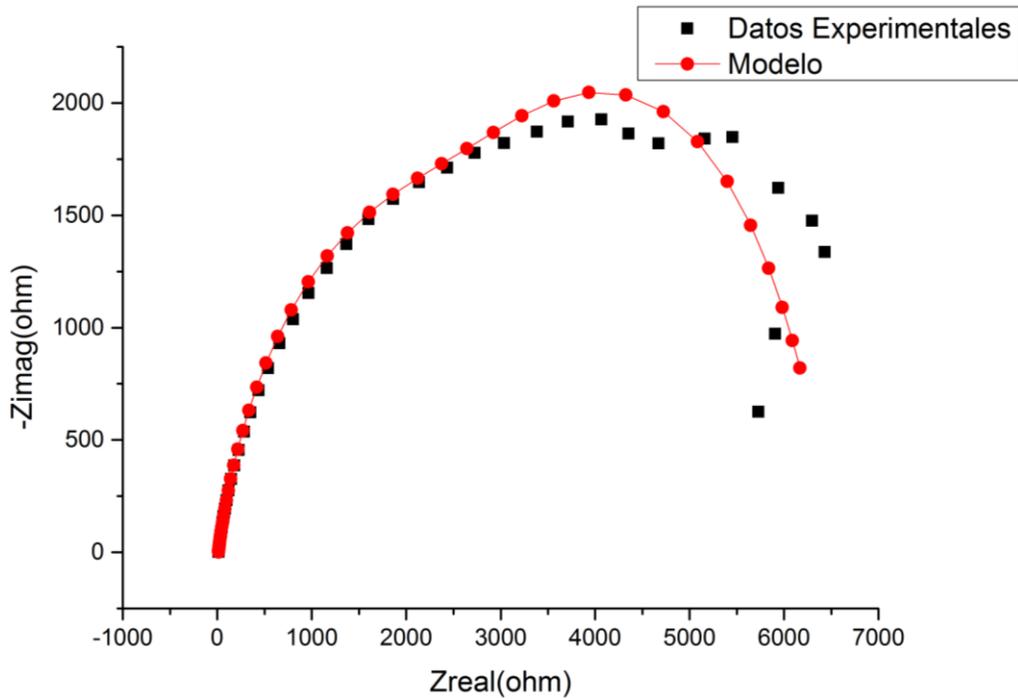


Figura 5.12 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la primera hora de inmersión en una solución de 100 g l⁻¹ H₂SO₄.

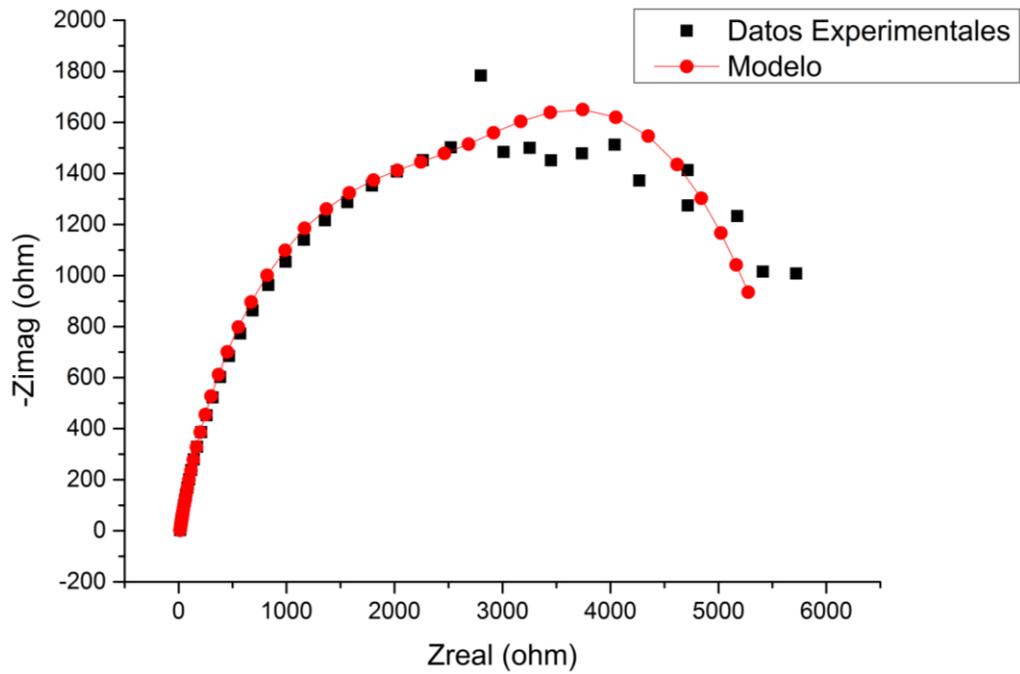


Figura 5.13 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la segunda hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

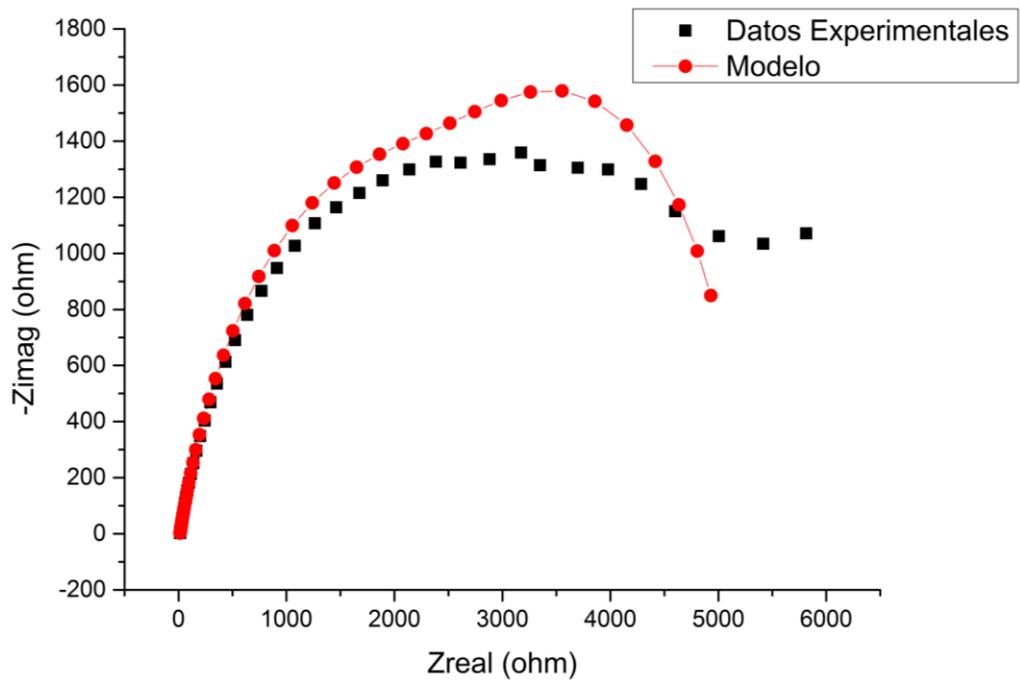


Figura 5.14 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la tercera hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Mediante el modelo y el ajuste que se pudo apreciar en los gráficos anteriores se obtuvieron los valores para los distintos elementos del circuito eléctrico equivalente que se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 5.1 Valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente una vez realizado el ajuste con el modelo para las tres primeras horas de inmersión a una concentración de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

Horas de Inmersión	R ₁ / Ohm	R ₂ / Ohm	R ₃ / Ohm	R ₄ / Ohm	C ₁ / F	C ₂ / F	W / S·s ^{1/2}	CPE ₁ / S·s ^α	α ₁
1	5,23	1,445	3,47	212,1	3,59E-05	3,73E-07	2,01E-03	3,57E-04	0,83
2	5,50	117,6	2,10	208,3	8,44E-03	1,17E-06	8,23E-03	7,17E-04	0,71
3	5,74	127,6	2,77	928,3	1,05E-02	5,73E-07	1,71E-02	6,92E-04	0,66

Tabla 5.2 Valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente una vez realizado el ajuste con el modelo para las tres primeras horas de inmersión a una concentración de 100 g l⁻¹ H₂SO₄.

Horas de Inmersión	R ₁ / Ohm	R ₂ / Ohm	R ₃ / Ohm	R ₄ / Ohm	C ₁ / F	C ₂ / F	W / S·s ^{1/2}	CPE ₁ / S·s ^α	α ₁
1	12,12	2781	3,55	3370	1,00E-03	1,29E-05	1,56E-02	1,20E-04	0,76
2	12,36	2051	3,00	3184	1,93E-03	7,17E-06	1,05E-02	1,53E-04	0,76
3	11,52	2112	3,89	3116	2,45E-03	4,16E-06	1,57E+00	2,14E-04	0,75

5.3. Análisis del Segundo Circuito Equivalente

En la Figura 5.15 se presenta el circuito equivalente que se utilizó para ajustar los datos experimentales para la cuarta y quinta hora, en ambas soluciones. Lo que lo diferencia respecto al primer modelo utilizado es el cambio de la segunda capacitancia en paralelo (C₂) por un segundo elemento de fase constante CPE₂. Este cambio ayuda a modelar de mejor manera los datos y tiene mayor sentido fenomenológico de acuerdo a lo que se sabe de la reacción de lixiviación, ya que ocurren reacciones en la superficie tanto del electrodo como de la capa porosa y estas van modificando la superficie de dichos materiales [51].

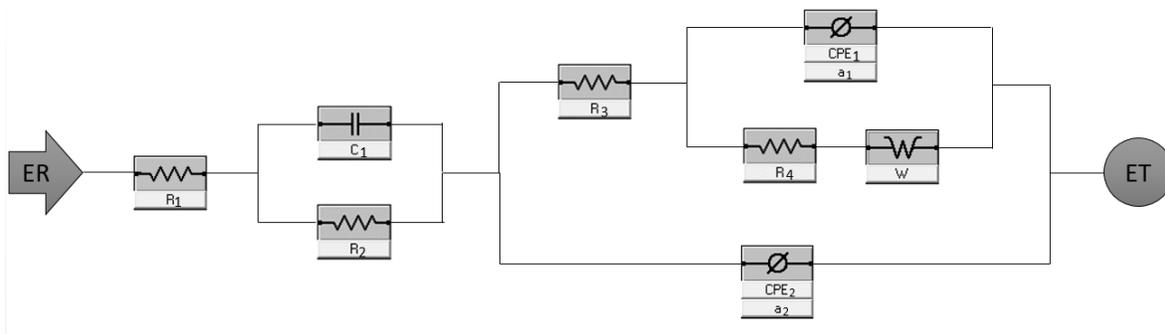


Figura 5.15 Circuito equivalente utilizado para modelar la cuarta y quinta hora de inmersión para ambas soluciones.

Al igual que el circuito equivalente anterior, los elementos están asociados a alguna propiedad o fenómeno que ocurre durante el proceso de lixiviación. Pero como ya se mencionó anteriormente este es bastante similar al anterior por lo que solo se mencionara la modificación realizada.

El CPE_2 sigue representando la capacitancia de la redistribución de carga en la interface capa porosa/electrolito, al igual que C_2 , la diferencia es que al considerarse como elemento de fase constante esto logra reflejar una condición adicional que es la modificación de la superficie de esta interface por lo que se logra un mejor ajuste y una representación más exacta del fenómeno que está ocurriendo [52]. Ya que en un principio se modifica la superficie del electrodo por la dilución de este y también por el posterior recubrimiento de una capa porosa, y esta a su vez comienza a modificarse por el aumento de este producto y por el consumo de este en semi reacciones.

Nuevamente, usando el modelo y un ajuste de parámetros utilizando un método Simplex [44] se obtuvieron los gráficos de Nyquist y Bode para cada hora de inmersión.

Las Figuras 5.16, 5.17, 5.18 presentan los gráficos para la cuarta y quinta hora del experimento a 50 g l^{-1} y el de la cuarta hora para 100 g l^{-1} , ya que para el de la quinta hora a esta concentración se obtuvieron resultados discutibles que se detallaran más adelante.

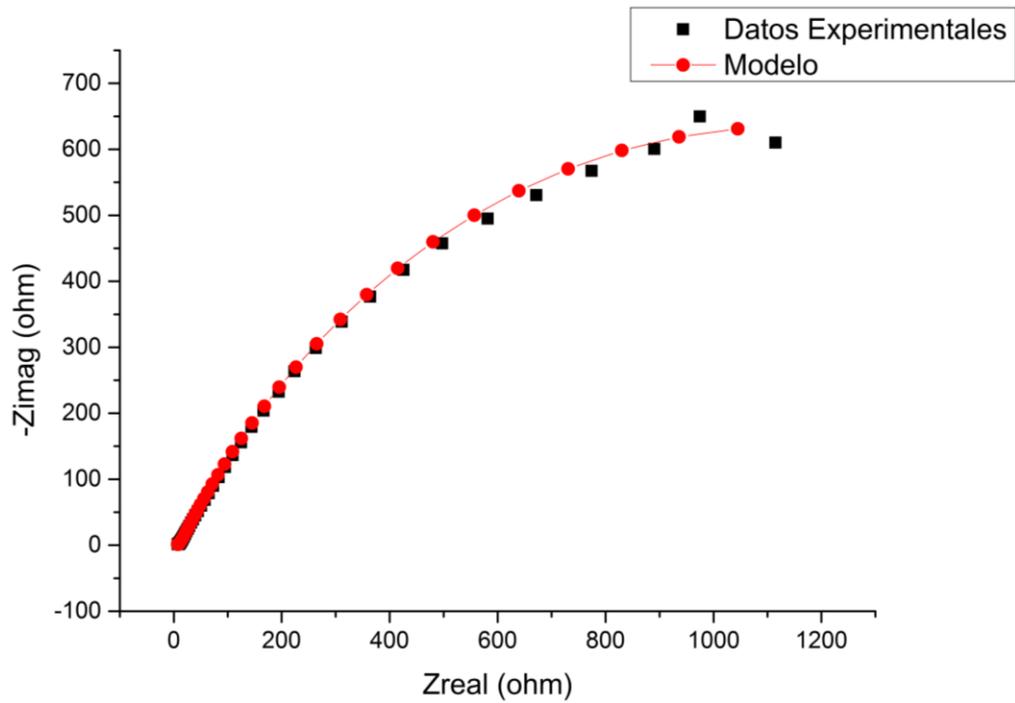


Figura 5.16 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la cuarta hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

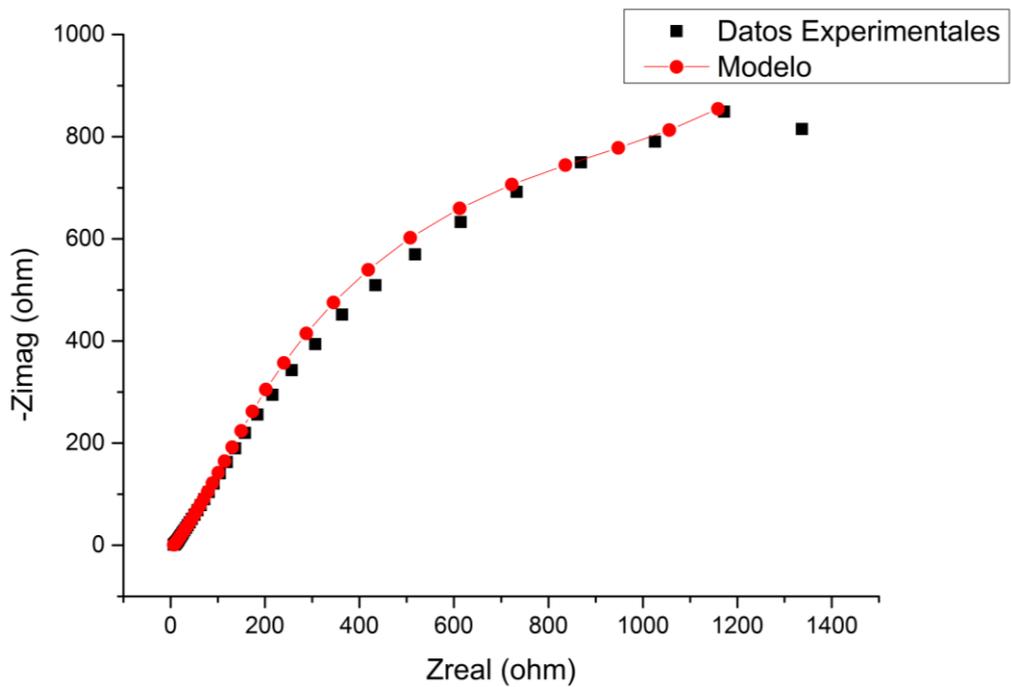


Figura 5.17 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la quinta hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

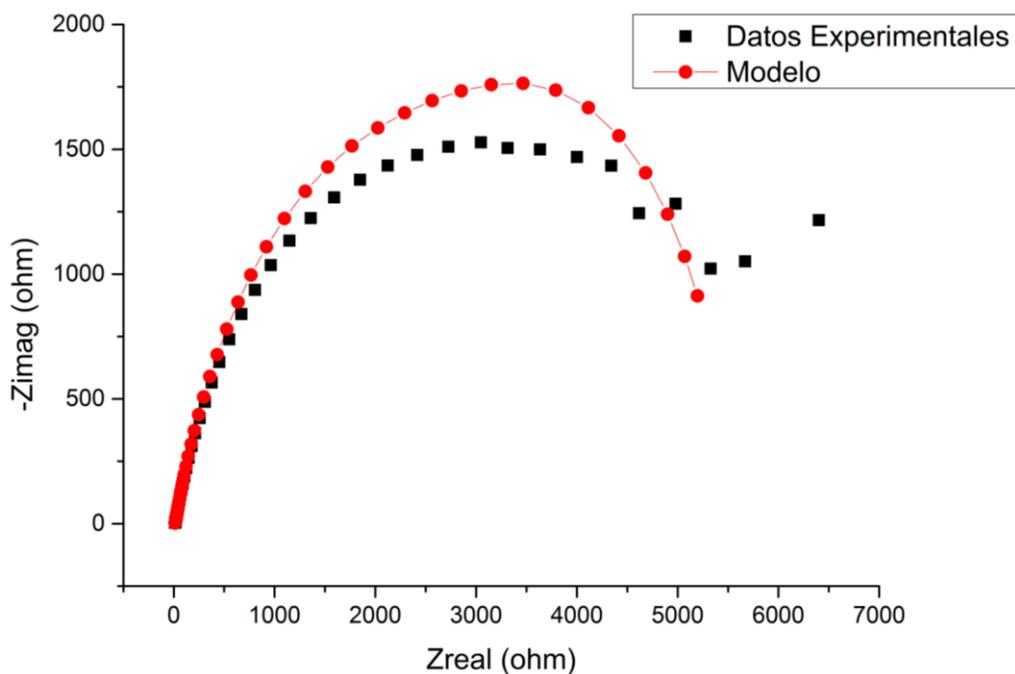


Figura 5.18 Gráfico de Nyquist de los datos experimentales y su respectivo modelo para la cuarta hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

En la Tabla 5.3 y

Tabla 5.4 se listan los valores que se obtuvieron para los distintos elementos del circuito eléctrico equivalente los cuales se consiguieron mediante el modelo y el ajuste realizado que se pudo observar en los gráficos anteriores.

Tabla 5.3 Valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente una vez realizado el ajuste con el modelo para la cuarta y quinta hora de inmersión a una concentración de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Horas de Inmersión	R_1 / Ohm	R_2 / Ohm	R_3 / Ohm	R_4 / Ohm	C_1 / F	W / $S \cdot s^{1/2}$	CPE_1 / $S \cdot s^\alpha$	α_1	CPE_2 / $S \cdot s^\alpha$	α_2
4	4,95	1,157	4,50	2237	1,56E-04	1,79E-01	6,42E-04	0,65	3,55E-05	0,59
5	4,71	577,9	3,94	1,79	9,78E-04	1,17E-03	5,84E-05	0,82	1,50E-04	0,55

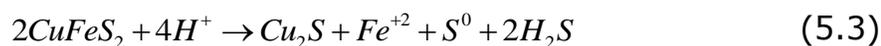
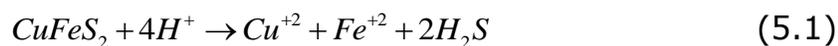
Tabla 5.4 Valores obtenidos para cada elemento del circuito equivalente una vez realizado el ajuste con el modelo para la cuarta hora de inmersión a una concentración de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Horas de Inmersión	R_1 / Ohm	R_2 / Ohm	R_3 / Ohm	R_4 / Ohm	C_1 / F	W / $S \cdot s^{1/2}$	CPE_1 / $S \cdot s^\alpha$	α_1	CPE_2 / $S \cdot s^\alpha$	α_2
4	10,51	1851	5,55	3662	2,66E-03	8,79E-02	2,39E-04	0,74	1,38E-05	0,86

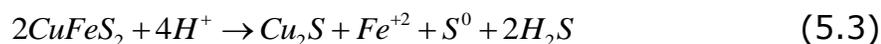
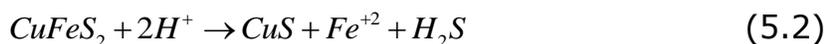
De acuerdo a los gráficos obtenidos se puede apreciar que para la cuarta y quinta hora de lixiviación con H_2SO_4 a 50 g l^{-1} , el circuito equivalente se ajusta bastante bien a los datos, entregando un error de $0,59 \cdot 10^{-3}$ para la cuarta hora (Figura 5.16) y para la quinta hora un error de $1,12 \cdot 10^{-3}$ (Figura 5.17). Para la cuarta hora de lixiviación con H_2SO_4 a 100 g l^{-1} se puede observar que hasta una impedancia real de 5.500 Ohm el circuito equivalente se ajusta bastante bien. Sin embargo, para impedancias mayores se aprecia una discrepancia, por lo que se obtiene un error de $2,62 \cdot 10^{-3}$ (Figura 5.18). Esto principalmente debido a que una vez transcurrido cierto periodo de tiempo comienzan a ocurrir fenómenos desconocidos y difícilmente interpretables por el momento, ya que solo se considera algunas reacciones probables de todas las que pudiesen ocurrir. En la sección 5.4 se analiza en más detalle el caso de la quinta hora de lixiviación a una concentración de 100 g l^{-1} .

5.4. Discusión General

Para verificar cómo el estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica contribuye al entendimiento del fenómeno de lixiviación no-oxidativa es importante mencionar que existen tres reacciones de disolución de calcopirita que se ven favorecidas en un sentido termodinámico, éstas son [53]:



Los resultados obtenidos confirman que la reacción (5.1) no ocurre, ya que estos indican la formación de subproductos sólidos en la superficie, el cual es probable que sea CuS . Por lo tanto, se propone que las reacciones que ocurren en el sistema son las siguientes:



Cabe destacar que todas estas reacciones serían factibles al potencial de circuito abierto, que se encuentra entre -230 mV/SCE y -300 mV/SCE según un estudio realizado por Holliday y Richmond [16].

Considerando lo anterior, los resultados obtenidos y el sentido fenomenológico del modelo generado, se puede postular la relación de cada elemento del circuito a alguna reacción. Y por lo tanto proponer el esquema de la Figura 5.19:

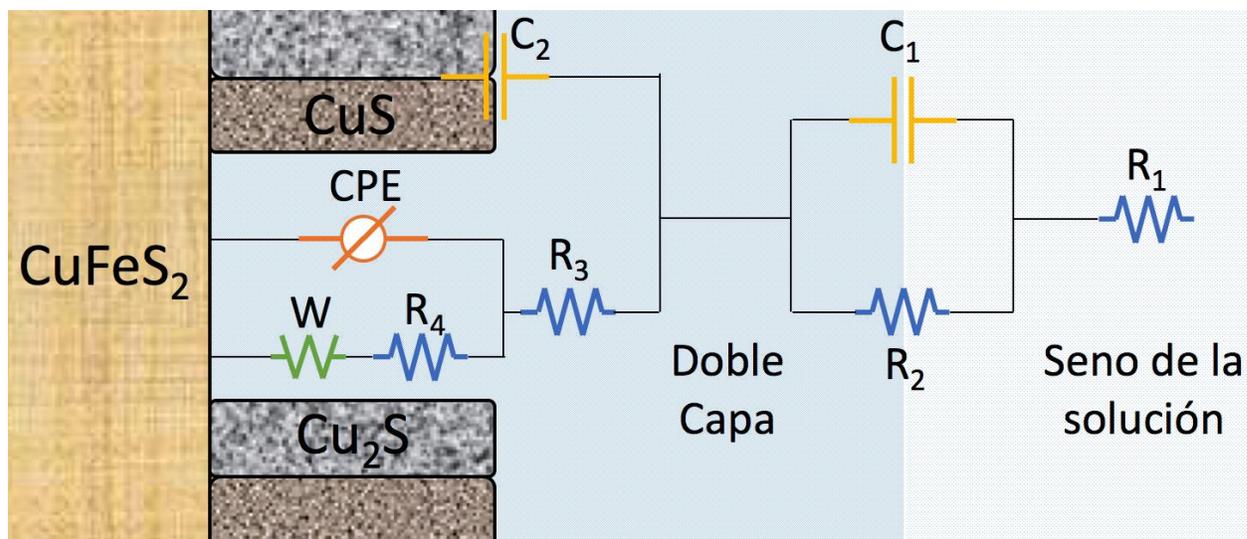


Figura 5.19 Diagrama del proceso.

De acuerdo a este esquema y analizando los valores entregados por el estudio EIS presentados en Tabla 5.1, Tabla 5.2, Tabla 5.3 y Tabla 5.4, y su evolución en el tiempo se puede tener una noción de lo que está ocurriendo en el sistema.

Lo primero que se puede definir es que la resistencia R_2 asociada a la resistencia de la doble capa, aumenta de manera considerable durante la segunda hora y se mantiene esa tendencia al alza durante las siguientes horas en la solución a 50 gl^{-1} , al igual que el valor de la capacitancia asociada a este mismo fenómeno. Sin embargo, a una concentración de 100 gl^{-1} esta resistencia se presenta bastante alta desde la primera hora y luego comienza a decaer. En virtud de lo anterior, se puede concluir que las reacciones (5.2) y (5.4) asociadas a los elementos C_1 y R_2 , efectivamente están ocurriendo. Es decir, se está generando CuS , Cu^{2+} y H_2S . Además, se observa que a una mayor concentración del ácido estas reacciones ocurren más rápidamente.

Esta variación en los valores de los elementos relacionados al fenómeno de la doble capa indica que existe un incremento y una alta concentración de iones en esta región (Cu^{2+} y H_2S), o más específicamente en la interfaz electrodo/electrolito o capa porosa/electrolito. La reacción asociada a estos elementos sería (5.4).

La segunda observación, se refiere a la resistencia R_4 la cual tiene similar comportamiento a R_2 . Aumenta para una concentración de 50 gl^{-1} y decrece desde un alto valor para una concentración de 100 gl^{-1} . También, se puede observar que el valor de la capacitancia del elemento de fase constante (CPE) aumenta durante las primeras 4 horas para ambas concentraciones. De igual manera lo hace la Impedancia de Warburg que está relacionada con la transferencia de masa.

De lo anterior se puede dilucidar que efectivamente existe una transferencia de masa en la interface electrodo/electrolito y que por lo tanto está ocurriendo el fenómeno de corrosión. El alto valor de las resistencias indica que se está produciendo una capa de covelina (CuS) sobre la superficie del electrodo, ya que presenta un comportamiento metálico, es decir, una resistencia [17]. Este dato que se puede observar en la Tabla 1.2 presentada en la sección 1.2.4.

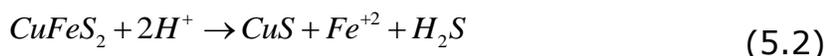
El elemento de fase constante (CPE_1) y de la segunda capacitancia C_2 , posteriormente CPE_2 en el segundo modelo, aumentan su valor en las últimas horas del experimento. Para explicar este comportamiento se deduce que hay presencia de calcosina (Cu_2S) como producto de la reacción, ya que este compuesto se comporta como semiconductor tipo n y al estar en la superficie de la calcopirita que es un semiconductor tipo p se produce exactamente el escenario representado por el modelo, esto es el comportamiento como condensadores de ambos compuestos.

Finalmente, lo que se postula es lo siguiente: en un principio se produce covelina a partir de la reacción (5.2) lo que explica la variación en el valor de la resistencia R_4 y la formación de la capa porosa de CuS que se puede observar en el diagrama de la Figura 5.19. A su vez esta covelina reacciona para producir cobre disuelto (Cu^{2+}) y ácido sulfhídrico (H_2S) lo que explica la variación de la resistencia R_2 . Esto está relacionado con la doble capa y el aumento de la concentración de los elementos mencionados produce el posterior aumento en los valores de la capacitancia C_1 .

A su vez, pero en menor medida, está ocurriendo la producción de calcosina (Cu_2S) lo que explica el aumento en el valor del elemento de fase

constante (CPE). No obstante, para tiempos más elevados esta reacción comienza a predominar lo que se interpreta del aumento en el valor de CPE_2 respecto a C_2 , como consecuencia del cambio de modelo para tiempos más avanzados. Además, en esta última reacción se obtiene como producto azufre elemental (S^0) y la presencia de este compuesto explicaría la posterior pasivación de la reacción ya que actuaría como aislante. Si bien esto no se alcanza a reflejar de buena manera, hay un indicio reflejado en la medición realizada a la quinta hora en el experimento con concentración de 50 gl^{-1} , donde se observa una disminución en todos los valores de los elementos asociados a la superficie del electrodo.

Finalmente, es necesario mencionar que existe un conjunto de reacciones alternativas que también podrían interpretar los resultados electroquímicos obtenidos, por ejemplo:



Sin embargo, no existe aún suficiente evidencia experimental como para poder descartar alguna de estas alternativas.

En base a lo anterior, se propone estudiar la factibilidad de las ecuaciones (5.5) y (5.6) para ver si esta teoría puede ser válida.

6. Conclusiones

Se concluye que en la reacción de lixiviación no-oxidativa ocurren 3 reacciones:



Se puede observar en la sección 5.4 que estas tienen completa relación con el modelo planteado dado que se logró desarrollar un circuito equivalente capaz de reproducir los datos experimentales y que a su vez los elementos tuvieran un sentido fenomenológico, ya que cada elemento está asociado a alguna reacción la cual condice con los valores obtenidos.

Dicho esto se puede afirmar que la impedancia de espectroscopia electroquímica es una técnica que resulta útil para estudiar los fenómenos que ocurren durante la lixiviación no-oxidativa de calcopirita.

También de acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que existe una modificación en la superficie del electrodo de calcopirita, dada la presencia secuencial de covelina y calcosina, además de azufre elemental, lo que se condice con estudios anteriores que postulan la formación de agente pasivantes en la superficie de este.

Por último, se observó que al aumentar la concentración de ácido el proceso de lixiviación ocurre más rápido. Por lo que después de un tiempo (4 horas en el caso de 100 gl^{-1}) el modelo obtenido deja de ser válido, ya que otros fenómenos comienzan a ocurrir dejando la posibilidad de nuevos estudios y mejoramiento del modelo obtenido para horas posteriores.

7. Bibliografía

- [1] J. E. Dutrizac, "Elemental Sulphur Formation During the Ferric Sulphate Leaching of Chalcopyrite," *Can. Metall. Q.*, vol. 28, no. 4, pp. 337–344, Oct. 1989.
- [2] Ballester, A., Cordoba, E., 2005. Hidrometalurgia de la calcopirita. Innovations in the hydrometallurgical processing of sulphides. Proceedings Hydrocopper 2005, Santiago, Chile.
- [3] G. Montes, "Curso MI4100: Fundamentos de Metalurgia Extractiva Objetivos Clase No 1." Universidad de Chile, 2014.
- [4] M. Al-Harashseh, "A Fundamental Investigation into The Microwave Assisted Leaching of Sulphide Minerals," Ph.D. Thesis, The University of Nottingham, 2005.
- [5] Y. Li, N. Kawashima, J. Li, a P. Chandra, and a R. Gerson, "A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 197–198, pp. 1–32, Sep. 2013.
- [6] A. A. Baba *et al.*, "A Review on Novel Techniques for Chalcopyrite Ore Processing," *Int. J. Min. Eng. Miner. Process.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–16, Aug. 2012.
- [7] V. L. Gautier Hill, "Estudio De Las Interacciones Microorganismo-Mineral En La Biolixiviación De La Calcopirita Con Sulfolobus Metallicus," Universidad de Chile, 2009.
- [8] Betejtin, A., 1977. Curso de Mineralogía, 3th Edition. Mir, Moscú, pp. 196–446.
- [9] J. Melorose, R. Perroy, and S. Careas, *Rate Processes of Extractive Metallurgy*, vol. 1., H. Song & M. Wadsworth, Salt Lake City, Utah, 2015.
- [10] E. M. Córdoba, J. a. Muñoz, M. L. Blázquez, F. González, and a. Ballester, "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects," *Hydrometallurgy*, vol. 93, no. 3–4, pp. 81–87, Aug. 2008.
- [11] E. Peters, "Hydrometallurgical process innovation," *Hydrometallurgy*, vol. 29, no. 1–3, pp. 431–459, 1992.
- [12] J. Alan, "Electrochemical Aspects of Leaching Copper from Chalcopyrite in Ferric and Cupric Salt Solutions," *New York*, vol. 944, no. 1974, pp. 13–34, 1981.
- [13] R. P. Hackl, "The leaching and passivation of chalcopyrite in acid sulfate

- media," Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, 1995.
- [14] T. Dresser, Markham, and J. A. Yarbrough, "Process for the recovery of helium," *US Pat.*, pp. 1–5, 1967.
- [15] E. Peters, "The 1976 Extractive Metallurgy Lecture The Metallurgical Society of AIME Direct Leaching of Sulfides : Chemistry and Applications," *Metall. Trans. B*, vol. 7B, pp. 505–517, 1976.
- [16] R. I. Holliday and W. R. Richmond, "An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 83–98, 1990.
- [17] A. F. Tshilombo, "Mechanism and Kinetics of Chalcopyrite Passivation and Depassivatopn During Ferric and Microbial Leaching," Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, 2004.
- [18] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, vol. 48. John Wiley & Sons, INC, 2008.
- [19] G. W. Warren, M. E. Wadsworth, and S. M. El-Raghy, "Passive and Transpassive Anodic Behavior of Chalcopyrite in Acid Solutions," *J. Electron. Mater.*, vol. 21, no. 1, pp. 571–579, 1992.
- [20] R. S. McMillan, D. J. MacKinnon, and J. E. Dutrizac, "Anodic dissolution of n-type and p-type chalcopyrite," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 12, no. 6, pp. 743–757, 1982.
- [21] G. T. Nazari, "Enhancing the Kinetics of Pyrite Catalyzed Leaching of Chalcopyrite," Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, 2012.
- [22] P. Baláž, "Mechanical Activation in Hydrometallurgy," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 72, no. 1–4, pp. 341–354, Sep. 2003.
- [23] R. P. Hackl, D. B. Dreisinger, E. Peters, and J. a. King, "Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media," *Hydrometallurgy*, vol. 39, no. 1–3, pp. 25–48, Oct. 1995.
- [24] M. J. Collins and D. K. Kofluk, "Hydrometallurgical Process for the Extraction of Copper from Sulphidic Concentrates," US Pat 5,730,776, 1998.
- [25] S. Wang, "Copper leaching from chalcopyrite concentrates," *Jom*, vol. 57, no. 7, pp. 48–51, 2005.
- [26] L. D. Velásquez Yévenes, "The Kinetics of the Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Media," *Revista de Metalurgia*, 49(2), pp. 131-144, 2009.
- [27] K. Mayhew, T. McCoy, and R. Mean, "Teck's CESL Copper Process: A Comercial Ready Concentrate Leach Alternative." Woeller, James,

Vancouver, 2013.

- [28] D. Dreisinger, "New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates," *Eng. ans Min. J.*, vol. 205, no. 5, pp. 32–35, 2004.
- [29] W. Johansson, C. Shrader, V. Auissa, J. Adutwum, K. and Kohr, "Use of the GeoCoat TM Process for the Recovery of Copper from Chalcopyrite," *Process Metallurgy*. pp. 1–7, 1999.
- [30] M. Álvarez, "Lixiviación Ácida No-Oxidativa De Calcopirita A 70° C," Tesis de Pregrado, Universidad de Chile, 2012.
- [31] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 9242–5, 1983.
- [32] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second Edi. John Wiley & Sons, INC, 2001.
- [33] D. D. MacDonald, "Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1376–1388, 2006.
- [34] F. Mansfeld, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a new tool for investigating methods of corrosion protection," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 10, pp. 1533–1544, 1990.
- [35] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., vol. 20, no. 3. John Wiley & Sons, INC, 2005.
- [36] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. G. Colella, and F. B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, 3rd ed., vol. 53, no. 9. John Wiley, 2016.
- [37] G. Instruments, "Gamry Instruments Software Tutorials and Primers." p. 32, 2005.
- [38] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3rd ed., vol. 7, no. 11. John Wiley, 2015.
- [39] D. C. Grahame, "The Electrical Double Layer and The Theory of Electrocapillarity.," *Chem. Rev.*, pp. 441–501, 1947.
- [40] M. Kendig and J. R. Scully, "Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals," *Corrosion*, vol. 46, no. 1, pp. 22–29, 1990.
- [41] G. W. Walter, "A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals," *Corros. Sci.*, vol. 26, no. 9, pp. 681–703, 1986.
- [42] F. Mansfeld, "Analysis and Interpretation of EIS Data for Metals and

- Alloys - An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement," no. 26, pp. 1-77, 1999.
- [43] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, and R. G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, vol. 18. 2003.
- [44] W. Press *et al.*, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, vol. 29, no. 4. 1987.
- [45] P. Velásquez, H. Gómez, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis of chalcopyrite CuFeS₂ electrodes," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 140, no. 1-3, pp. 177-182, Sep. 1998.
- [46] P. Vela and H. Go, "Electrochemical impedance spectroscopy analysis of chalcopyrite CuFeS electrodes 2," In *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 140, pp. 177-182, 1998.
- [47] D. Bevilaqua, I. Díez-Perez, C. S. Fugivara, F. Sanz, a V Benedetti, and O. Garcia, "Oxidative dissolution of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy.," *Bioelectrochemistry*, vol. 64, pp. 79-84, 2004.
- [48] I. Lázaro, N. Martínez-Medina, I. Rodríguez, E. Arce, and I. González, "The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite," *Hydrometallurgy*, vol. 38, no. 3, pp. 277-287, 1995.
- [49] D. Bevilaqua, A. L. L. C. Leite, O. Garcia, and O. H. Tuovinen, "Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks," *Process Biochem.*, vol. 38, no. 4, pp. 587-592, 2002.
- [50] E. D. Shchukin, I. V Vidensky, and I. V Petrova, "Luggin's capillary in studying the effect of electrochemical reaction on mechanical properties of solid surfaces," *J. Mater.*, vol. 311, pp. 3111-3114, 1995.
- [51] I. Lazaro and M. J. Nicol, "The role of non oxidative processes in the leaching of chalcopyrite," In: 5th Copper-Cobre International Conference (2003), 30 Nov - 3 Dec 2003, Santiago, Chile, pp. 367-381, 2003.
- [52] U. Rammelt and G. Reinhard, "On the Applicability of a Constant Phase Element (CPE) to the Estimation of Roughness of Solid Metal Electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 6, pp. 1045-1049, 1990.
- [53] M. I. Lázaro-Baez, "Electrochemistry of the Leaching of Chalcopyrite," Ph.D. thesis, Murdoch University, 2001.

8.Anexo

A continuación se señalarán los gráficos de bode para distintas etapas del proceso, estos entregan información adicional sobre el ajuste de modelo utilizado, pero no resultan tan relevantes como el diagrama de Nyquist que si es discutido en los resultados.

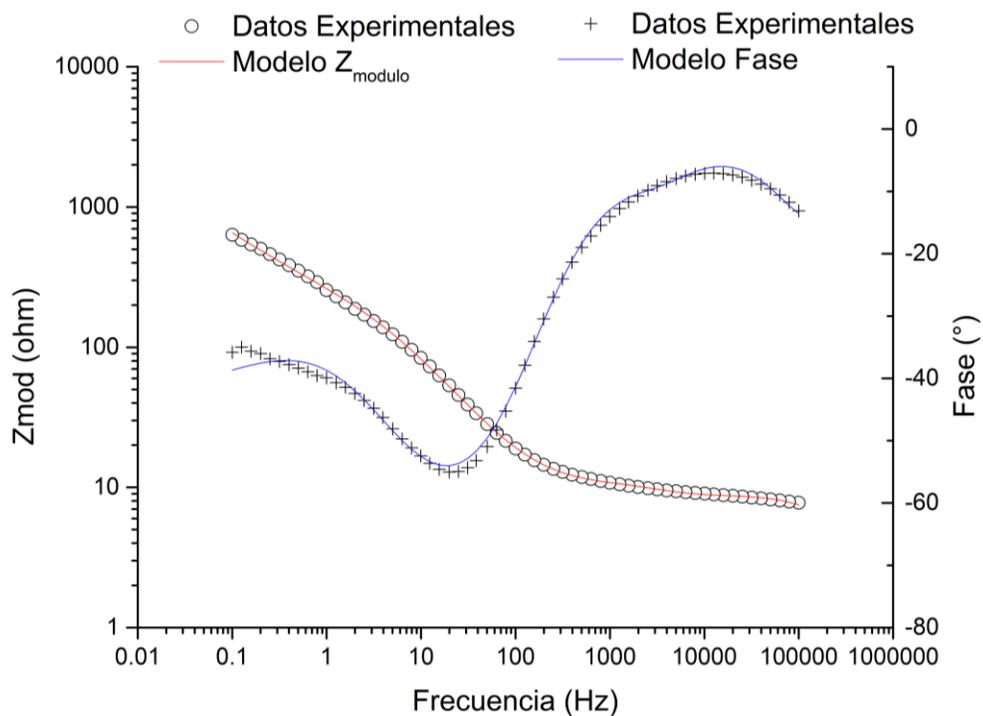


Figura 8.1 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la primera hora de inmersión en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

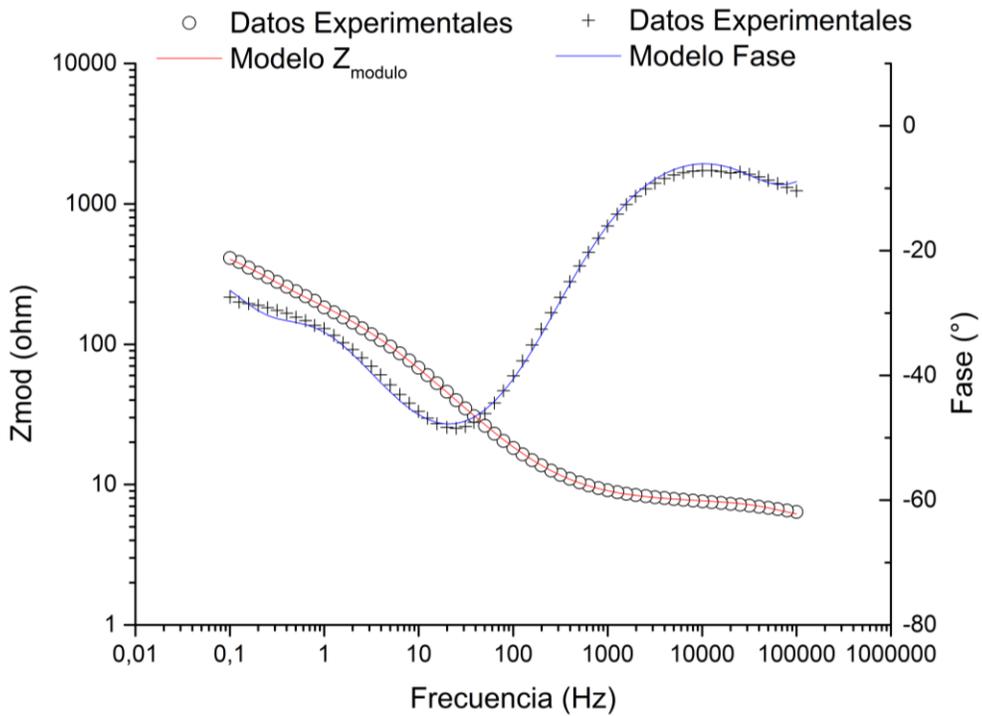


Figura 8.2 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la segunda hora de inmersión en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

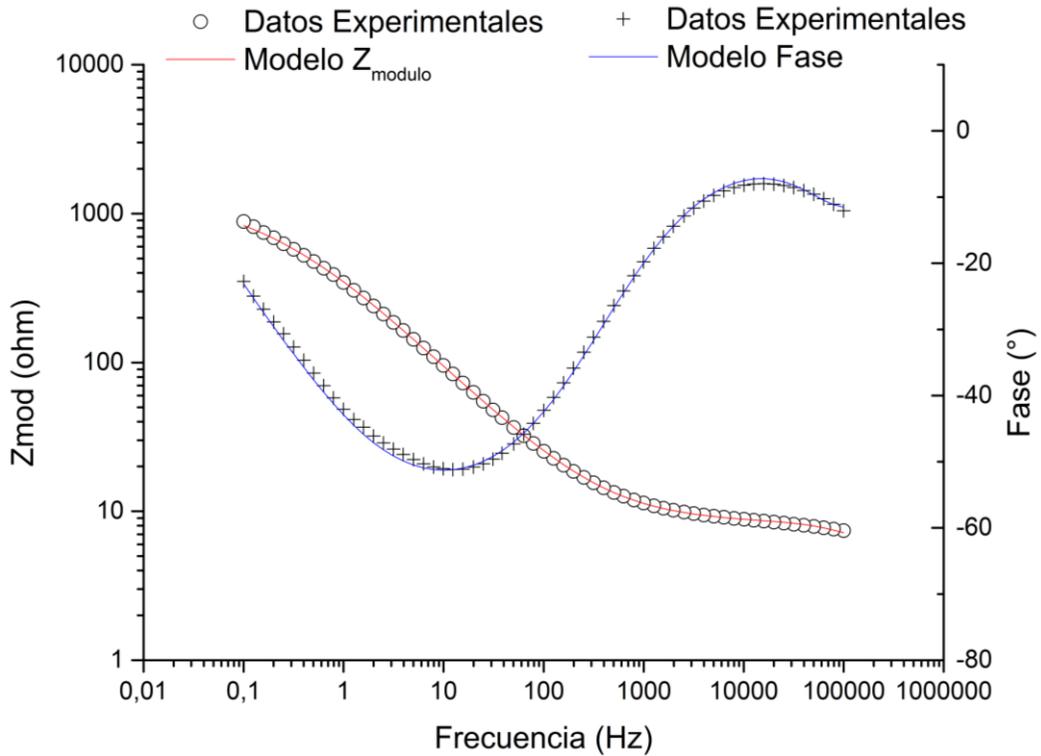


Figura 8.3 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la tercera hora de inmersión en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

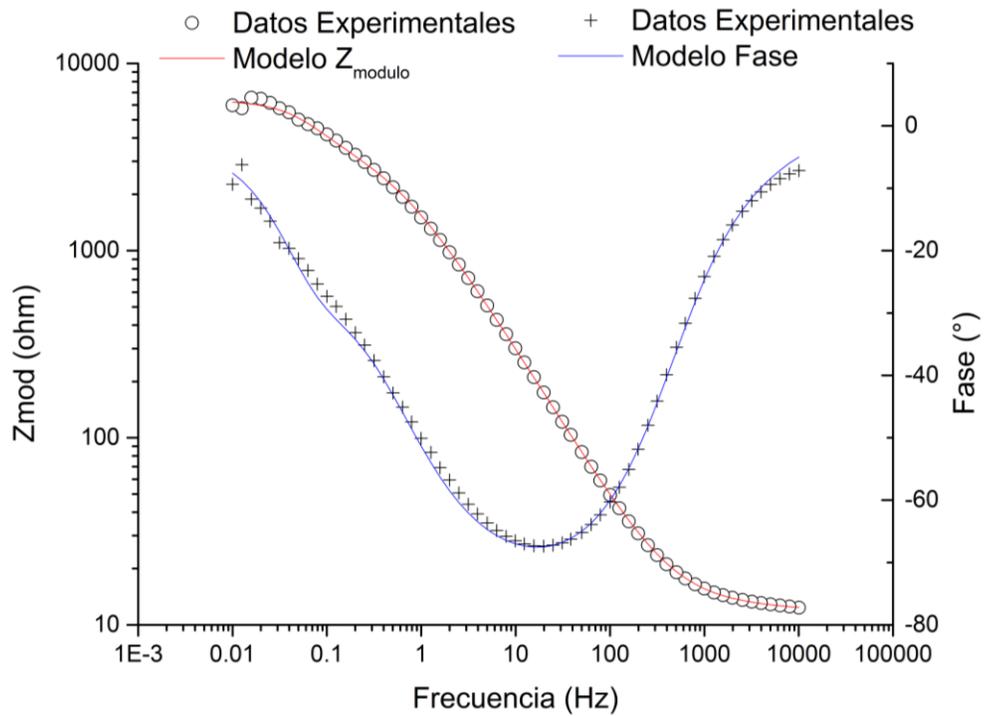


Figura 8.4 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la primera hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

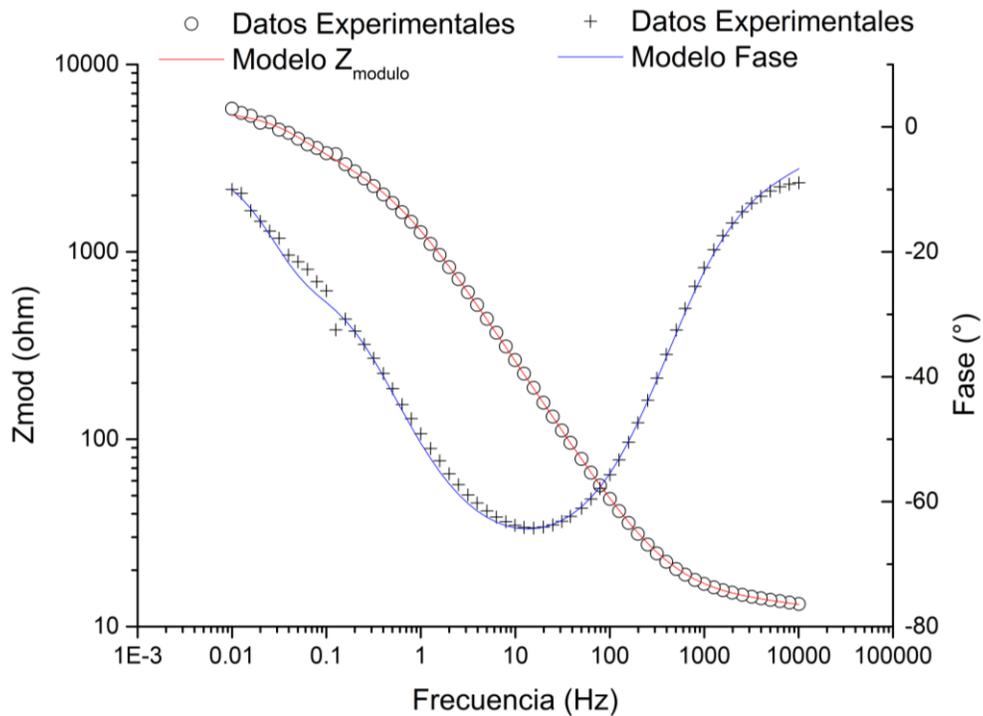


Figura 8.5 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la segunda hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

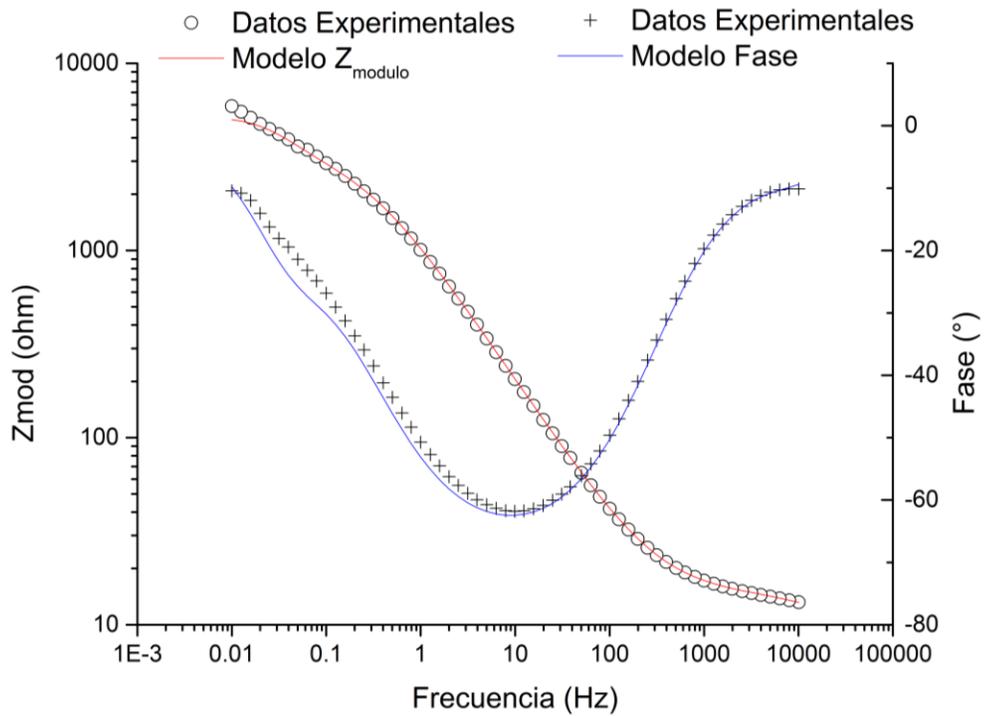


Figura 8.6 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la tercera hora de inmersión en una solución de $100 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

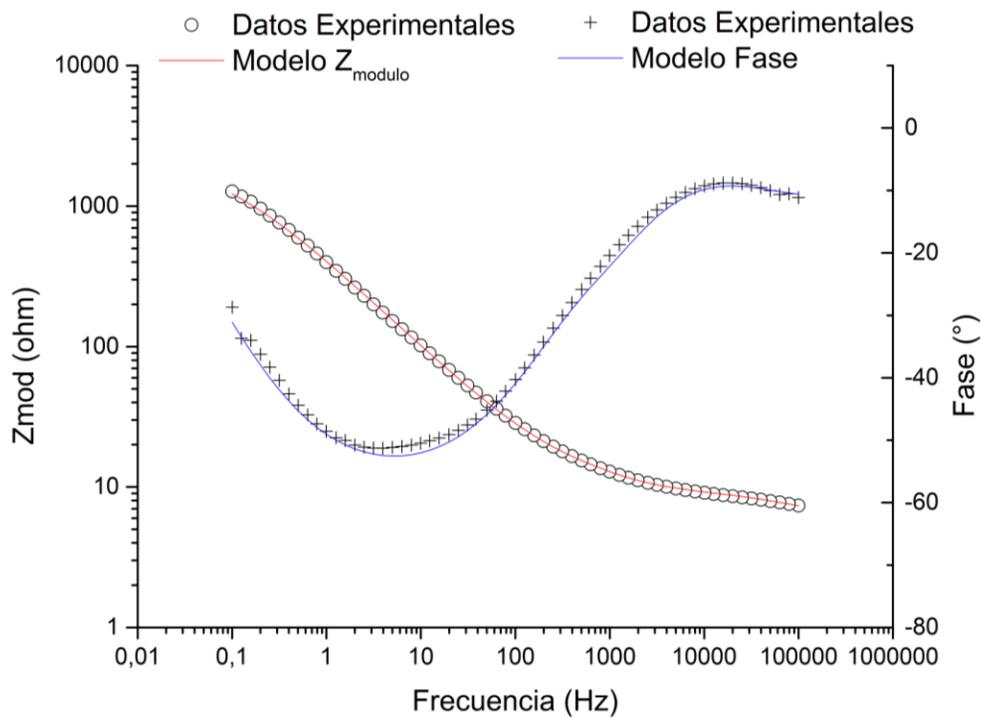


Figura 8.7 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la cuarta hora de inmersión en una solución de $50 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

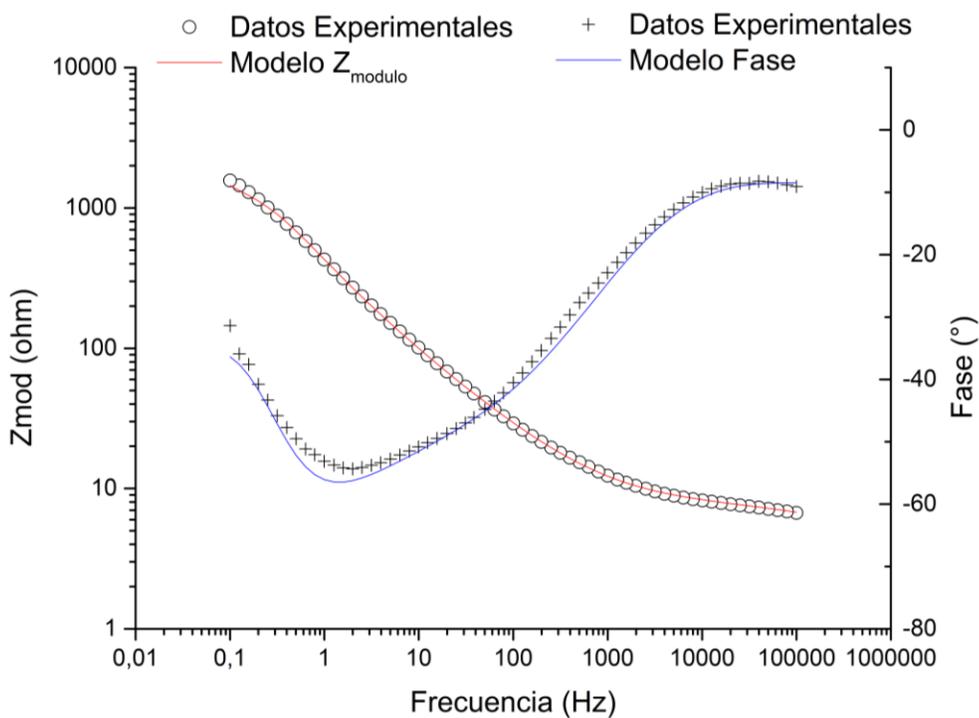


Figura 8.8 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la quinta hora de inmersión en una solución de 50 g l⁻¹ H₂SO₄.

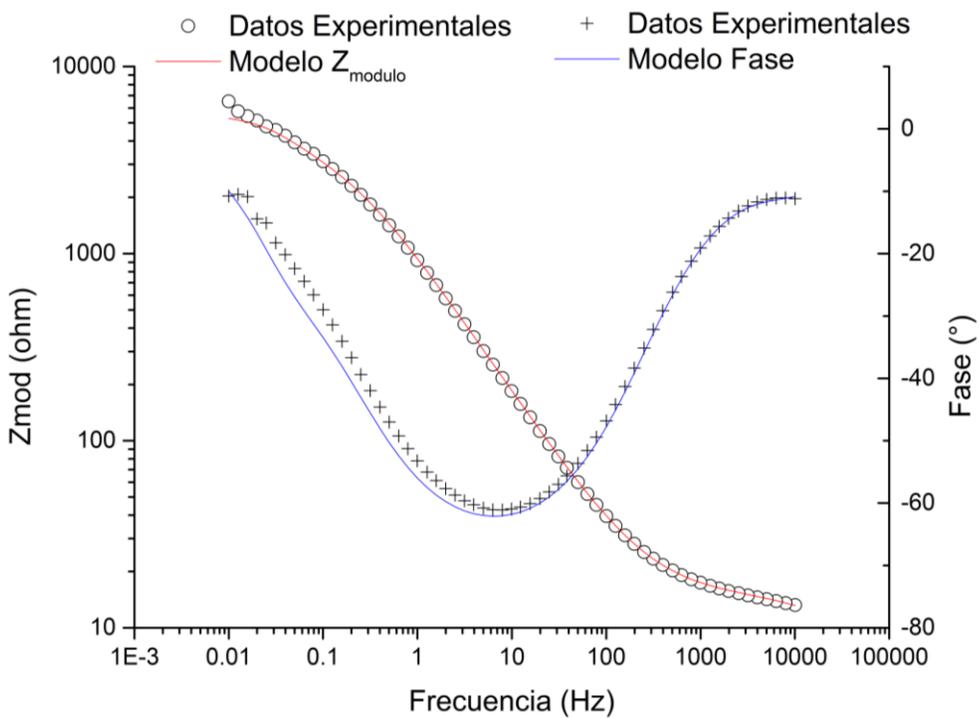


Figura 8.9 Gráfico de Bode de los datos experimentales y su respectivo modelo para la cuarta hora de inmersión en una solución de 100 g l⁻¹ H₂SO₄.