



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“Estudio del efecto de surfactantes no iónicos en la oxidación de calcopirita en medio ácido”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

I.Q. Néstor Ricardo Castillo Magallanes

Asesor:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Co-asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

“Estudio del efecto de surfactantes no iónicos en la oxidación de calcopirita en medio ácido”

T E S I S

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

I.Q. Néstor Ricardo Castillo Magallanes

Asesor:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Co-asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona

Sinodales

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Dr. Roel Cruz Gaona

Dr. Israel Rodríguez Torres.

Dra. Erika Roxana Larios Duran

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez





Estudio del efecto de surfactantes no iónicos en la oxidación de calcopirita en medio ácido by Néstor Ricardo Castillo Magallanes is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Agradecimientos

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. María Isabel Lázaro Báez y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 736865.

Asimismo, se reconoce el apoyo del siguiente personal de la universidad:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el desarrollo de diversas pruebas y análisis fisicoquímicos en el laboratorio de hidrometalurgia.

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo para la realización de análisis químicos.

Al Tec. Francisco Núñez Ruiz por la elaboración de soportes para electrodos.

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo por su apoyo para la caracterización de muestras minerales mediante microscopia electrónica de barrido.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar y a la L.Q. Claudia Hernández Galván por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante difracción de rayos X.

Dedicatoria

Quiero dedicar esta tesis de maestría a mi esposa Concepción y a mis padres, quienes sin su apoyo incondicional no habría llegado tan lejos en esta vida y siempre estaré en deuda con ellos.

Asimismo, quiero expresar mi sincero agradecimiento a mi asesora Dra. María Isabel Lázaro Báez por sus conocimientos, paciencia (mucho) y regaños. Sus consejos me han ayudado a crecer como profesional y a ser mejor persona.

También quiero agradecer a mi co-asesor Dr. Roel Cruz Gaona, por sus observaciones y sugerencias. A mis profesores: Dr. Israel, Dr. Iván y Dra. Roxana a quienes les he aprendido bastante de sus clases.

A Jenny Moya Zertuche por su apoyo con los tramites de la maestría.

Y por último, pero no menos importantes, a mis amigos, los cuales me ayudaron a salir de momentos difíciles y me escucharon cuando más lo necesitaba, los nombro sin importar el orden de aparición: Graciela, Víctor, Ángel, Yuliana, Sarahí, Edgar, Francely, Rubí, Castruita, Selene, Mary. Espero no haber olvidado a ninguno.

Resumen

El proceso de oxidación de calcopirita en medio ácido está limitado por la formación de una capa pasiva alrededor de las partículas minerales, lo cual produce una cinética lenta de lixiviación de cobre en medio ácido, a partir de dicho mineral.

Una posible solución para este problema es el uso de surfactantes no iónicos, los cuales en estudios anteriores han producido mejoras en el proceso de lixiviación de cobre, pero de lo cual no se tiene una idea clara del fenómeno que conduce a esto.

En este trabajo, mediante técnicas electroquímicas como voltamperometría, cronoamperometría e impedancia, así como pruebas de lixiviación ácida oxidativa de partículas de calcopirita, utilizando como agente oxidante al peróxido de hidrógeno, se encontró que efectivamente los surfactantes no iónicos promueven la lixiviación de calcopirita. Lo anterior, es evidenciado por una mayor extracción de cobre, que se atribuye a un retardo en la formación de la película pasiva, provocado por la presencia de surfactantes.

Este resultado es soportado tanto por resultados de pruebas de lixiviación como por mediciones de capacitancia de la doble capa eléctrica del electrodo masivo y voltamperogramas de los residuos de lixiviación con surfactantes. La formación de la capa pasiva se retrasa debido a la adsorción y/o posible descomposición del surfactante, lo cual permite una mayor extracción de cobre durante el proceso de formación de la capa pasiva, que sin embargo no logra inhibirse.

Contenido

Introducción.....	1
1. Antecedentes sobre el proceso de oxidación de calcopirita, y el papel del uso de surfactantes.....	3
1.1 Lixiviación férrica.....	6
1.2 Potencial mixto.....	9
1.3 Agentes oxidantes alternativos para la lixiviación de calcopirita.....	10
1.4 Lixiviación asistida con solventes orgánicos.....	12
1.5 Estudios electroquímicos de lixiviación de CuFeS_2	14
1.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	17
1.6 Surfactantes y sus usos en lixiviación de minerales.....	19
1.6.1 Surfactantes como inhibidores de corrosión de metales y sulfuros de cobre.....	23
1.6.2 Aplicaciones de surfactantes en bio-lixiviación de minerales sulfurosos.....	24
2. Sistema experimental y metodología de pruebas.....	27
2.1 Mineral de trabajo.....	28
2.2 Preparación de electrodos de trabajo.....	28
2.2.1 Electrodo de calcopirita masiva.....	28
2.2.2 Electrodos de pasta de carbono.....	29
2.3 Preparación de soluciones.....	30
2.4 Sistema experimental electroquímico.....	31
2.5 Pruebas electroquímicas.....	32
2.5.1 Medidas de potencial a circuito abierto (OCP).....	32
2.5.2 Voltamperometría cíclica:.....	33
2.5.3 Cronoamperometría.....	34
2.5.4 Mediciones de capacitancia diferencial de la doble capa.....	34
2.6 Pruebas de lixiviación.....	35
2.6.1 Microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.....	35
3. Estudio electroquímico de la oxidación de calcopirita en presencia de surfactantes no iónicos.....	37
3.1 Caracterización mineralógica del electrodo masivo de CuFeS_2	37

3.2	Mediciones de potencial en soluciones con H ₂ SO ₄ y H ₂ O ₂	38
3.2.1	Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.....	38
3.2.2	Efecto de la concentración de peróxido de hidrogeno.....	39
3.3	Mediciones de potencial con surfactantes en solución de peróxido de hidrógeno en medio ácido.....	41
3.3.1	Efecto de la temperatura.....	44
3.4	Mediciones de potencial en soluciones de sulfato férrico en medio ácido.....	45
3.4.1	Efecto de la temperatura.....	46
3.5	Estudio voltamperométrico con electrodo masivo de CuFeS ₂ en solución de ácido sulfúrico.....	48
3.5.1	Efecto de la velocidad de barrido.....	48
3.5.2	Efecto de la temperatura.....	49
3.6	Efecto de surfactantes en la respuesta voltamperométrica.....	50
3.6.1	Voltamperometría de soluciones con surfactante.....	50
3.6.2	Voltamperometria del electrodo masivo de calcopirita.....	51
3.6.3	Efecto de la temperatura en presencia de surfactantes.....	53
3.7	Estudio cronoamperométrico de la oxidación de calcopirita.....	57
3.8	Estudio cronoamperométrico de la oxidación de calcopirita en presencia de surfactantes.....	58
3.8.1	Curvas I-E a partir de datos de corriente muestreada en los cronoamperogramas.....	65
3.8.2	Cronoamperometrías del proceso de oxidación anódica de los surfactantes.....	67
4.	Efecto de surfactantes en la lixiviación ácida oxidativa de calcopirita.....	70
4.1.1	Efecto de la temperatura en la lixiviación con surfactantes.....	74
4.1.2	Efecto del aumento de concentración de tween 80.....	76
4.2	Reactividad de los residuos de lixiviación en EPC.....	79
4.3	Cinética de adsorción del surfactante tween 80.....	85
4.3.1	Degradación de tween 80 y formación de especies oxidativas durante la lixiviación.....	86
5.	Estudio de impedancia electroquímica.....	89
5.1.1	Impedancia electroquímica para solución sin surfactantes.....	89
5.1.2	Impedancia electroquímica en presencia de surfactante tween 80. ..	93

5.1.3 Ajuste de circuitos equivalentes para el rango de potenciales de OCP a 690 mV.	95
5.2 Mediciones de la capacitancia a frecuencia fija.	101
Conclusiones y recomendaciones.	106
Referencias.	108

Índice de figuras y tablas.

Figura 1.- Proceso general de fundición de cobre, modificado de Castillo y Cantalops 2015.	4
Figura 2.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S-H ₂ O tomado de Córdoba y col. 2008.	7
Figura 3.- Representación esquemática del potencial mixto (Em) establecido con calcopirita en solución de Fe(III); el cual se ubica en el punto en donde $i_a=i_c$, i_a representa la corriente anódica mientras que i_c representa la corriente catódica.	10
Figura 4.- Voltamperometría cíclica de concentrados de calcopirita en electrodos de pasta de carbón (CPE) en soluciones ácidas con y sin presencia de solventes orgánicos, tomado de Solís y Lapidus (2013).	13
Figura 5.- Voltamperograma cíclico obtenido con un disco rotatorio de calcopirita en solución de ácido sulfúrico, las flechas rojas indican la dirección del barrido, modificado de Lázaro (2002).	15
Figura 6.- Circuito equivalente de calcopirita en ácido sulfúrico, modificado de Rafsanjani y col. 2016.	18
Figura 7.- Esquema de adsorción de un surfactante en un mineral (a) Sobre la superficie del mineral;(b) en las fisuras del mineral, modificado de (Ai-Chun y col. 2006).	21
Figura 8.- Esquema metodológico propuesto.	27
Figura 9.- Disco rotatorio de calcopirita. a) muestra mineral cortada en forma de disco, b) cara recubierta con cobre para mejorar la conducción, c) soporte de acero inoxidable para realizar la conexión eléctrica, d) disco de calcopirita montando en resina epóxica.	29

Figura 10.- Electrodo de pasta de carbono, se muestran el embolo y la conexión de alambre de platino.....	30
Figura 11.- Sistema electroquímico empleado (izquierda) con control de temperatura (derecha).....	32
Figura 12.- Patrón de DRX obtenido con muestra de calcopirita.....	37
Figura 13.- Mediciones de potencial mixto (Em) y redox (Eh) realizadas a 28 °C, para diferentes concentraciones de H ₂ SO ₄ en solución 1 M de H ₂ O ₂	39
Figura 14.- Mediciones de potencial mixto (Em) y redox (Eh) realizadas a 28°C, para diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ en solución 0.1M H ₂ SO ₄	40
Figura 15.- Efecto de la concentración de surfactante en el Em registrado en soluciones 0.1 M H ₂ SO ₄ + 1 M H ₂ O ₂ a una temperatura de 28 °C.....	42
Figura 16.- Análisis comparativo de potencial mixto (Em) y redox (Eh) en solución 0.1 M de H ₂ SO ₄ , con agente oxidante 0.1M de Fe ₂ (SO ₄) ₃ , medidas realizadas a temperatura de 28°C.	46
Figura 17.- Análisis comparativo de potencial mixto (Em) y redox (Eh) en solución 0.1 M de H ₂ SO ₄ , con agente oxidante 0.1M Fe ₂ (SO ₄) ₃ , medidas realizadas a temperatura de 50°C.	47
Figura 18.- Voltamperogramas de electrodo masivo de CuFeS ₂ obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir del OCP en dirección anódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos a menor velocidad. En solución 0.1M de H ₂ SO ₄ a 28°C.	48
Figura 19.- Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de la calcopirita.	49
Figura 20.- Voltamperograma de las soluciones con electrodo de platino, a temperatura de 28°C. El inserto muestra la oxidación del medio SS.	51
Figura 21.-Voltamperogramas de las soluciones con surfactantes de la tabla 4 a temperatura de 28°C. La línea punteada separa las zonas identificadas como pasiva (zona 1) y transpasiva (zona 2).....	52
Figura 22.- Efecto de la temperatura en el comportamiento anódico de CuFeS ₂ en soluciones ácidas con surfactantes tipo polisorbato.....	54
Figura 23.- Efecto de la temperatura en el comportamiento anódico de CuFeS ₂ en soluciones ácidas con surfactante EG-3.5.	55

Figura 24.- Comparación de las densidades de corriente en el potencial de interés (670 mV), y potencial anódico límite (840 mV).....	56
Figura 25.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS ₂ en solución 0.1M de H ₂ SO ₄	58
Figura 26.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS ₂ en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ . en presencia de T20-500.	59
Figura 27.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS ₂ en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ . en presencia de T80-500	59
Figura 28.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS ₂ en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ . en presencia de EG-3.5.	60
Figura 29.- Comparación y acercamiento de las densidades de corriente en el tiempo final de medición para los sistemas empleados.	61
Figura 30.- Estructura de las moléculas de los surfactantes empleados. De arriba hacia abajo: etilenglicol, tween 20 y tween 80.....	62
Figura 31.- Comparación de densidades de corriente a 180 s para los potenciales de 640 y 690 mV.	63
Figura 32.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 1 segundo. .	65
Figura 33.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 30 segundos.	66
Figura 34.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 180 segundos. Las líneas punteadas en el inserto muestran la zona del potencial mixto alcanzable: línea negra Fe(III), línea gris H ₂ O ₂	66
Figura 35.- Comparación de cronoamperogramas a potencial de 690 mV en superficies de calcopirita (líneas continuas) y platino (Pt líneas discontinuas) en soluciones con polisorbatos. El inserto muestra una ampliación de la zona inicial de los cronoamperogramas con platino.	68
Figura 36.-Comparación de crono amperometrías a 690 mV con electrodos de CuFeS ₂ (línea continua) y Pt (línea discontinua) para soluciones con etilenglicol. El inserto muestra una ampliación de la zona inicial de los cronoamperogramas con platino.....	69
Figura 37.-Perfiles de extracción de cobre en 0.1 M H ₂ SO ₄ - 1 M H ₂ O ₂ , a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C	71

Figura 38.-Perfiles de extracción de hierro en 0.1 M H ₂ SO ₄ - 1 M H ₂ O ₂ a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C	72
Figura 39.-Consumo de H ₂ O ₂ durante las pruebas de lixiviación a temperatura de 28°C	74
Figura 40.- Efecto de la temperatura en los perfiles de extracción de cobre y hierro en los sistemas SS, T80-500, T20-500 y EG-3.5.	75
Figura 41.- Consumo de H ₂ O ₂ durante las pruebas de lixiviación de CuFeS ₂ a temperatura de 50°C	76
Figura 42.-Efecto del aumento de concentración de T80 para las extracciones de Cu y Fe en 0.1 M H ₂ SO ₄ - 1 M H ₂ O ₂ a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C.	77
Figura 43.- Comparación del consumo de H ₂ O ₂ en sistemas con concentraciones de tween 80.....	78
Figura 44.- Espuma producida el sistema de lixiviación con T80-1000.....	79
Figura 45.-Comparación de la reactividad de los residuos de lixiviación vs. muestra sin lixiviar (Cp), esto mediante la construcción de EPC.	80
Figura 46.- Comparación de la Reactividad de la lixiviación interrumpida a las dos horas en el sistema EG-3.5 vs. muestra sin lixiviar (Cp).	81
Figura 47.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación del sistema EG-3.5, a 28°C.	82
Figura 48.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación del sistema T80-1000, a 28°	82
Figura 49.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación con el sistema SS, a 28°C	83
Figura 50.- Evidencia de azufre elemental (S) detectado con análisis EDS sobre las partículas lixiviadas de calcopirita (Cp). De arriba abajo: sistema SS, sistema T80-1000, sistema EG-3.5.	84
Figura 51.-Cinética de adsorción de T80-500 en calcopirita en solución 0.1M H ₂ SO ₄ .La R ² para el ajuste del modelo es de 0.987.	85
Figura 52.- Detección de Tween-80 mediante UV-vis.	87

Figura 53.- Pérdida progresiva de la señal de Tween-80 mediante adición progresiva de H ₂ O ₂	88
Figura 54.- Diagramas de Nyquist para solución SS a 28°C.....	90
Figura 55.- Diagrama de Bode-Modulo para SS a 28°C.	92
Figura 56.- Diagrama de Bode fase para SS a 28°C.....	93
Figura 57.- Diagrama de Nyquist para T80-500 a 28°C.	94
Figura 58.- Circuito equivalente propuesto para la zona de potenciales OCP-690 mV.....	96
Figura 59.- Comparación de diagramas de Nyquist obtenidos a OCP, las líneas sólidas representan el ajuste al modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto.	97
Figura 60.- Comparación de diagramas de Nyquist a 640 mV. las líneas continuas (FIT) representan el ajuste de espectros por el circuito equivalente propuesto. ...	98
Figura 61.- Comparación de diagramas de Nyquist a 690 mV, las líneas continuas (FIT) representan el ajuste de espectros por el circuito equivalente propuesto.	98
Figura 62.- Oscilaciones de corriente en el electrodo de CuFeS ₂ con y sin T80-500 en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ , durante la polarización a 640 mV a 28°C.....	102
Figura 63.- Oscilaciones de corriente en el electrodo de CuFeS ₂ con y sin T80-500 en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ , durante la polarización a 690 mV a 28°C.....	103
Figura 64.- Capacitancia en función del potencial aplicado, a 300 Hz y temperatura de 28°C en solución 0.1 M H ₂ SO ₄	104
Figura 65.-Capacitancia en función del tiempo para potenciales de 640 mV y 690 mV, a 300 Hz y temperatura de 28°C.....	105

Tabla 1.-Distintos mecanismos de lixiviación férrica.	8
Tabla 2.- Resumen de pruebas de lixiviación y extracciones de cobre obtenidas.	25
Tabla 3.- Condiciones experimentales para medidas de OCP.	33
Tabla 4.- Soluciones con y sin surfactante preparadas a partir de una concentración de ácido sulfúrico 0.1 M a temperatura de 28°C	41
Tabla 5.- Análisis comparativo de los valores de potencial mixto y redox obtenidos después de 30 minutos en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ - 1 M H ₂ O ₂ a 28 °C.....	43
Tabla 6.- Efecto de la temperatura en el potencial mixto (Em) y potencial redox (Eh) en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ - 1 M H ₂ O ₂	44
Tabla 7.- Efecto de la temperatura en el potencial mixto (Em) en solución 0.1 M H ₂ SO ₄ -0.1M Fe ₂ (SO ₄) ₃	47
Tabla 8.- Carga total de los sistemas con y sin surfactante a potenciales de 640 y 690 mV.....	64
Tabla 9.- Análisis comparativo de las extracciones de Cu y Fe	73
Tabla 10.- Elementos eléctricos del circuito equivalente empleado.	96
Tabla 11.- Valores obtenidos mediante el ajuste de CE a potenciales de OCP-690	99

Introducción.

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza. Para la extracción del cobre contenido en este mineral, generalmente se produce un concentrado que posteriormente es tratado mediante el proceso de fundición, un proceso pirometalúrgico que desde hace más de medio siglo se ha tratado de sustituir por un proceso hidrometalúrgico. Lo anterior, originado por la necesidad de contar con procesos de menor consumo energético, que permitan tratar menas de baja ley y minerales sucios (denominados así por su contenido de elementos como arsénico, antimonio y bismuto). Sin embargo, históricamente la calcopirita es un mineral difícil de lixiviar por su naturaleza recalcitrante (Olvera y col. 2016, Moyo y Petersen 2016).

Los procesos hidrometalúrgicos usados para lixiviar minerales como la calcopirita pueden ser clasificados de acuerdo con el medio utilizado (sulfatos, cloruros y amoníaco, entre otros). De entre estos, el medio de sulfatos es considerado el más atractivo, debido a que involucra un bajo costo de capital, es de fácil operación, y presenta una recuperación alta de cobre en las etapas posteriores a la lixiviación, como son la extracción con solventes y electrowinning (Olubambi y col. 2009).

Desafortunadamente el proceso de lixiviación ácida oxidativa de calcopirita en medio de sulfatos presenta una cinética lenta de disolución de cobre. Se ha reportado que esta disolución lenta se debe a la formación de una capa “*pasivante*” que rodea las partículas de calcopirita (Córdoba y col. 2008, Sand y col. 2001, Hackl y col. 1995). A pesar de varias investigaciones sobre este tema, la naturaleza de esta capa pasiva sigue siendo desconocida y ha generado opiniones distintas (Debernardi y Carlesi 2013).

Para contrarrestar la pasivación se ha estudiado el efecto de surfactantes no iónicos, tales como el etilenglicol y acetona, observándose una aceleración significativa en el proceso de lixiviación (Mahajan y col. 2007, Solís y Lapidus 2013).

A partir de experimentos de lixiviación ácida con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, Solís y Lapidus (2013) concluyeron que el surfactante funciona

como un agente estabilizador del peróxido de hidrógeno, aunque no especifican el mecanismo de esta estabilización. Dada la potencialidad de estos resultados; en este trabajo de tesis se consideró relevante determinar si además de la estabilización generada por el surfactante, existe una modificación de la superficie del mineral que contribuya a la mejora de la disolución de calcopirita.

En este estudio se partió de la consideración de que la generación de azufre elemental es el causante de la pasivación (Lazaro 2002, Dutrizac 1989), y que este comportamiento puede ser evitado con el uso de surfactantes no iónicos, ya que se propone que estos modifican las propiedades de la capa pasiva.

1. Antecedentes sobre el proceso de oxidación de calcopirita, y el papel del uso de surfactantes.

La calcopirita (CuFeS_2) es el mineral más abundante de cobre en el mundo, pero también es el más recalcitrante de los minerales de cobre a ser lixiviado (Moyo y Petersen 2016). En la actualidad, la extracción del cobre a partir de este mineral se realiza por procesos pirometalúrgicos, tales como la fundición (Figura 1). El inconveniente del proceso de fundición es su elevado gasto energético, además de la formación y emisión de gases tóxicos (SO_2) conteniendo pesados, tales como plomo, arsénico y selenio, entre otros, los cuales implican un costo extra para su remoción. Por lo tanto, la vía hidrometalúrgica surge como una opción económica, y favorable al medio ambiente para el tratamiento de minerales sulfurosos (Debernardi y Carlesi 2013).

Varios investigadores (Mahajan y col. 2007, Córdoba y col. 2008, Rafsanjani y col. 2016) han encontrado que la calcopirita presenta una lixiviación lenta e incompleta por debajo de temperaturas de 100°C , pero a temperaturas mayores a 200°C el azufre elemental, el cual se encuentra en estado líquido, es oxidado a sulfato. Para lograr temperaturas mayores a 100°C , es necesario el uso de autoclaves, lo cual incrementa los costos de producción.

Se ha reportado que la disolución de calcopirita se incrementa al aumentar la concentración del agente oxidante y/o la temperatura; esta última juega un rol importante en la cinética de disolución (Dutrizac 1989, Mahajan y col. 2007). La velocidad de agitación, tamaño de partícula, concentración del ácido, y densidad de la pulpa (porcentaje de sólidos), son otros factores que deben tomarse en cuenta como parámetros que afectan la velocidad de disolución de la calcopirita.

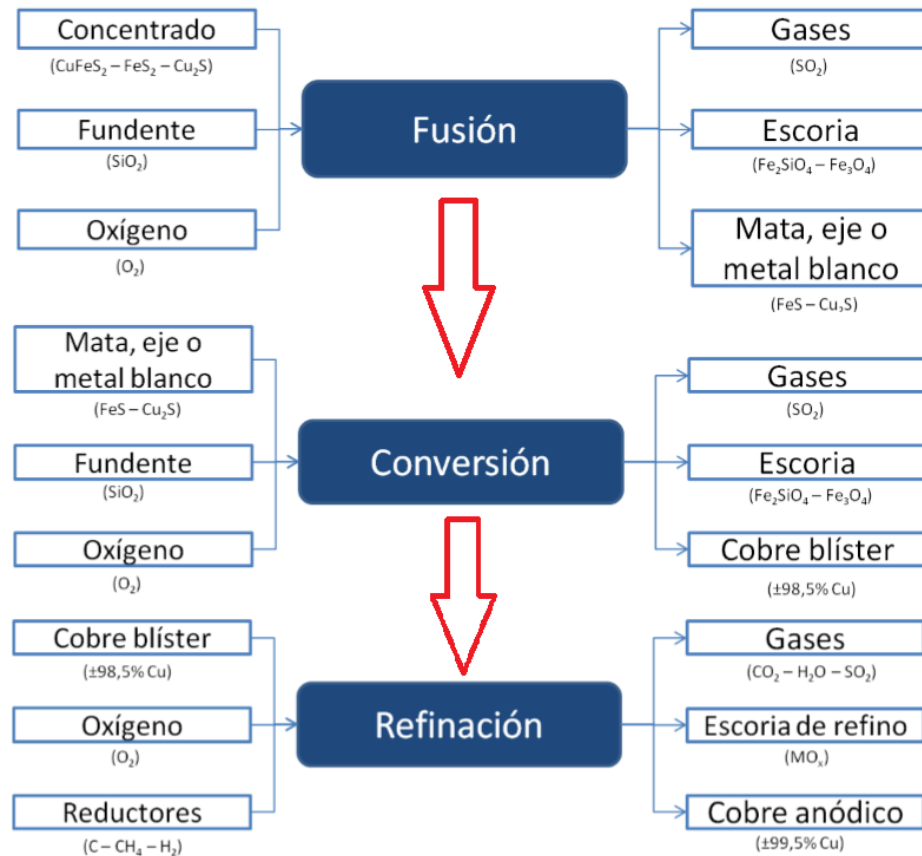


Figura 1.- Proceso general de fundición de cobre, modificado de Castillo y Cantallops 2015.

Uno de los obstáculos principales para la lixiviación de calcopirita es el fenómeno conocido como pasivación, que provoca una cinética lenta y bajas extracciones de cobre a temperatura ambiente. La pasivación, como se entiende en corrosión, es causada por la formación de una capa compuesta de una especie química nueva sobre la superficie del mineral; esta capa inhibe el proceso y disminuye la velocidad de reacción (Olvera y col. 2016).

A pesar de la cantidad de estudios dirigidos al fenómeno de pasivación, la naturaleza de la película pasiva sigue siendo desconocida, aunque se ha propuesto que debe ser de porosidad baja, y/o ser un mal conductor electrónico (Córdoba y col., 2008).

En la literatura se ha propuesto que la capa pasiva generada durante la lixiviación puede estar formada de sulfuros de cobre, precipitados de jarosita, azufre elemental o sulfuros deficientes de cobre o hierro (Córdoba y col. 2008, Lázaro 2002, Dutrizac 1989, Hackl y col. 1995, Sand y col. 2001).

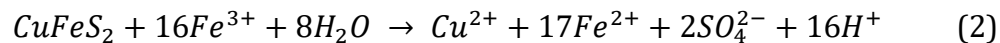
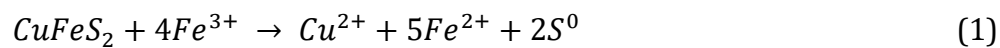
Dutrizac (1989) propuso que la película pasiva se debe a la formación de azufre elemental. En experimentos de lixiviación de partículas finas de calcopirita (-14 + 10 μm) en un medio de sulfato férrico a una temperatura de 95°C, este autor encontró que se necesitaba un tiempo de 50 horas para lograr 90% de extracción de cobre. Asimismo, mediante microscopía electrónica de barrido, observó que las partículas de mineral son progresivamente rodeadas de una capa de azufre elemental, y sugirió que esta capa impide el transporte de los reactantes hacia las partículas de calcopirita, provocando así la cinética lenta de lixiviación.

Por otra parte, investigadores como Córdoba y col. (2008) y Hackl y col. (1995) argumentan que el fenómeno de pasivación se debe a la formación de polisulfuros en la superficie del mineral. En contraparte, otros autores (Holmes y col., 2013, Crundwell y col. 2015), usando técnicas electroquímicas, postulan que la presencia de polisulfuros en la superficie no es evidencia suficiente de que estos causen la pasivación. Lo anterior debido a que, mientras el grosor de la capa de polisulfuro crece, la corriente medida aumenta exponencialmente; al existir un incremento de corriente, la cual se relaciona con la velocidad de lixiviación, los polisulfuros no podrían ser los causantes de la pasivación.

1.1 Lixiviación férrica.

El contenido de hierro en concentrados de cobre ya sea como parte de la calcopirita o por presencia de sulfuros de hierro (pirita, pirrotita), ha conducido a que se considere a los iones férricos como un sistema de lixiviación inherente, y aunque la lixiviación puede involucrar tanto medios ácidos (sulfatos, cloruros, nitratos) como alcalinos (amoníaco), el medio más ampliamente estudiado ha sido el de sulfato férrico (Hackl y col. 1995, Diankun y col. 2016). Lo anterior, debido a su fácil manejo operacional y bajo costo.

En presencia de iones férricos, la calcopirita se disuelve de acuerdo con las siguientes reacciones.



De acuerdo con las reacciones 1 y 2, los principales productos son Cu(II) y Fe(II), y dependiendo de las condiciones oxidantes el sulfuro es oxidado a azufre (1) o sulfatos (2). Se ha reportado que la reacción (1) es la principal y disuelve alrededor de 70-94% de calcopirita (Dutrizac 1989).

De acuerdo con la serie electromotriz, el ion férrico como agente oxidante tiene un potencial de 0.78 V vs. SHE, lo cual para un pH < 4 teóricamente debería ser suficiente para oxidar la calcopirita (figura 2) (Dutrizac 1989, Lázaro 2002, Córdoba y col. 2008).

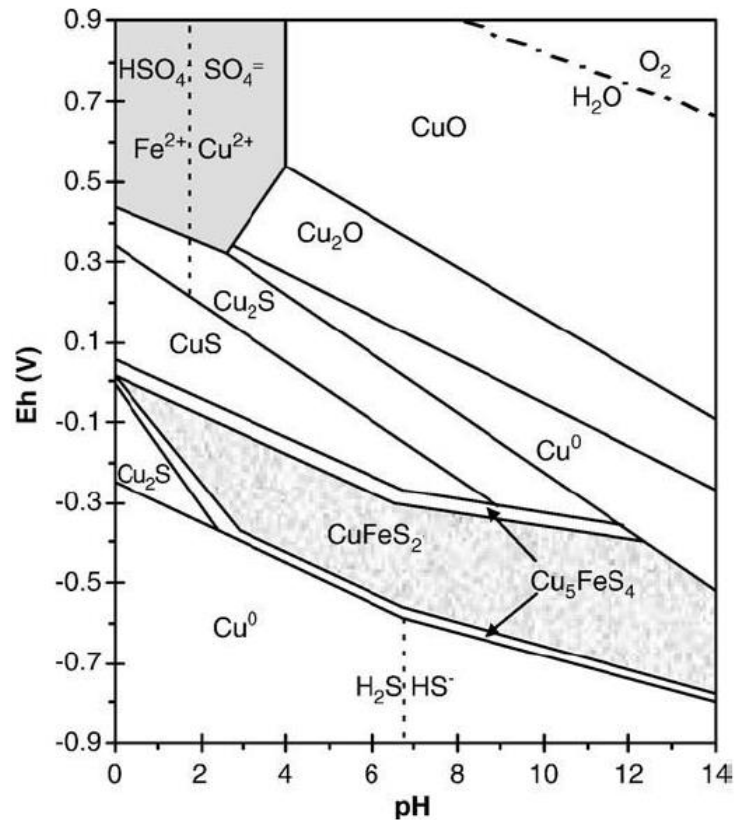


Figura 2.- Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S-H₂O tomado de Córdoba y col. 2008.

Se han propuesto distintos mecanismos para la lixiviación férrica que tratan de explicar la cinética lenta de disolución en función de los productos insolubles que se forman en la superficie de la calcopirita; algunos de estos mecanismos se muestran en la tabla 1, en la cual se observa que no existe un consenso respecto al tipo de productos que causan pasivación en la superficie de la calcopirita.

Por otra parte, se ha propuesto que las limitaciones del potencial del ion férrico se deben a que el potencial mixto de calcopirita en medio ácido de sulfatos se encuentra en la zona de pasivación (Lázaro 2002); esto es, una zona que de acuerdo con estudios voltamperométricos comprende un intervalo de potencial alrededor de 0.6 a 0.8 V vs. SHE, representado por una meseta de corriente. A

diferencia del potencial redox, el cual depende de las actividades de las especies en solución, el potencial mixto también es función de la naturaleza de la superficie del electrodo que está estudiándose.

Tabla 1.-Distintos mecanismos de lixiviación férrica.

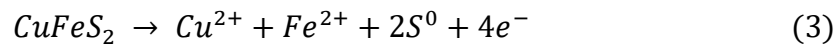
Mecanismos propuestos.	Autores.	Productos que se forman en la superficie de CuFeS_2
$\text{CuFeS}_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{CuS} + 3\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$ $\text{CuS} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0$ $\text{K}^+ + 3\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	Córdoba y col., 2008.	La reacción se limita cuando se alcanzan potenciales >600 mV vs. SHE., produciendo la formación de jarositas.
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$ $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{S}$	Lázaro, 2002	La promoción de un mecanismo no-oxidativo puede evitar la formación de la película pasiva de azufre
$\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}^{*+}$ $0.5\text{H}_2\text{S}_n + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{S}_8 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	Sand y col. 2001.	El H_2S^{*+} es un radical que en medio ácido se descompone en H_2S_n , este produce la formación de azufre insoluble sobre la superficie.
$\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2 + x\text{Cu}^{2+} + y\text{Fe}^{2+} + 2(x+y)e^-$ $y \gg x, x + y = 1$ $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2 \rightarrow \text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2 + z\text{Cu}^{2+} + (1-y)\text{Fe}^{2+} + 2(z+1-y)e^-$ $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2 \rightarrow (1-x-z)\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}^0 + 2(1-x-z)e^-$	Hackl y col., 1995.	La última reacción es la más lenta, los productos formados en la superficie son polisulfuros de cobre de carácter insoluble y azufre elemental.

1.2 Potencial mixto.

El término de potencial mixto (E_m) es más comúnmente usado en la corrosión de metales, pero también puede aplicarse a la oxidación de los minerales.

Varias son las publicaciones en las que el uso del potencial redox (E_h , generalmente medido con un electrodo de platino) ha sido interpretado como un indicador de la oxidación de la calcopirita y otros minerales, y esto no es del todo cierto (Nicol y col. 2002); para aclarar esta situación, se tiene que revisar el concepto de potencial mixto.

El potencial mixto se presenta cuando dos reacciones de naturaleza distinta alcanzan el equilibrio debido a que las corrientes catódica y anódica son iguales; para el caso de la lixiviación de la calcopirita con iones férricos esto es:



La reacción de disolución del cobre (reacción 3, donde el sulfuro se oxida a azufre elemental) tendrá asociada una corriente anódica, mientras que la reducción del ion férrico (reacción 4) tendrá asociada una corriente catódica.

Existe una diferencia importante entre estos dos potenciales, y esta es que el potencial mixto en el mineral y el potencial de la solución no son necesariamente iguales (Nicol y col. 2002, Lázaro 2002). Solo el potencial mixto medido en la superficie del mineral es representativo del proceso de disolución.

Como se observa en la figura 3, el potencial mixto que se forma en la lixiviación férrica cae en la comúnmente denominada zona de pasivación, (cuyo valor se encuentra entre 600 y 700 mV a temperatura de 25°C, Lázaro 2002), inhibiendo la reacción debido a la formación de una especie insoluble en la superficie de la calcopirita, la cual se ha propuesto es azufre elemental (Lázaro 2002).

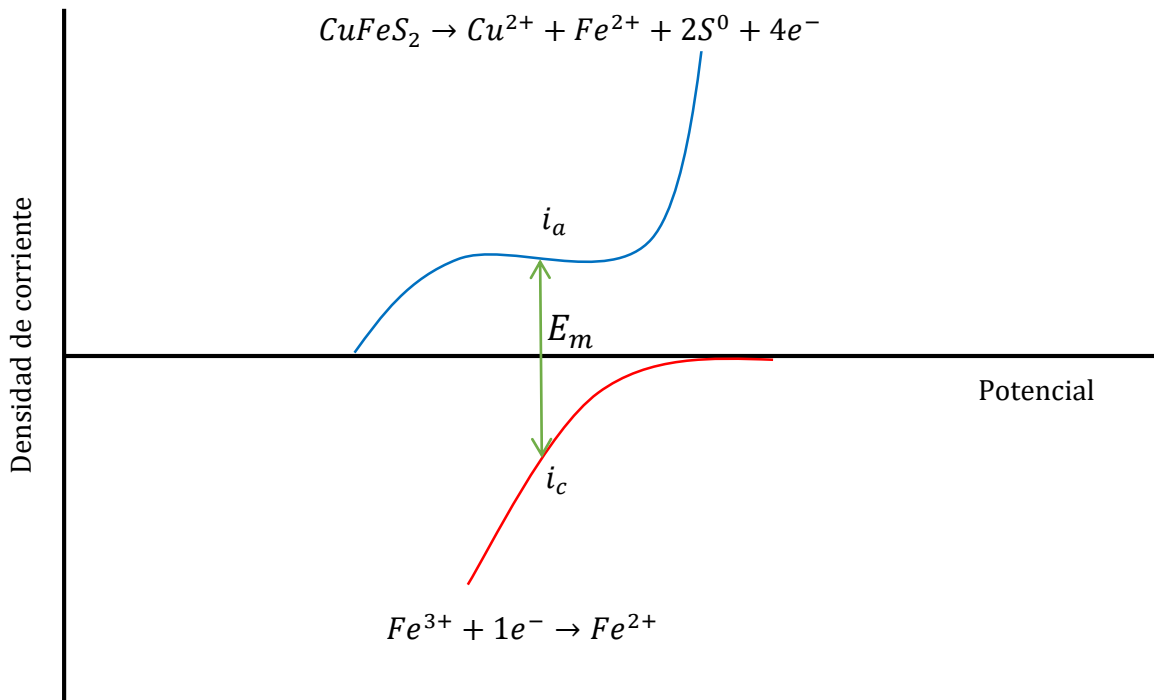


Figura 3.- Representación esquemática del potencial mixto (E_m) establecido con calcopirita en solución de Fe(III); el cual se ubica en el punto en donde $i_a=i_c$, i_a representa la corriente anódica mientras que i_c representa la corriente catódica.

Por las limitaciones que se producen en la lixiviación de calcopirita con el ion Fe (III), algunos investigadores han optado por utilizar otros agentes oxidantes con un potencial mayor, que pueda sobrepasar esa zona de pasivación, es decir un potencial más positivo.

1.3 Agentes oxidantes alternativos para la lixiviación de calcopirita.

Se han propuesto otros oxidantes con una capacidad mayor de oxidación en comparación con el sulfato férrico, la desventaja de la mayoría de estos es que no han sido implementados con éxito en pruebas a nivel piloto, debido al costo que involucran y por la corrosión que pueden producir en los equipos empleados.

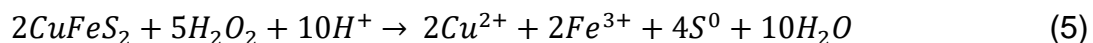
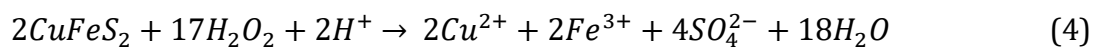
Cualquier agente oxidante que pretenda sustituir al sulfato férrico debe cumplir con las siguientes características,

- Ser más económico
- Capacidad de regeneración
- Baja toxicidad
- No debe causar dificultades en las etapas posteriores de extracción del cobre como lo son extracción con solventes y electrowinning

De entre estas características, quizá la más difícil de satisfacer es la capacidad de regeneración, un aspecto que de hecho prácticamente no se incluye en muchos estudios.

El oxígeno es un agente oxidante con un potencial estándar de 1.23 V vs. SHE a temperatura ambiente; sin embargo, tiene como limitación una baja solubilidad en sistemas acuosos, la cual es de 8 mg L⁻¹ cuando se suministra como aire, aunque se ha reportado que su efecto oxidante disminuye con el incremento de la concentración de iones férricos (Guobao y col. 2016).

Otro agente oxidante es el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), que genera como producto de su reducción agua (reacciones 4 y 5), lo que representa una ventaja desde un punto de vista ambiental. El peróxido reacciona con la calcopirita de acuerdo con las siguientes reacciones:



Se ha reportado que al incrementar la concentración de H₂O₂, existe un aumento significativo en la eficiencia de la lixiviación de calcopirita con ácido sulfúrico (Owuso y col. 1995, Mahajan y col. 2007). La desventaja principal del peróxido de hidrógeno

es que se degrada rápidamente y su degradación aumenta conforme se incrementa la temperatura, lo que generaría un consumo alto de este reactivo durante la lixiviación.

En años recientes, el peroxodisulfato, $S_2O_8^{2-}$, (Dakubo y col. 2012, Rafsanjani y col. 2016) se ha propuesto como un agente oxidante fuerte; en pruebas de lixiviación en columnas, este llega a presentar un potencial de oxidación de hasta 2.6 V vs. SHE. Debido a su lenta descomposición (10% por mes) el peroxodisulfato puede penetrar en el mineral para después reaccionar con este, es por esta razón que su aplicación se limita a lixiviación en columnas ya que esto involucraría grandes tiempos de residencia en la lixiviación dinámica.

1.4 Lixiviación asistida con solventes orgánicos.

Investigaciones recientes han enfocado su atención en el uso de solventes orgánicos ya sea como sustituto del ácido sulfúrico o en combinación con este (Solís y Lapidus, 2013).

De acuerdo con el estudio realizado por Solís y Lapidus (2013), el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante en combinación con acetona o etilenglicol (30% de solvente orgánico con 70% de ácido sulfúrico 2.5 M en volumen), resultó en extracciones de cobre de hasta 75% en 5 horas a condiciones ambiente. En este estudio se determinó que el aumentar la temperatura mejora las extracciones de cobre, caso contrario al aumentar el volumen de acetona más allá del 30% debido a la pérdida de acidez del sistema. Asimismo, se encontró mediante voltamperometría cíclica que la calcopirita presenta mayor oxidación en el sistema acetona-ácido sulfúrico que en solo ácido sulfúrico (figura 4).

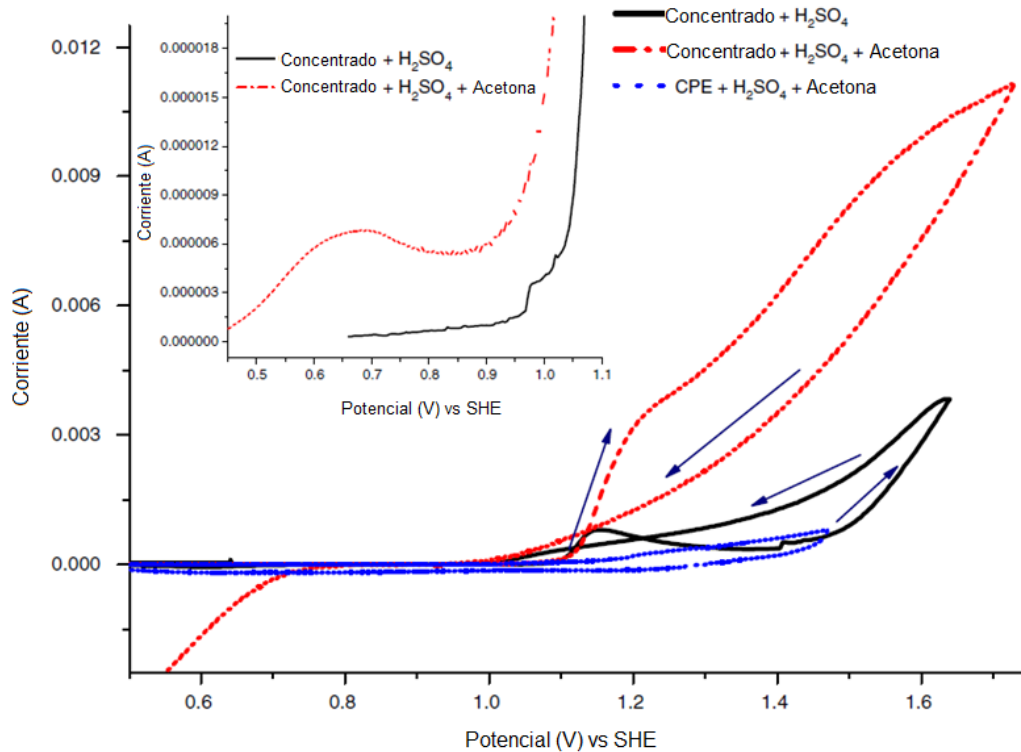


Figura 4.- Voltamperometría cíclica de concentrados de calcopirita en electrodos de pasta de carbón (CPE) en soluciones ácidas con y sin presencia de solventes orgánicos, tomado de Solís y Lapidus (2013).

Mahajan y col. (2007) también trabajaron con peróxido de hidrógeno en combinación con etilenglicol; en este estudio se concluyó que el etilenglicol retarda la descomposición del peróxido, obteniendo extracciones de cobre del 70% en un tiempo de 4 horas. La combinación dio como resultado que el azufre elemental se presentara como partículas cristalinas discretas en lugar de una película pasiva, pero el estudio no presenta información sobre el fenómeno asociado a este resultado.

El tetracloruro de carbono (CCl_4) es un solvente orgánico que también se ha propuesto debido a su capacidad para disolver azufre (Havlik y col. 1995), pero presenta el inconveniente de ser altamente tóxico (norma NFPA 704, rombo color azul, grado 3).

Aunque algunos de estos estudios muestran resultados prometedores, todos ellos se basan en el estudio de la cinética de la disolución, y dado que la disolución de calcopirita es un proceso que involucra un proceso de transferencia de electrones (Crundwell 2015), para entender mejor el fenómeno de pasivación y caracterizar indirectamente los productos formados en la superficie de la calcopirita, las técnicas electroquímicas pueden ser una gran herramienta.

1.5 Estudios electroquímicos de lixiviación de CuFeS_2 .

Se sabe que la lixiviación de la calcopirita involucra reacciones de naturaleza electroquímica (Crundwell 2015), por lo tanto, se pueden usar técnicas electroquímicas para inferir qué especies químicas se forman en cada etapa involucrada en la reacción de lixiviación.

La técnica de voltamperometría cíclica ha sido empleada en múltiples estudios para evaluar la oxidación de calcopirita. Gráficos, como el mostrado en la figura 5, muestran que al iniciar el barrido de potencial en dirección positiva a partir del potencial de corriente nula (OCP), la corriente anódica se incrementa hasta alcanzar un valor máximo, para después observar la formación de una meseta en corriente, la cual está asociada a la denominada zona de pasivación. Esta zona de potencial se asume que hay inhibición en la oxidación de calcopirita, y que esta puede ser contrarrestada o eliminada solo para potenciales mayores a 0.8 V, un valor difícil de alcanzar con un oxidante convencional como los iones férricos.

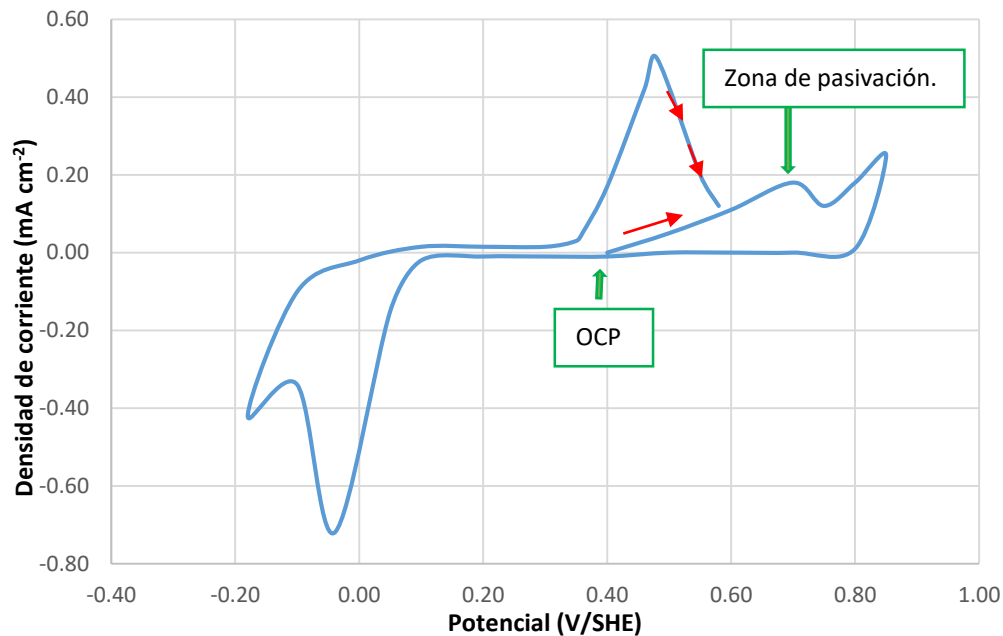


Figura 5.- Voltamperograma cíclico obtenido con un disco rotatorio de calcopirita en solución de ácido sulfúrico, las flechas rojas indican la dirección del barrido, modificado de Lázaro (2002).

Una desventaja en el análisis de pruebas electroquímicas con calcopirita, basado en la comparación de resultados, es la variación de los potenciales reportados para la zona de pasivación determinados bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, acidez del sistema, velocidad de barrido entre otras).

Algunos autores atribuyen la variedad de resultados electroquímicos a la procedencia del mineral (Viramontes 2007, Dutrizac y MacDonald 1974), su pureza, y al tipo de electrodo empleado (masivos o pasta de carbono).

En un estudio de Viramontes y col. (2007) se estableció que diferentes muestras de electrodos masivos de calcopirita de diversos orígenes pueden mostrar una zona de pasivación o lo que los autores llaman pseudo-pasivación, en gráficos voltamperométricos, lo cual depende de si la técnica empleada es potenciodinámica o potencioestática. Asimismo, concluyen que para observar el fenómeno de pasivación se necesita un tiempo mínimo de inmersión del electrodo en la solución

ácida, de entre 4 a 24 horas. Sin embargo, otros autores (Lázaro 2002, Biegler y Swift 1978) han logrado observar el fenómeno de pasivación con tiempos de inmersión de 3 a 10 minutos, y proponen que, dado que es un proceso lento, es más relevante la velocidad de barrido empleada (entre 5 a 20 mV/s) que el tiempo de contacto del electrodo con la solución.

Si la velocidad de barrido en un voltamperograma es muy rápida, en comparación con la velocidad de reacción del proceso, el fenómeno no será detectado; en cambio, si el proceso es muy rápido y la velocidad de barrido lenta, tampoco se podrá registrar por completo lo que está pasando en la reacción (Lázaro 2002). Generalmente los procesos de oxidación de un mineral son reacciones lentas, por lo que el estudio voltamperométrico debe realizarse a una velocidad de barrido que permita apreciar lo que está pasando en la reacción de la interfase mineral-solución .

La corriente involucrada en el proceso de oxidación de calcopirita depende de, además de la velocidad de barrido, del contenido de impurezas en el mineral. Debido a este problema, algunos autores han reportado que los electrodos de pasta de carbono generan resultados más reproducibles que los electrodos masivos (Lázaro y col. 1995). Lo anterior, sin embargo, es función de la preparación de la superficie a analizar, y las impurezas parecen tener un mayor efecto en los electrodos masivos (Lázaro 2002).

Solís y Lapidus (2013) utilizaron electrodos de pasta de carbono (EPC) de concentrados y muestras puras de calcopirita, en estudios de voltamperometría cíclica, para un sistema solvente orgánico-ácido sulfúrico, y demostraron que no se presenta la pasivación o esta es disminuida.

Existen otros estudios electroquímicos que no siguen la teoría de pasivación, como el realizado por Crundwell (2015). Este autor considera que la calcopirita, al ser un semiconductor tipo-n, presenta las características típicas del voltamperograma de la figura 4, y concluye que para obtener una mayor disolución es necesario cambiar

las propiedades semiconductoras de la calcopirita, por lo que propone que un surfactante adsorbido en la superficie del mineral podría contribuir a esto.

1.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés), se aplica a la evaluación del comportamiento electroquímico de interfases de electrodo-electrolito y es útil en la interpretación de la formación de especies en una superficie (Piratoba y col. 2009).

Mediante el ajuste de datos experimentales a un circuito equivalente apropiado, el cual es utilizado para representar al proceso electroquímico, se pueden obtener parámetros del proceso de oxidación de calcopirita, que en este trabajo están enfocados al estudio de la interfase (doble capa) y la posible formación de una película pasiva. Los elementos eléctricos que pueden ser usados para describir el proceso de oxidación mediante circuitos equivalentes son:

Resistencias:

- Resistencia de la solución (R_s).
- Resistencia de la doble capa eléctrica (R_{dl}).
- Resistencia de la película pasiva (R_p).

Capacitancias, mediante elementos de fase constante:

- Capacitancia de la doble capa eléctrica (CPE_{dl}).
- Capacitancia de la película pasiva (CPE_p).

Uno de los circuitos equivalentes más utilizados en la literatura para explicar el comportamiento oxidativo de la calcopirita se muestra en la figura 6, (Qingyou y col. 2016, Rafsanjani y col. 2016, das Chagas y col. 2016).

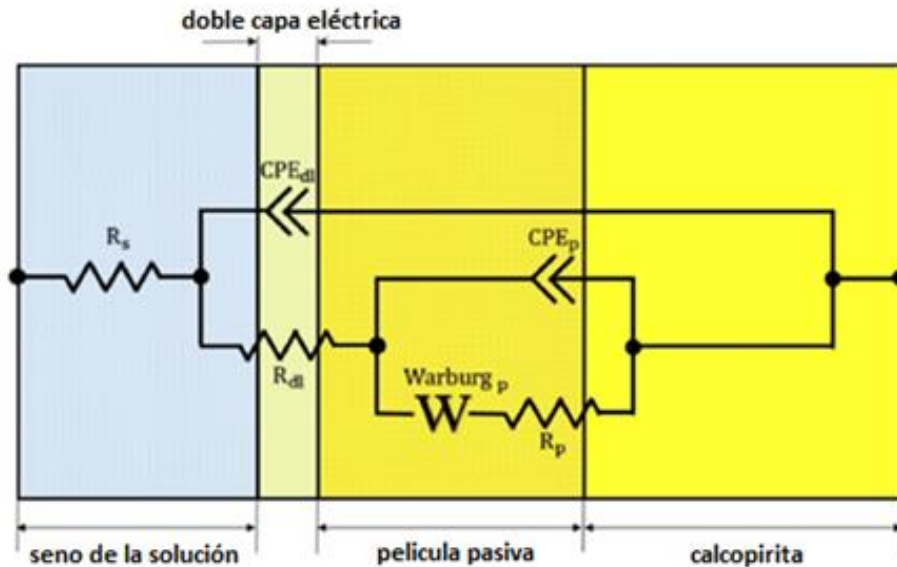


Figura 6.- Circuito equivalente de calcopirita en ácido sulfúrico, modificado de Rafsanjani y col. 2016.

El circuito de la figura 6 es el mismo que se aplica a la evaluación de interfases metal pasivo-electrólito o metal con recubrimiento duro-electrólito. En estos circuitos se suelen hacer modificaciones para incluir elementos de Warburg (Piratoba y col. 2009). El elemento de Warburg, W , se utiliza para evaluar sistemas controlados por difusión; la impedancia de Warburg describe la resistencia que ofrece el sistema por la difusión de especies a la interfase (das Chagas y col. 2016).

Mediante la EIS se han evaluado características del proceso de oxidación de calcopirita. Ghahremaninezhad y col. (2012) y das Chagas y col. (2016) muestran, por ejemplo, que la oxidación de calcopirita en ácido sulfúrico está controlada por difusión a través de una capa pasiva. Las propiedades de esta capa pasiva se modifican con el incremento en la concentración de un oxidante como el peroxodisulfato, el cual disminuye la resistencia de la película pasiva y aumenta la capacitancia de la doble capa, y esto se traduce en una oxidación más rápida reflejada por un incremento en corriente (Rafsanjani y col. 2016).

En procesos como la adsorción de compuestos orgánicos (xantatos) en electrodos masivos de calcopirita, la EIS se ha utilizado para medir la capacitancia de la doble capa, esto como medida del potencial de carga cero (PZC por sus siglas en inglés), el cual es indicativo de la máxima adsorción de un compuesto orgánico en la superficie de un electrodo a un determinado potencial (Moreno y col. 2013, Urbano y col. 2016).

Por su parte Nowak (2010), utilizó la técnica de EIS para medir la adsorción de surfactantes aniónicos (dodecil sulfato sódico, entre otros) y surfactantes catiónicos (cloruro de cetrimonio, entre otros) mediante la respuesta de la capacitancia, la cual fue relacionada como inversamente proporcional a la adsorción. Este autor observó que a mayor adsorción del surfactante con carga, menor era la velocidad de oxidación de los sulfuros de cobre.

Se espera que la aplicación de EIS en este trabajo, permita medir la capacitancia de la doble capa eléctrica, que será un indicativo de la posible adsorción del surfactante no iónico en la superficie del electrodo de calcopirita.

Cabe destacar que un requisito importante en medidas de la capacitancia de la doble capa eléctrica en función del potencial es conseguir un estado estacionario, para esto se necesita trabajar en una región donde la capacitancia sea independiente de la frecuencia utilizada. De acuerdo con un análisis crítico reportado por Nicol (2017), para la oxidación de calcopirita, esta región se estima en un valor de frecuencia de 300 Hz.

1.6 Surfactantes y sus usos en lixiviación de minerales.

Un surfactante es una molécula de carácter dual que tiene un grupo polar y otro grupo no-polar. El grupo polar es de carácter hidrofílico, mientras que el grupo no polar es hidrofóbico y generalmente está compuesto de una cadena de hidrocarburos. Si la parte hidrófila del surfactante se ioniza, entonces el surfactante

será de carácter aniónico o catiónico. Si, por otro lado, no se ioniza, entonces el surfactante será no-iónico (Leja 1982).

Los surfactantes han sido objeto de estudio en electroquímica, ya que al ser moléculas anfifílicas pueden modificar las propiedades de la interfase electrodo/solución mejorando así la transferencia de electrones entre la superficie del electrodo y las especies electroactivas (Joo 1998). Por otra parte, los surfactantes tienen la propiedad de modificar la tensión interfacial que existe entre una fase líquida y una fase sólida (Tong y Dreisinger 2009).

Se ha reportado que la superficie de la calcopirita tiende a ser hidrofóbica en condiciones oxidantes. Por ejemplo, en los estudios de Ai-Chun y col. 2016 y Sandoval y col. 1990, se postula que el uso de surfactantes en procesos de lixiviación podría ayudar a disminuir la tensión interfacial entre el lixivante y el mineral, mejorando el contacto entre estos y por lo tanto esto produciría mejoras en la extracción de cobre. En el presente estudio se pretende demostrar que la modificación de la superficie del electrodo está en correlación con una mejora en la lixiviación de la calcopirita en medio ácido.

En una investigación reciente de Ai-Chun y col. (2016), donde se utilizó un surfactante aniónico, se postuló que las condiciones hidrofóbicas de un mineral de cobre provocan que no exista un contacto adecuado con el lixivante, lo que se traduce en una disminución en la extracción, por lo tanto, cuando se agregó el surfactante aniónico (figura 7), el grupo polar de este estaba cargado negativamente hacia el lixivante, lo cual propiciaba que el lixivante hiciera un mejor contacto con la superficie del mineral. También se propuso que el surfactante aniónico se adsorbe en las fisuras del mineral y promueve que el lixivante penetre, obteniéndose una mejora en la extracción.

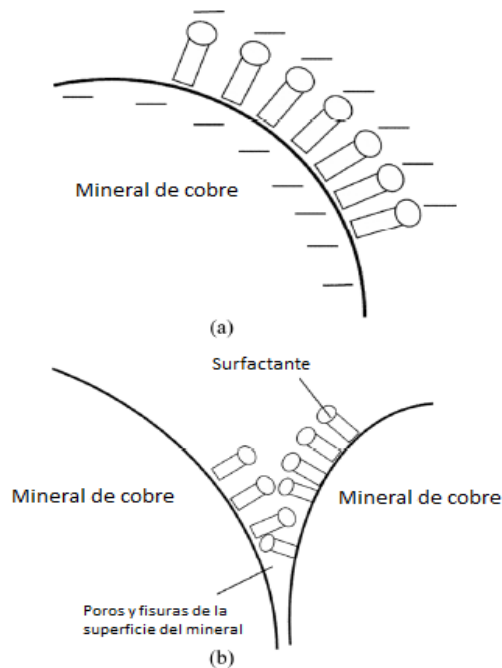


Figura 7.- Esquema de adsorción de un surfactante en un mineral (a) Sobre la superficie del mineral;(b) en las fisuras del mineral, modificado de (Ai-Chun y col. 2006).

En el estudio de Sandoval y col. (1990) se probaron 3 tipos de surfactantes (aniónicos: sulfonatos, catiónicos: aminas, no iónicos: polisorbatos). Estos autores encontraron que los surfactantes no-iónicos son los que producen mejores resultados para condiciones similares a las empleadas en lixiviación en terreros, cuyas temperaturas varían de 25°C a 50°C, aunque cabe mencionar que las extracciones obtenidas no iban más allá del 18% de cobre en un período de 10 días. Lo anterior, sin embargo, se puede considerar que está en línea con las condiciones de un proceso de lixiviación en terreros, en donde para obtener un 50% de extracción se necesitan alrededor de 6 meses.

Los autores concluyen además que la adición de surfactantes no-iónicos resulta en una mejora de la extracción, siempre y cuando se mantenga una concentración de Fe^{3+} en solución de alrededor de 2 g/L.

Los surfactantes catiónicos se han implementado en estudios de electro-lixiviación de calcopirita y otros sulfuros. En un estudio realizado por Franklin y col. (1990) al lixiviar en medio básico (NaOH) sulfuros, teluros y seleniuros de carácter insoluble, observaron que el cloruro de metil-dodecil-bencil-trimetil-amonio (conocido comercialmente como Hyamine 2389), provocó un aumento en el potencial de oxidación de la solución, dando como consecuencia que la respuesta en corriente observada en la electro-lixiviación aumentara. Mori y col. (2008) utilizaron bromuro de hexa-decil-trimetil-amonio en conjunto con iones clorato para la oxidación de calcopirita, logrando que disminuyera el efecto de encapsulamiento de partículas que produce el azufre elemental, mejorando así la extracción de cobre. Cabe resaltar que estos medios fueron distintos al medio convencional de sulfatos.

La literatura sobre lixiviación de minerales promovida por surfactantes es escasa, contrariamente se tiene un mayor registro de estudios del uso exitoso de surfactantes para inhibir reacciones de oxidación (Nowak 2010, Villamil y col. 1999). No obstante, Ren y col. (2014) han demostrado que el uso de surfactantes en medio ácido para tratar lodos residuales permitió disolver metales pesados y cobre, observando al igual que Sandoval y col. (1990); que los surfactantes no iónicos presentan los mejores resultados como promotores de la disolución de cobre.

Mahajan y col. (2007) y Solís y Lapidus (2013) han utilizado el etilenglicol, un surfactante no iónico que fue empleado con la perspectiva de ser un solvente orgánico, por lo que no se evaluó su efecto como modificador de la tensión interfacial entre el azufre elemental y la partícula de calcopirita, sino como un estabilizador del peróxido de hidrogeno, el cual fue empleado como agente oxidante. Asimismo, estos autores sugieren que el etilenglicol es causante de la estabilización de cobre extraído como ion cuproso (Cu^+) en la solución.

El uso de surfactantes en la lixiviación de calcopirita es poco común en la literatura; hasta donde se sabe, con excepción del trabajo de Solís y Lapidus (2013), no existe

ningún estudio que combine el estudio de surfactantes para promover la oxidación de la calcopirita en medio de sulfatos.

Por lo tanto, en el presente trabajo además de utilizar técnicas electroquímicas, se evaluará el proceso de adsorción del surfactante en la superficie de la calcopirita y su efecto en el proceso de transferencia de electrones.

1.6.1 Surfactantes como inhibidores de corrosión de metales y sulfuros de cobre.

Existen estudios donde los surfactantes aniónicos, tales como el dodecil sulfato sódico (SDS), se emplean como inhibidores de la corrosión de cobre y aceros, lo cual es el efecto opuesto que se busca en la presente investigación. En el estudio de Villamil y col. (1999), el SDS se utilizó en conjunto con ácido sulfúrico, y se comprobó mediante técnicas voltamperométricas y espectroscopía Raman, que el SDS se adsorbe en la superficie de un electrodo estacionario de cobre inhibiendo su corrosión.

En un estudio reciente, Nowak (2010), utilizó distintos surfactantes, la mayoría de ellos aniónicos, para inhibir la oxidación de sulfuros de cobre sintéticos mediante la adsorción de estos. El análisis fue realizado con la técnica de impedancia electroquímica, la cual permitió medir la capacitancia eléctrica de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga con modelos previamente establecidos.

Nowak menciona que, para los sulfuros de cobre, la alta capacitancia de la doble capa eléctrica permite la acumulación de carga en la superficie en la parte sólida de la interfase, por lo que la carga de la superficie puede ser controlada por polarización externa. Asimismo, Nowak concluye que la disminución o el aumento de la capacitancia pueden dar evidencia de la adsorción del surfactante en la superficie y si este promueve o inhibe la disolución. De los estudios anteriores se concluye que los surfactantes aniónicos no son adecuados para implementarse en un sistema de lixiviación de calcopirita, debido a que su adsorción provoca una capa pasiva en la superficie del mineral.

1.6.2 Aplicaciones de surfactantes en bio-lixiviación de minerales sulfurosos.

En la literatura se reportan aplicaciones de surfactantes para la bio-lixiviación de minerales sulfurosos, estos últimos presentan características de recubrimiento por película pasiva que se asemejan al fenómeno observado en diferentes estudios con calcopirita.

El uso de surfactantes no iónicos, como el polisorbato 20 (también conocido como Tween 20) y la orto-fenil-diamina, se han usado en pruebas cinéticas de bio-lixiviación de minerales sulfurosos de carrolita, CuCo_2S_4 (Wei Liu 2015) y marmatita (Zn, Fe)S, una variedad de la esfalerita con mayor contenido de hierro (Zhuoyue Lan y col. 2009). Para tiempos extendidos de lixiviación (20 días), la capacidad de las bacterias para oxidar el azufre elemental (que rodea a las partículas de estos minerales inhibiendo su extracción), en conjunto con la adición del surfactante, dio como resultado una mejora en la extracción de los metales de interés, cobalto y zinc, respectivamente.

Estos estudios se basan en resultados de pruebas cinéticas y consideran de fundamental importancia el uso de bacterias consumidoras de azufre elemental, capaces de oxidarlo a sulfatos, de esta manera el efecto de la película pasiva disminuye y se promueve la lixiviación del mineral (Peng y col. 2012). Sin embargo, no está claro si el surfactante por si solo promueve la extracción de los metales.

Con estos estudios, nuevamente se apoya a la teoría propuesta por Sandoval y col. (1990), de que los surfactantes no iónicos podrían ser una alternativa de solución a los problemas de pasivación.

En la tabla 2 se resumen algunos trabajos que se tomaron como referencia del desempeño del proceso de lixiviación de calcopirita en presencia de oxidantes como Fe(III) y H_2O_2 , así como aquellos en los que se han utilizado surfactantes. Solo se incluyen aquellos estudios en donde el lixiviante fue ácido sulfúrico y se destacan las extracciones de cobre obtenidas con etilenglicol y acetona, en ambos casos se utilizó peróxido de hidrogeno como agente oxidante.

Tabla 2.- Resumen de pruebas de lixiviación y extracciones de cobre obtenidas.

Artículo	T (°C)	%Sólidos	Agitación (rpm)	Tamaño de partícula (µm)	Composición del mineral	% Extracción de Cu	Tiempo (horas)	Composición del lixivante
Dutrizac 1989	95	0.2%	200	14-10	Mineral puro.	90	50	0.1 M Fe ₂ (SO ₄) ₃ - 0.3 M H ₂ SO ₄
Mahajan y col. 2007	65	0.13%	100	38-45	Mineral puro.	70	4	0.26M peróxido, 8mL/L etilenglicol, 0.5M H ₂ SO ₄
Solís y Lapidus 2013	50	1.5%	Si*	165	Mineral puro y concentrados.	65	5	60 mL de etilenglicol más 140 mL de H ₂ SO ₄ , 1.4M H ₂ O ₂ . *Agitación magnética hasta lograr la suspensión de las partículas.
Dakubo y col. 2012	23	0.15%	300	24	Concentrados de 0.7% a 33% en Cu.	65	72	50g/L S ₂ O ₈ ²⁻ , H ₂ SO ₄ con un pH=2
Solís y Lapidus 2014	40	1.5%	Si*	149-177	Mineral puro.	70	5	60 mL Propanol más 140mL de H ₂ SO ₄ con 3 M H ₂ O ₂ . *Agitación magnética hasta lograr la suspensión de las partículas.
Olubambi y Potgieter 2009	25	0.8%	160	NA	Concentrado con un 66% de calcopirita.	80	NA	100 mL H ₂ O ₂ 3M y 100mL H ₂ SO ₄ 1M
Sandoval y col. 1990	25	1%	Si*	74-149	Mineral con 88% de calcopirita.	18	96	Condiciones de lixiviación en montones, utilizando surfactantes no iónicos. *Los experimentos fueron realizados con agitación orbital.
Ai-Chun y col. 2016	45	16%	150	75	Mineral con 1% de cobre.	67	72	60g/L de H ₂ SO ₄ , 2.63g/L lauril sulfato sódico. Condiciones obtenidas mediante un modelo matemático.



Hipótesis

- La capa pasiva que rodea las partículas de calcopirita es densa y de muy baja conductividad, por lo que la adsorción de un surfactante no iónico modificará las interacciones entre la superficie del mineral y la capa pasiva, con lo cual se podría favorecer que la oxidación de calcopirita no esté limitada.

Objetivo General:

- Disminuir el efecto de la capa pasiva en la lixiviación ácida oxidativa de calcopirita en medio de sulfatos mediante el uso de surfactantes no iónicos.

Objetivos específicos:

- Caracterizar la interacción surfactante-calcopirita mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar el efecto de surfactantes no iónicos con diferente estructura molecular, en la oxidación de calcopirita.
- Evaluar la adsorción del surfactante no iónico que presente el mejor desempeño durante la lixiviación, mediante mediciones de capacitancia.
- Caracterizar las partículas de calcopirita antes y después de su lixiviación en presencia y en ausencia de surfactantes no iónicos mediante electrodos de pasta de carbón.

2. Sistema experimental y metodología de pruebas.

En la figura 8 se presenta un esquema de la metodología propuesta para este trabajo.

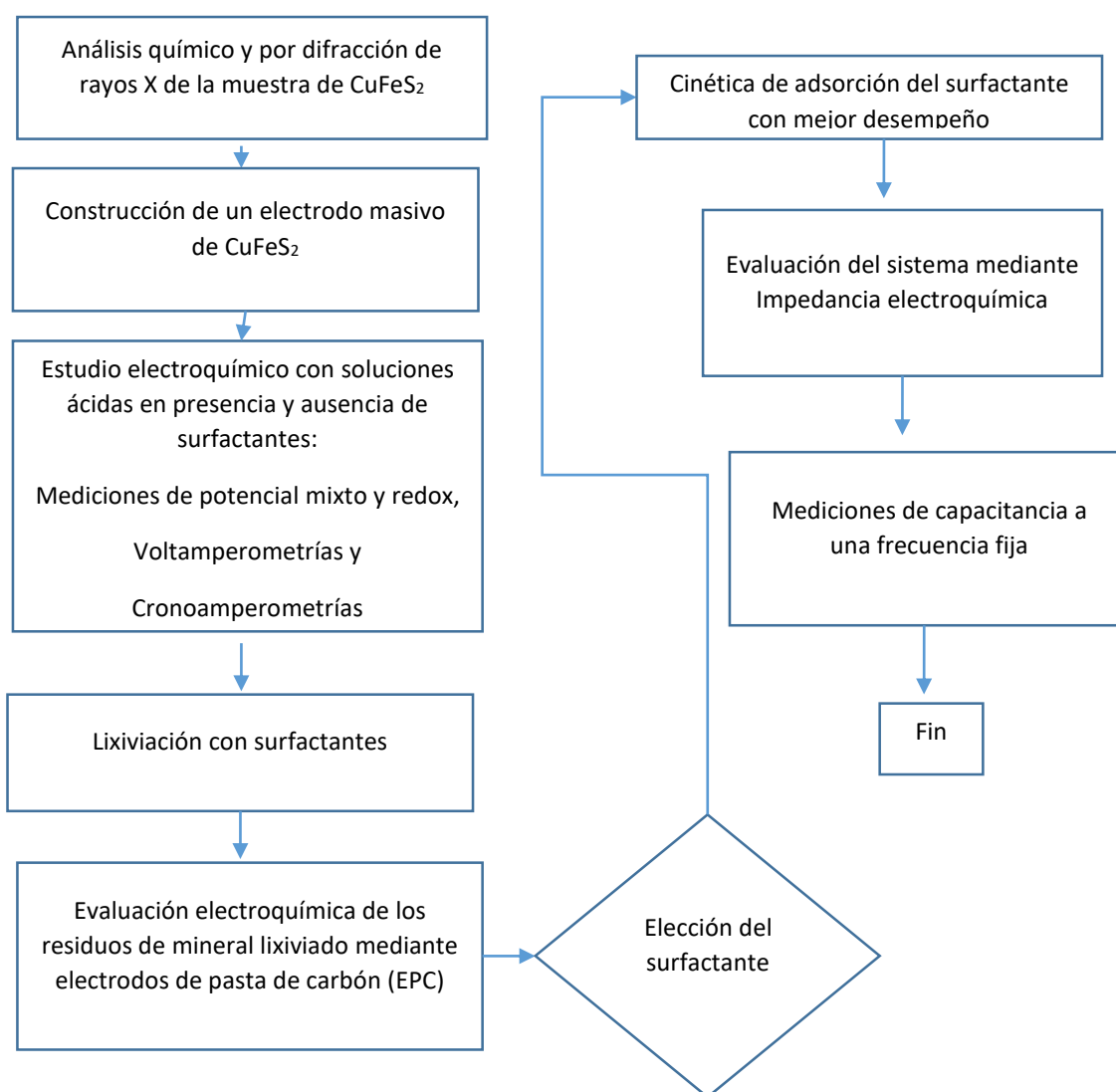


Figura 8.- Esquema metodológico propuesto.

2.1 Mineral de trabajo.

Se utilizaron muestras de mineral de calcopirita (CuFeS_2) proporcionadas por el instituto de geología de la UASLP. El mineral proviene de un yacimiento en Charcas, San Luis Potosí.

2.2 Preparación de electrodos de trabajo.

Para el estudio electroquímico se construyeron electrodos de calcopirita (CuFeS_2) masiva y electrodos de pasta de carbono. Los primeros se utilizaron principalmente para obtener medidas de potencial y caracterización voltamperométrica. Los segundos fueron hechos a partir de los residuos sólidos de la lixiviación y de una muestra antes de lixiviar, esto para evaluar los efectos de la disolución en las partículas de calcopirita en el medio estudiado; el tamaño seleccionado de estos sólidos fue entre 100 a 149 μm .

2.2.1 Electrodo de calcopirita masiva.

Este electrodo fue empleado en pruebas de caracterización electroquímica del proceso de oxidación de calcopirita, así como para la medición de parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos a partir de las diferentes técnicas electroquímicas consideradas (voltamperometría, cronoamperometría, impedancia).

El electrodo se preparó a partir de una muestra masiva de CuFeS_2 cortada con un disco de diamante, y mediante maquinado se obtuvo un cilindro con un diámetro aproximado de 1 cm^2 (figura 9a).

Para mejorar las características conductoras del electrodo de CuFeS_2 , se depositó una película de cobre sobre una de las caras (figura 9b); una vez realizado el

depósito se unió a un soporte de acero inoxidable (figura 9c) utilizando pegamento de plata Alfa Aesar®.

Por último, el mineral y el soporte se encapsularon en resina epóxica (figura 9d). La superficie de este electrodo se pulió con papel de carburo de silicio con tamaño de grano de 2000 y posteriormente con alúmina ($0.05 \mu\text{m}$) usando un paño. La preparación del electrodo finalizó con una limpieza ultrasónica colocando el electrodo en un vaso de precipitados conteniendo agua, en un baño de ultrasonido. Para renovar la superficie, esta se enjuagaba con agua destilada y se procedía a realizar nuevamente la preparación de la superficie de acuerdo con lo anteriormente descrito.

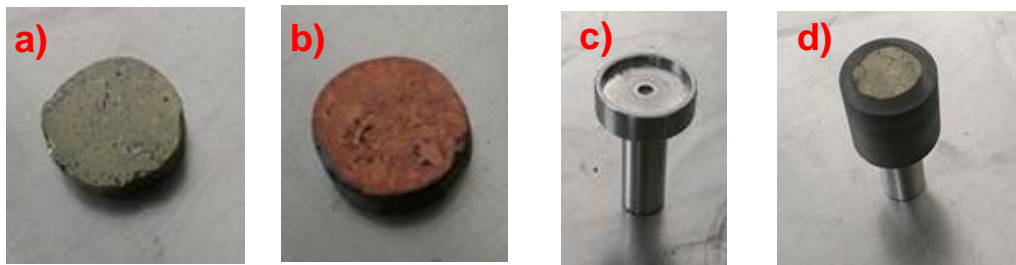


Figura 9.- Disco rotatorio de calcopirita. a) muestra mineral cortada en forma de disco, b) cara recubierta con cobre para mejorar la conducción, c) soporte de acero inoxidable para realizar la conexión eléctrica, d) disco de calcopirita montando en resina epóxica.

2.2.2 Electrodo de pasta de carbono.

Los electrodos de pasta de carbono (EPC- CuFeS_2) permitieron caracterizar el estado superficial de mineral particulado (tal y como se encontraría en un concentrado) antes y después de ser sometido a lixiviación.

Estos electrodos se prepararon a partir de una muestra de calcopirita, la cual se molió en un mortero de ágata hasta malla -100 a +140 (tamaños de partícula entre 100 a $149 \mu\text{m}$), y el mineral así molido, se mezcló con grafito (tamaño de partícula $<25 \mu\text{m}$) y aceite de silicón, ambos Sigma-Aldrich® (aproximadamente 2 mL de

aceite por gramo de grafito-mineral), hasta lograr una mezcla homogénea y con consistencia de pasta.

La pasta se introdujo en un recipiente cilíndrico de plástico (jeringa), y para realizar la conexión eléctrica se empleó un alambre de platino, el cual se introdujo en la pasta de carbono como se muestra en la figura 10.

Para renovar la superficie de estos electrodos, bastó con remover la pasta que había sido expuesta a reacción, y para ello se desplazó aproximadamente 1 mm de pasta con ayuda del alambre de platino y el embolo de la jeringa. Una vez que la pasta fue desplazada se realizó un desbaste sobre papel lija con un tamaño de grano de 2000.



Figura 10.- Electrodo de pasta de carbono, se muestran el embolo y la conexión de alambre de platino.

2.3 Preparación de soluciones.

Todas las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos de grado analítico y agua desionizada (18 M Ω).

Para las pruebas de lixiviación se evaluó el efecto de distintos tipos de surfactantes no iónicos, para ello se utilizaron polisorbatos de distinto tamaño molecular como lo sugiere Sandoval y col. (1990), con concentraciones de 100 y 500 ppm respectivamente, y con fines comparativos también se utilizó etilenglicol (Ruiz y

Lapidus 2017) con concentraciones 0.15 y 3.5 M. Cada uno de ellos en solución de 0.1 M H₂SO₄

Surfactantes No-iónicos:

- Polisorbatos de diferente tamaño de la cadena de hidrocarburo, marca Hycel (Tween 80, C₆₄H₁₂₄O₂₆; Tween 20, C₅₈H₁₁₄O₂₆).
- Etilenglicol (C₂H₆O₂), grado analítico, marca Jalmek.

2.4 Sistema experimental electroquímico.

Para el estudio electroquímico se consideró un sistema que incluía una celda de vidrio tipo Pyrex, acondicionada para tres electrodos, en donde el electrodo masivo de calcopirita y posteriormente el electrodo de pasta de carbono de calcopirita, fueron los electrodos de trabajo. Una barra de grafito fue usada como contraelectrodo y un electrodo de sulfato mercurioso saturado como electrodo de referencia. La celda contaba con chaqueta de vidrio, ideal para el control de temperatura (figura 11), en conjunto con un baño recirculador de agua Thermo Haake® modelo DC 10. Con excepción de las pruebas de impedancia, todas las pruebas electroquímicas se ejecutaron mediante un potenciostato PAR® Ametek modelo VersaStat, y las medidas se registraron mediante el software VersaStat 3F.

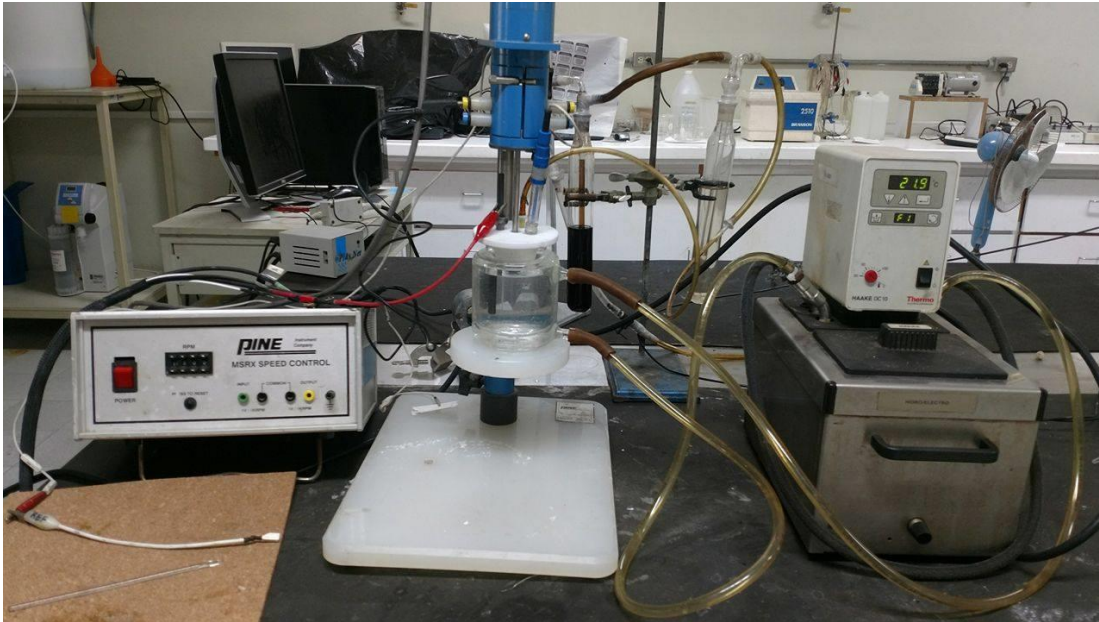


Figura 11.- Sistema electroquímico empleado (izquierda) con control de temperatura (derecha).

2.5 Pruebas electroquímicas.

2.5.1 Medidas de potencial a circuito abierto (OCP).

Para establecer condiciones no oxidativas y oxidativas (potencial mixto), se realizaron medidas de potencial a circuito abierto (OCP), bajo diferentes condiciones experimentales, de acuerdo con la Tabla 3. Estas mediciones se realizaron por un tiempo de 30 minutos, el cual es lo suficientemente amplio para observar un valor estable de potencial; esto a temperaturas de 28 y 50°C. No se realizaron pruebas a una temperatura mayor a 50°C debido a que el peróxido de hidrogeno es inestable (Adebayo y col. 2003)

Tabla 3.- Condiciones experimentales para medidas de OCP.

Medio	Oxidante	Surfactante
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	-----	-----
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	0.1M Fe(III)	-----
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	0.1M Fe(III)	100, 500 ppm Tween 80
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	0.1M Fe(III)	100, 500 ppm Tween 20
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	0.1M Fe(III)	0.15 M, 3.5 M Etilenglicol
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	1M H ₂ O ₂	-----
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	1M H ₂ O ₂	100, 500 ppm Tween 80
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	1M H ₂ O ₂	100, 500 ppm Tween 20
0.1 M H ₂ SO ₄ (28, 50°C)	1M H ₂ O ₂	0.15 M, 3.5 M Etilenglicol

Para estas medidas se emplearon el electrodo masivo de calcopirita (potencial mixto), así como un electrodo de platino (potencial redox). La diferencia de potencial fue medida tomando como referencia un electrodo de sulfato mercurioso saturado (con un potencial de 0.64 vs SHE). Todos los potenciales reportados en este trabajo están referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

2.5.2 Voltamperometría cíclica:

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica usando soluciones de ácido sulfúrico. En estas pruebas se evaluó el efecto de la concentración del surfactante en el proceso de oxidación de la calcopirita.

Todos los voltamperogramas fueron iniciados a partir del potencial de circuito abierto (OCP), hacia valores más positivos que el OCP y hasta un límite de potencial de 840 mV. A menos que se indique lo contrario, en todos los experimentos el electrodo de trabajo correspondiente tuvo un tiempo de inmersión de 3 minutos antes de iniciar el barrido de potencial.

El estudio voltamperométrico incluyó una evaluación de las siguientes variables:

- El potencial asociado a las reacciones redox que ocurren en la calcopirita en presencia y ausencia de surfactante.
- El efecto de la temperatura sobre los potenciales en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación de calcopirita.
- El efecto de la concentración de los surfactantes evaluados.
- La determinación de la zona de óxido-reducción de los surfactantes evaluados.

2.5.3 Cronoamperometría.

Esta técnica consiste en la aplicación de un pulso de potencial al sistema (suficiente como para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo (Kissinger y Heineman 1996).

Mediante los datos de corriente muestreada a tiempo de 1, 30 y 180 segundos, obtenidos con esta técnica, se construyeron diagramas I vs. E (corriente vs. potencial), para observar el comportamiento de la densidad de corriente en función del tiempo de muestreo, en la oxidación de calcopirita con y sin surfactantes no iónicos.

2.5.4 Mediciones de capacitancia diferencial de la doble capa.

Para medir la adsorción del surfactante en los electrodos de calcopirita, se realizaron mediciones de capacitancia de la doble capa, ya que permiten obtener información útil para analizar los procesos adsorción-desorción de especies y formación de películas sobre la superficie de electrodos sólidos (Moreno y col. 2013). Para ello se utilizó el potenciostato PAR Ametek® modelo VersaStat 3F, con el cual se aplicó una frecuencia de trabajo de 300 Hz, frecuencia donde se alcanza

un estado estacionario del sistema y los efectos capacitivos del sistema pueden ser observados (Nicol 2017).

Se utilizó el sistema electroquímico descrito en la sección .4. Como electrodo de trabajo se utilizó el electrodo masivo de calcopirita. En todas las pruebas se renovó la superficie antes de cada experimento, y en todos los casos las medidas se realizaron después de un tiempo de inmersión de 3 minutos.

2.6 Pruebas de lixiviación.

Con el objetivo de evaluar la oxidación de mineral en presencia y ausencia de surfactante, se realizaron pruebas de lixiviación en 0.1 M de H_2SO_4 con mineral de calcopirita (98% de pureza), en un reactor de vidrio Pyrex® de 250 mL, con un volumen de solución de 200 mL, para un porcentaje de sólidos de 1% (masa/volumen). En estas pruebas se modificó la concentración del surfactante, y se mantuvo una agitación constante de 200 rpm. Asimismo, estas pruebas se realizaron a temperaturas de 28 y 50°C. Para estas pruebas, se utilizó sulfato férrico (Fermont) y peróxido de hidrógeno (Analytyka®), pero como se mostrará en la sección 3.4, solo el peróxido de hidrógeno fue adecuado para evaluar la zona de potencial de interés.

Los residuos sólidos de lixiviación fueron recuperados por filtración, lavados con agua desionizada y secados a una temperatura de 40 °C, para su posterior análisis electroquímico usando electrodos de pasta de carbono.

2.6.1 Microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Con el fin de caracterizar la superficie de calcopirita antes y después de la lixiviación, se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL® modelo JSM-6610 LV, y un equipo de difracción de rayos X Bruker® modelo D8 advance da Vinci.

Para el análisis en MEB, la fue montada en resina epóxica para generar probetas, las cuales fueron posteriormente pulidas y recubiertas con una capa de oro, para brindar características conductoras a la muestra. La probeta fue fijada en un portamuestras, y posteriormente introducida en el compartimiento donde se bombardeó con un haz de electrones. La superficie fue observada mediante el empleo de electrones retrodispersados, para revelar detalles superficiales. Con el detector de electrones mediante un análisis de EDS acoplado al microscopio se realizó un análisis cuantitativo de las muestras.

Para el análisis en DRX se realizó una selección de tamaño de muestra menor a 150 μm . posteriormente la muestra de calcopirita se colocó en una porta muestra, teniendo en cuenta la orientación aleatoria de los cristales y se procedió a realizar el análisis en el software Diffrac-Eva V4.3.

3. Estudio electroquímico de la oxidación de calcopirita en presencia de surfactantes no iónicos.

3.1 Caracterización mineralógica del electrodo masivo de CuFeS_2 .

De acuerdo con un análisis de difracción de rayos X (DRX) y aplicando el método semi-cuantitativo de Rietveld, se encontró que la muestra mineral en su fase cristalina es 100% calcopirita (figura 12). Dado que esta técnica tiene un límite de detección limitado a especies que se encuentran por encima del 5% de contenido en la muestra, se complementó este resultado con un análisis químico, encontrándose que la muestra contenía 98% calcopirita, 1.6% bismutinita, 0.2% esfalerita y el 0.2% restante eran silicatos insolubles como cuarzo.

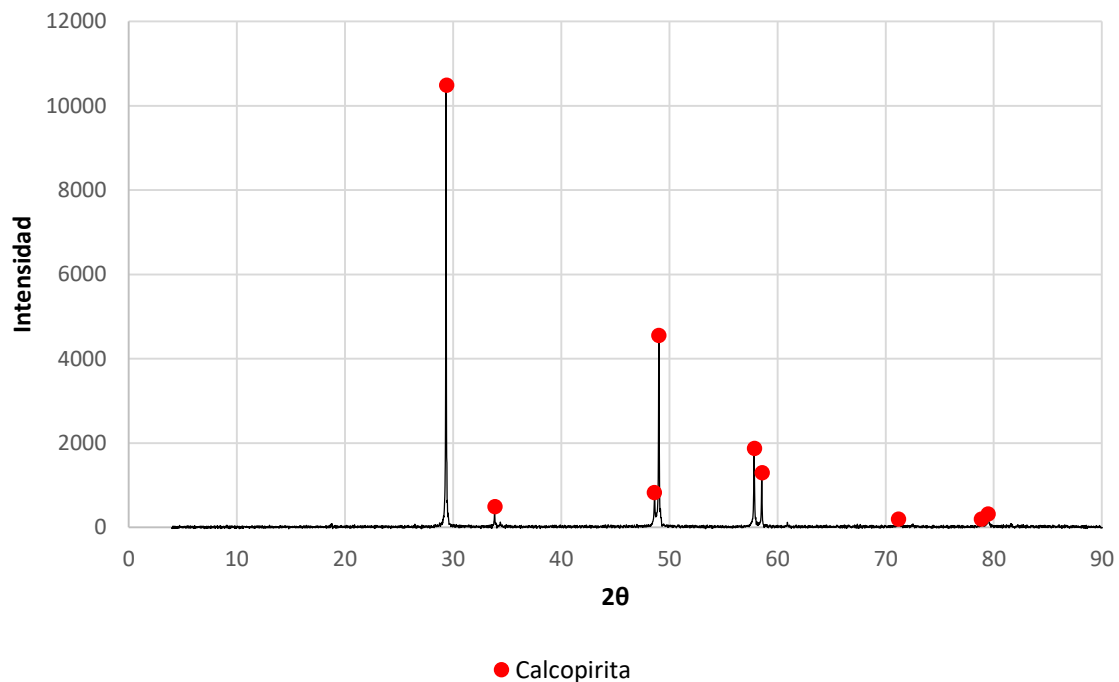


Figura 12.- Patrón de DRX obtenido con muestra de calcopirita.

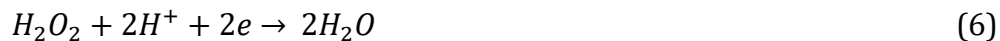
3.2 Mediciones de potencial en soluciones con H₂SO₄ y H₂O₂.

Con el propósito de determinar la zona de potencial relevante en la cual el peróxido de hidrógeno oxida a la calcopirita, se llevaron a cabo mediciones de potencial redox (con electrodo de platino) y potencial mixto (con electrodo masivo de calcopirita), en las cuales se evaluó el efecto de las concentraciones de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y temperatura.

3.2.1 Efecto de la concentración de ácido sulfúrico.

Se realizaron mediciones de potencial en soluciones 1M de H₂O₂ a concentraciones de 0.1 M y 0.7 M de H₂SO₄, los resultados se muestran en la figura 13. Tal y como se ha reportado en la literatura (Nicol y col., 2002), hay diferencia en las mediciones realizadas con un electrodo de platino y un electrodo mineral (CuFeS₂ en este estudio), lo cual está en relación con que el primero establece una medida del potencial redox (Eh), mientras que el segundo establece lo que se conoce como un potencial mixto (Em).

Así entonces, se observó que salvo por una diferencia mínima en los primeros minutos de la medición, el cambio en la concentración de H₂SO₄ no provoca un aumento significativo en el potencial mixto, siendo la respuesta de potencial del electrodo de CuFeS₂ muy similar para ambas concentraciones de ácido, mientras que en el caso del platino se observó un ligero aumento de 10 mV. Lo primero está en correlación a que el Em depende más de la concentración del agente oxidante, mientras que el segundo caso, muestra que el Eh, si es función de la concentración de iones hidrógeno, lo cual está en acuerdo con el equilibrio involucrado (Ec. 6).



Con base en estos resultados se fijó una concentración de 0.1M de H₂SO₄ para las pruebas subsecuentes.

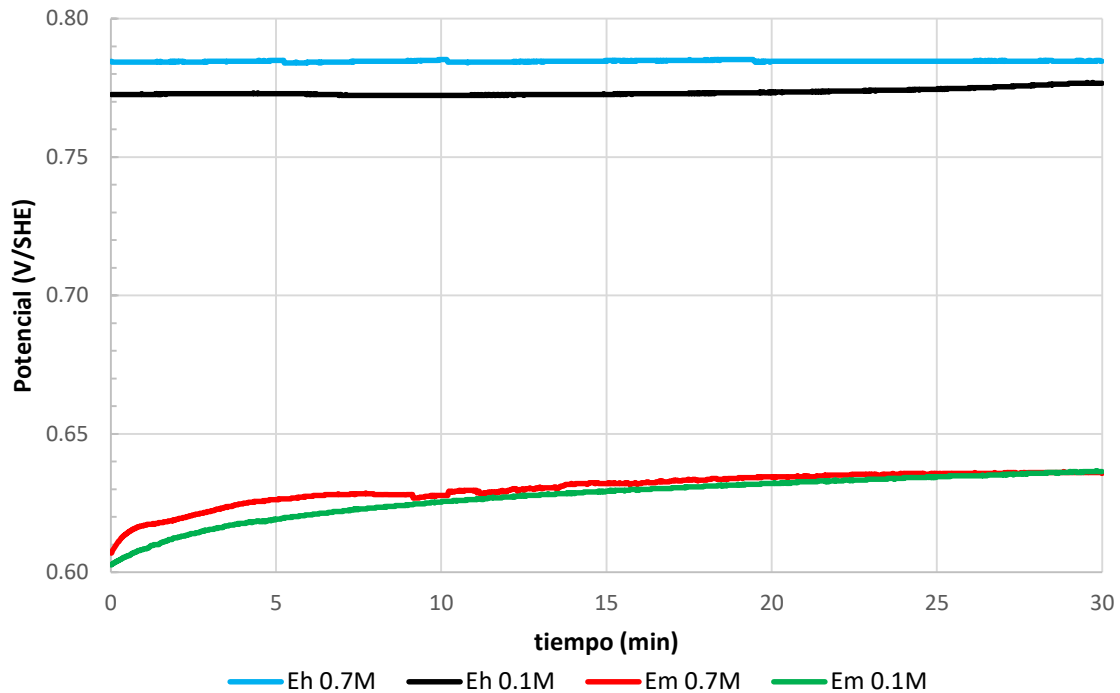


Figura 13.- Mediciones de potencial mixto (E_m) y redox (E_h) realizadas a 28 °C, para diferentes concentraciones de H_2SO_4 en solución 1 M de H_2O_2 .

3.2.2 Efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno.

Para evaluar el efecto de la concentración del H_2O_2 , se realizaron medidas de potencial usando concentraciones 1 y 2 M de este agente oxidante en solución 0.1M de H_2SO_4 . Tal y como se esperaba, un aumento en la concentración del agente oxidante genera un aumento en el potencial mixto (E_m) del electrodo de $CuFeS_2$ (figura 14). En el caso del platino también se observa un incremento en el valor de E_h al incrementar la concentración de H_2O_2 . La diferencia en los valores de potencial registrados por los electrodos de platino y mineral masivo en estas soluciones, corroboran lo reportado por otros autores (Lázaro y Nicol, 2002) en relación a que el E_m , establece la máxima condición oxidante sobre la superficie mineral, y no el potencial redox de la solución (E_h).

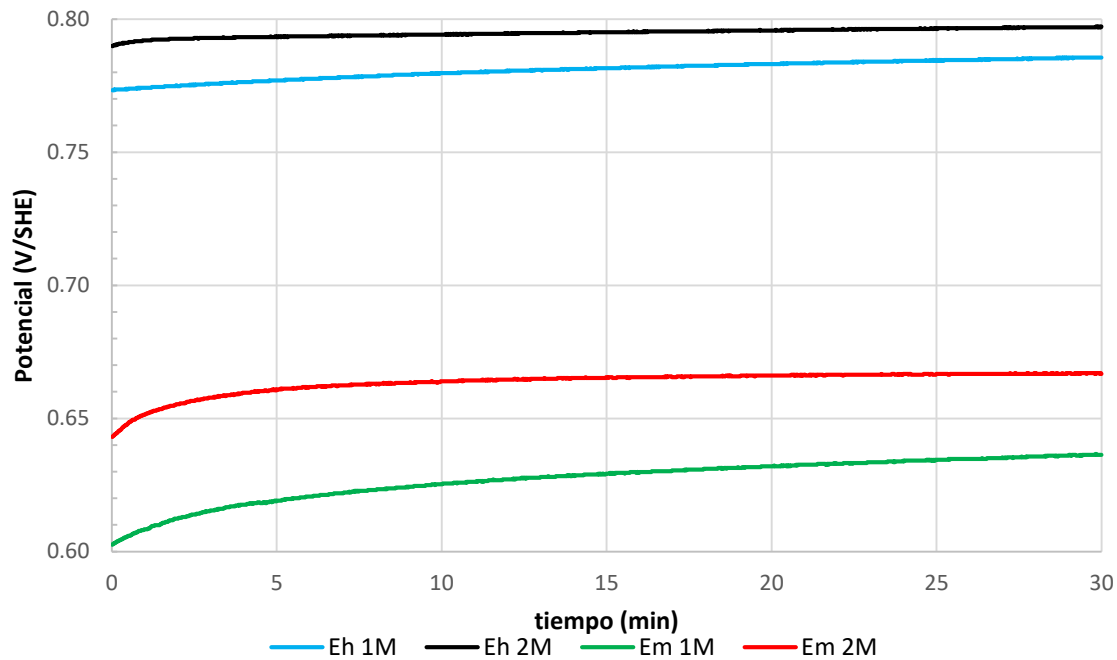


Figura 14.- Mediciones de potencial mixto (Em) y redox (Eh) realizadas a 28°C, para diferentes concentraciones de H₂O₂ en solución 0.1M H₂SO₄

El incremento en Eh, está en relación con la ecuación de Nernst (Ec. 7) y el equilibrio descrito por la Ec. 5

$$E_h = E_h^0 - \frac{RT}{2F} \log \frac{1}{[H^+]^2} \quad (7)$$

En donde:

R es la constante de los gases ideales 8.314 J mol⁻¹ K⁻¹

T es la temperatura empleada en Kelvin

F es la constante de Faraday 96,485 C mol⁻¹

Y además se considera que el coeficiente de actividad es igual a 1

De los resultados anteriores se puede concluir que la zona relevante donde ocurre la oxidación de calcopirita en un medio con agente oxidante de peróxido de

hidrogeno para una concentración en el intervalo de 1 a 2 M, se encuentra entre 630mV – 670mV, lo que se ha reportado en estudios electroquímicos previos (Lazaro 2002) se encuentra en la denominada zona de pasivación.

3.3 Mediciones de potencial con surfactantes en solución de peróxido de hidrógeno en medio ácido.

Una vez determinado el intervalo de potencial donde ocurre la oxidación del mineral en solución ácida con peróxido de hidrogeno 1M, se observó el efecto en los potenciales Eh y Em por adición a la solución de distintas concentraciones de etilenglicol (EG), tween 20 (T20) y tween 80 (T80).

Para los polisorbatos, tween 20 y tween 80, se utilizaron concentraciones de 100 ppm a 500 ppm respectivamente, esto en base a los valores que comprenden los límites de concentración en los que trabajaron Sandoval y col. (1990).

Para el caso del etilenglicol, se utilizaron concentraciones de 0.15 M como en el estudio de Mahajan y col. (2007) y 3.5 M como lo sugieren Ruiz y Lapidus (2017).

La tabla 4 resume las soluciones empleadas y la identificación asignada a lo largo de este trabajo.

Tabla 4.- Soluciones con y sin surfactante preparadas a partir de una concentración de ácido sulfúrico 0.1 M a temperatura de 28°C

Solución	Identificación
Sin surfactante	SS
Tween 80 a 100 ppm	T80-100
Tween 80 a 500 ppm	T80-500
Tween 20 a 100 ppm	T20-100
Tween 20 a 500 ppm	T20-500
Etilenglicol 0.15 M	EG-0.15
Etilenglicol 3.5 M	EG-3.5

Las mediciones de potencial mixto se registraron durante 30 minutos y se muestran en la figura 15.

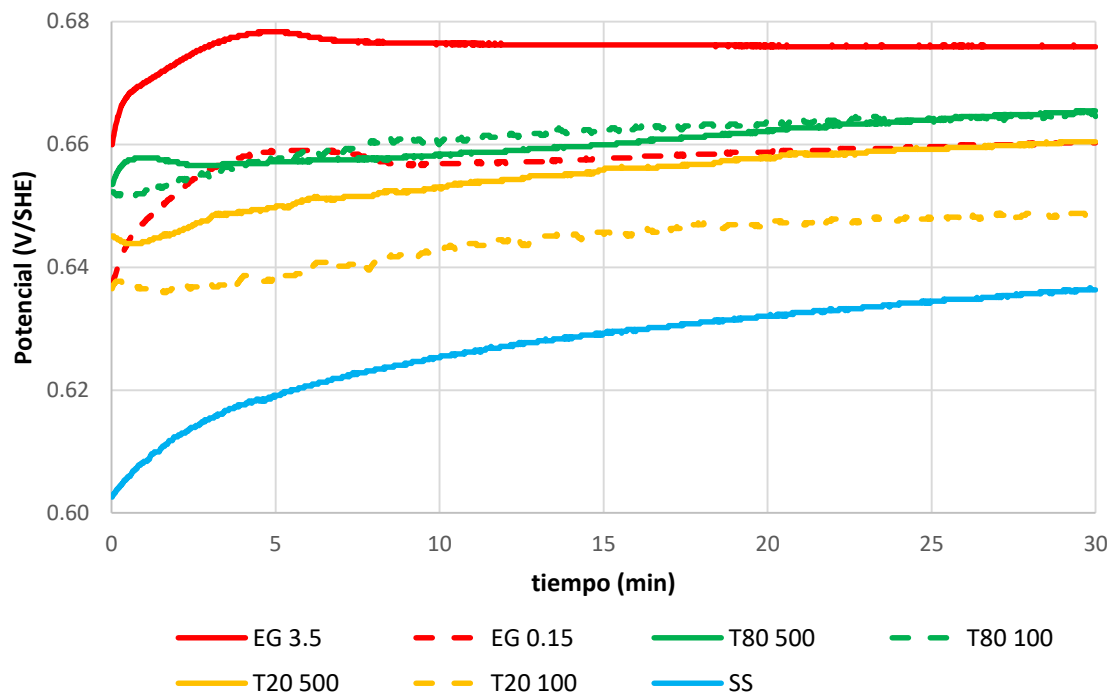


Figura 15.- Efecto de la concentración de surfactante en el Em registrado en soluciones 0.1 M H_2SO_4 + 1 M H_2O_2 a una temperatura de 28 °C.

Como se observa en la figura 15 para todos los casos evaluados, la adición de surfactante genera un aumento en el valor del Em con respecto al valor medido en la solución SS. Es importante notar que el mayor incremento se produce con la solución EG-3.5. Lo anterior, sugiere que el surfactante, además de modificar la interfase solución-CuFeS₂, actúa como un agente oxidante. La naturaleza oxidante de los surfactantes tipo polisorbato es un fenómeno que ha sido reportado por Maggio (2012), quien propone que cuando los surfactantes se descomponen se pueden generar peróxidos, Y esto indicaría la diferencia entre el T80 y T20, ya que el primero corresponde a una molécula más grande que por lo tanto generaría una

mayor oxidación. En el caso del etilenglicol, se asume que es debido a la mayor concentración en relación con los polisorbatos.

En la tabla 5 se muestran los valores de Em y Eh registrados a un tiempo de 30 minutos para los sistemas con y sin surfactantes, en donde se observa que, a diferencia del efecto observado en el Em, en el caso del Eh se observa una disminución en el valor medido.

Asimismo, es interesante observar que el valor de Em obtenido con EG-3.5 (676 mV) es ligeramente mayor que el registrado en ausencia de surfactante para una concentración 2 M de H₂O₂ (667 mV), cuyo valor es de hecho más cercano al T80-500 (665 mV). La importancia de esto radica en un consumo menor de agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, ya que se pueden lograr condiciones más oxidantes cuando hay surfactantes en solución. En este sentido el surfactante que proporciona mejores condiciones oxidantes es el EG-3.5, sin embargo, se debe hacer énfasis que la cantidad empleada es mucho mayor que la que se utiliza con el sistema T80-500.

Tabla 5.- Análisis comparativo de los valores de potencial mixto y redox obtenidos después de 30 minutos en solución 0.1 M H₂SO₄- 1 M H₂O₂ a 28 °C.

Solución	Em, mV	Eh, mV
EG 3.5	676	740
EG 0.15	660	733
T80-500	665	730
T80-100	665	728
T20-500	660	745
T20-100	650	745
SS, 2M H ₂ O ₂	667	796
SS, 1M H ₂ O ₂	636	785

A partir de las mediciones de potencial mixto se estableció que la máxima condición oxidante en la superficie de CuFeS_2 , para los sistemas peróxido-surfactante se encuentra entre 650-676 mV.

3.3.1 Efecto de la temperatura.

Debido a que condiciones más oxidantes se favorece una mayor oxidación de CuFeS_2 , se decidió trabajar con las concentraciones de surfactantes que produjeron valores más positivos de E_m (tabla 5), es decir 500 ppm en el caso de los polisorbatos y 3.5 M para el etilenglicol, la tabla 6 muestra el efecto de aumentar la temperatura en los potenciales E_m y E_h para los sistemas empleados.

Tabla 6.- Efecto de la temperatura en el potencial mixto (E_m) y potencial redox (E_h) en solución 0.1 M H_2SO_4 - 1 M H_2O_2

Solución	Em (mV)		Eh (mV)	
	28°C	50°C	28°C	50°C
EG-3.5	676	658	740	782
T80-500	665	653	730	785
T20-500	660	655	745	785
SS	636	620	785	770

Al aumentar la temperatura se esperaba obtener condiciones que favorecieran el proceso de oxidación, es decir observar un incremento en los valores tanto del E_m como del E_h para las soluciones empleadas, sin embargo, esto no ocurrió para los valores de E_m .

Los valores de E_m disminuyen al aumentar la temperatura para todas las soluciones empleadas, resaltando que este efecto es más pronunciado en la solución SS. Lo anterior, pudiera estar relacionado con un efecto de descomposición del surfactante, y/o peróxido con el incremento de la temperatura. En el caso de peróxido hay reportes sobre este efecto de descomposición a partir de temperaturas de 50 °C (Adebayo y col. 2003, Ruiz y Lapidus 2017).

Por otro lado, los valores de E_h para las soluciones con surfactante tienden a aumentar, caso contrario de la solución SS en donde el E_h disminuyó. Esta disminución en el valor de E_h confirma en parte la descomposición del H_2O_2 debido al incremento de temperatura, ya que el valor de E_h depende de la cantidad de agente oxidante presente en la solución

3.4 Mediciones de potencial en soluciones de sulfato férrico en medio ácido.

Con el fin de comparar el efecto del agente oxidante sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), se llevaron a cabo mediciones de potencial redox y mixto, bajo las condiciones de las soluciones descritas en la tabla 6. En la figura 16, se muestran los resultados obtenidos a 28 °C, en donde resalta que los valores de E_h son hasta 100 mV más positivos que los obtenidos con 1M H_2O_2 (tabla 6).

Por otro lado, al igual que con el sistema peróxido-surfactante (tabla 6), el sistema Fe(III)-surfactante produce valores de E_m más positivos que los obtenidos en ausencia de surfactante, sin embargo, estos son menores que los que se obtuvieron con el sistema peróxido-surfactante, haciendo que este último sea más ventajoso.

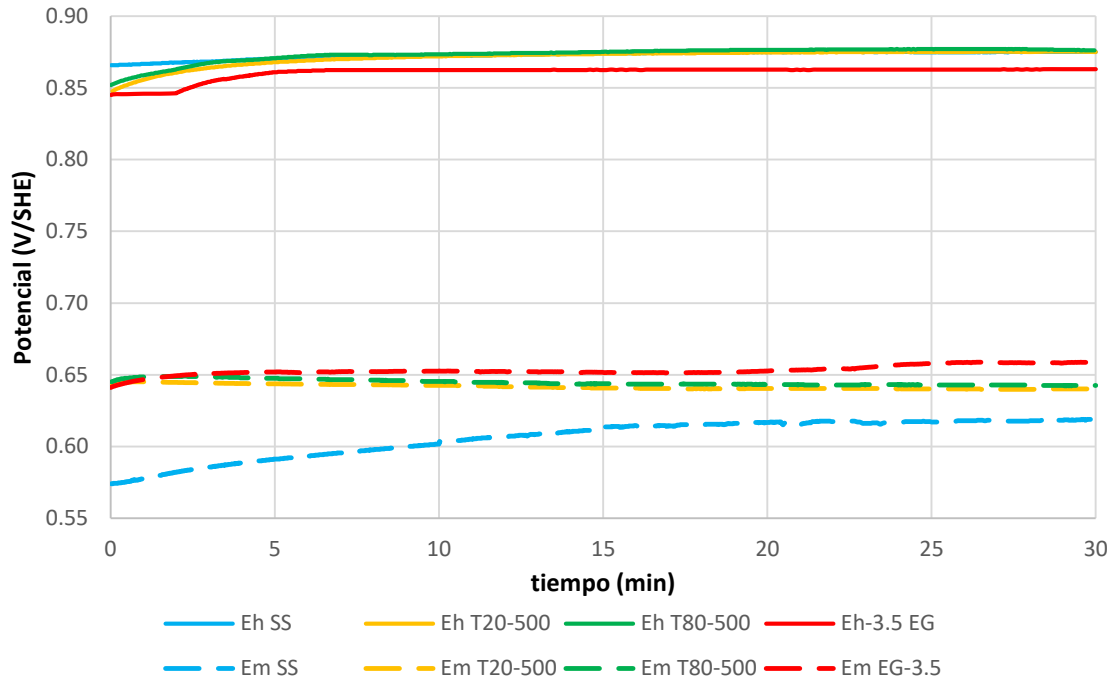


Figura 16.- Análisis comparativo de potencial mixto (Em) y redox (Eh) en solución 0.1 M de H_2SO_4 , con agente oxidante 0.1M de $Fe_2(SO_4)_3$, medidas realizadas a temperatura de 28°C.

3.4.1 Efecto de la temperatura.

Cuando se incrementó la temperatura de la solución de 28°C a 50°C, se observaron ligeros cambios en el Eh. Por otra parte, aumentar la temperatura provocó que el Em disminuyera con el tiempo particularmente para el sistema T80-500 (figura 17).

El comportamiento en el Em pudiera atribuirse a dos posibles factores, el primero de ellos en relación con la formación de Fe(II), no solo por reducción del agente oxidante, sino además por oxidación de $CuFeS_2$. Una segunda posibilidad es la posible descomposición del surfactante con el incremento en temperatura, tal y como se ha sugerido en el trabajo de Sandoval y col. (1990). Una comparación de los valores de Em obtenidos a 28 °C y 50 °C, se resumen en la Tabla 7.

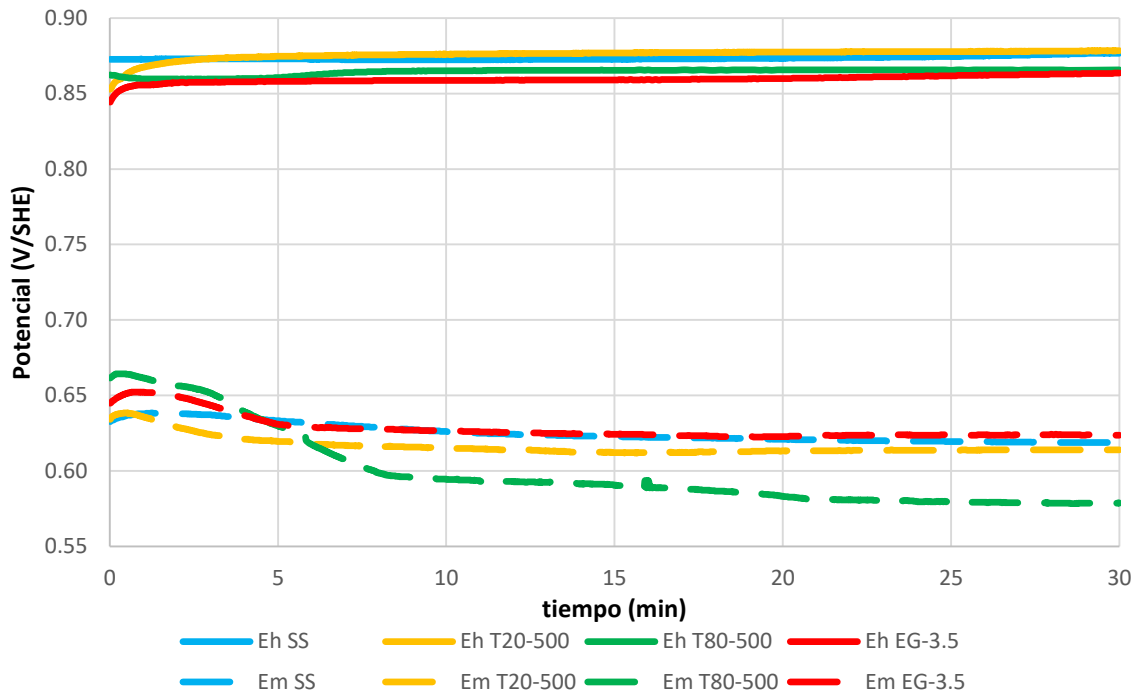


Figura 17.- Análisis comparativo de potencial mixto (E_m) y redox (E_h) en solución 0.1 M de H_2SO_4 , con agente oxidante 0.1M $Fe_2(SO_4)_3$, medidas realizadas a temperatura de 50°C.

Tabla 7.- Efecto de la temperatura en el potencial mixto (E_m) en solución 0.1 M H_2SO_4 -0.1M $Fe_2(SO_4)_3$

Solución	Potencial mixto, E_m (mV)	
	28°C	50°C
EG-3.5	659	624
T80-500	642	580
T20-500	642	614
SS	619	619

3.5 Estudio voltamperométrico con electrodo masivo de CuFeS_2 en solución de ácido sulfúrico.

Se realizó un estudio de voltamperometría lineal con el electrodo masivo de CuFeS_2 , para el sistema SS en donde se evaluó el efecto de la velocidad de barrido; una vez determinada la velocidad de barrido a emplear, se estudió el efecto del aumento de la temperatura. Posteriormente se emplearon los sistemas con EG, T80 y T20 donde también se evaluó el efecto de temperatura y concentración respectiva de surfactante.

3.5.1 Efecto de la velocidad de barrido.

Se evaluaron distintas velocidades de barrido en el intervalo de 1 a 20 mV/s en solución 0.1 M H_2SO_4 , esto debido a que la pasivación es un proceso lento y por lo tanto se ve afectado por la velocidad de barrido (Lázaro 2002, Gharamedhazi 2010).

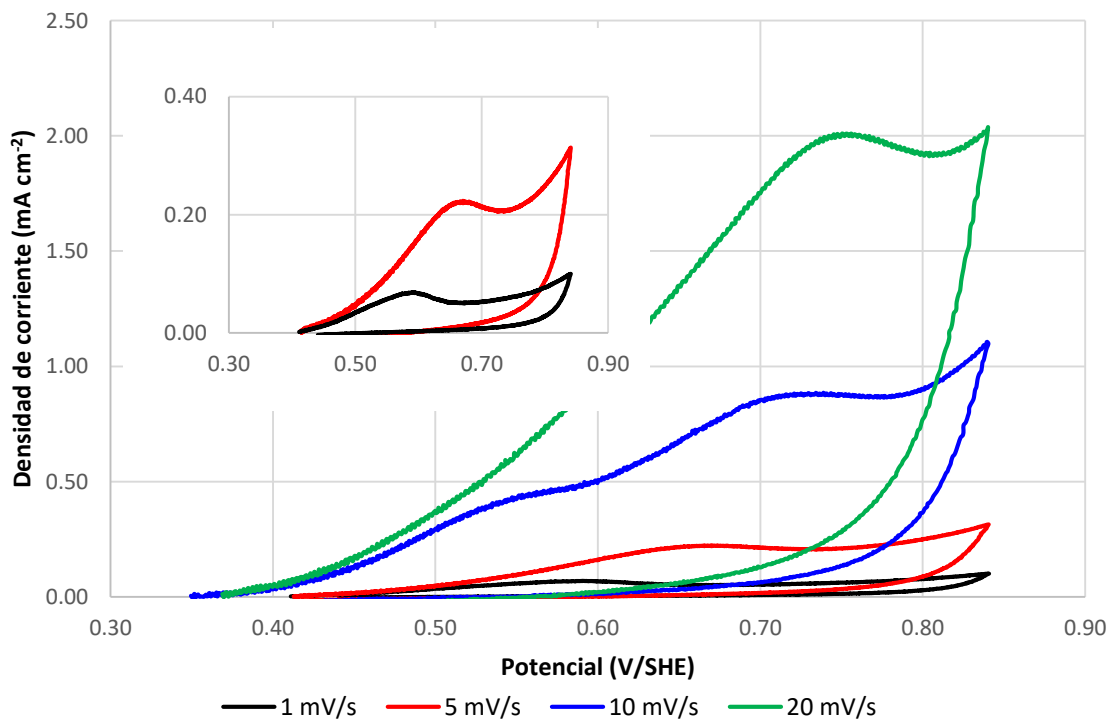


Figura 18.- Voltamperogramas de electrodo masivo de CuFeS_2 obtenidos a distintas velocidades de barrido, iniciados a partir del OCP en dirección anódica. El inserto es una ampliación de los gráficos obtenidos a menor velocidad. En solución 0.1M de H_2SO_4 a 28°C.

Los voltamperogramas de CuFeS_2 (figura 18) muestran la zona de potencial relevante para este estudio, así como la zona de pasivación también conocida como “pre-onda” anódica. A mayor velocidad de barrido pareciera haber un desplazamiento anódico, sin embargo, esto pudiera estar en correlación a que la pasivación es un proceso lento y al barrer a mayor velocidad pudiera no registrarse adecuadamente la respuesta de dicho proceso.

A velocidades de barrido de 1 y 5 mV/s, los efectos de la pasivación se pueden apreciar mejor, por lo que se decidió obtener todos los voltamperogramas siguientes a una velocidad de barrido de 5 mV/s, ya que presenta la mayor densidad de corriente de estos dos valores.

3.5.2 Efecto de la temperatura.

Para investigar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita en medio ácido, se realizaron pruebas de voltamperometría lineal a diferentes temperaturas (figura 19), observándose que conforme se incrementa la temperatura la zona de pasivación (de 650 mV a 740 mV a 28°C) se ve disminuida y la “pre-onda” anódica (que tiene su pico en 650 mV a 28°C) tiende a desaparecer.

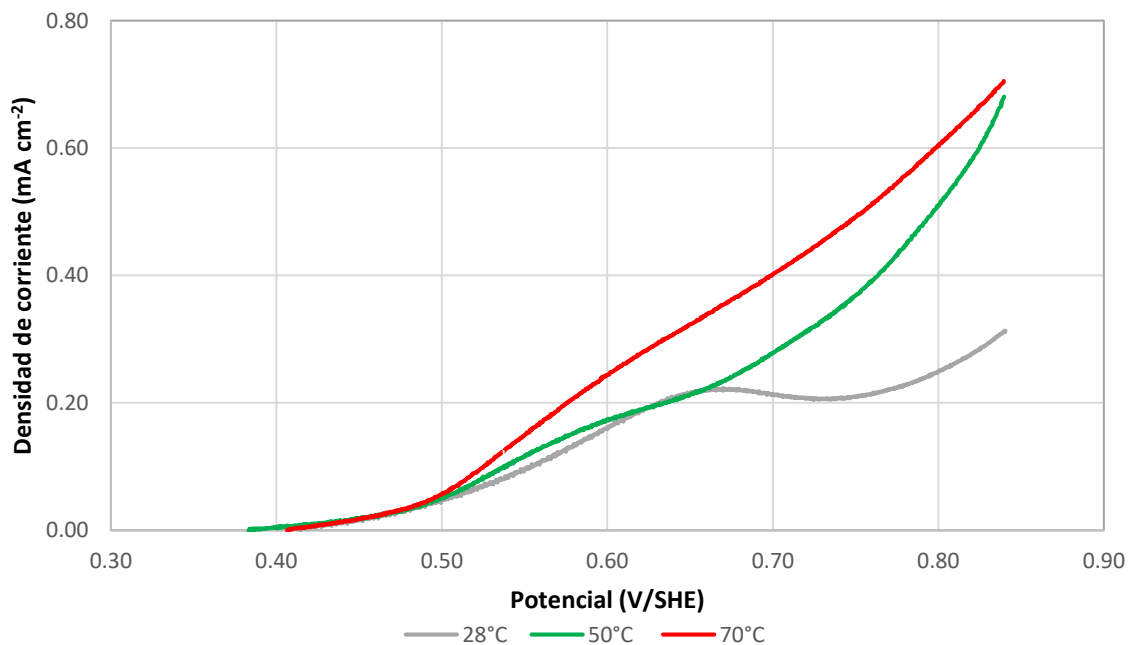


Figura 19.- Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de la calcopirita.

La desaparición de la pre-onda anódica indica que la cinética del proceso de oxidación se favorece con el aumento de la temperatura. Esto está en relación con la obtención de mayores densidades de corriente en el voltamperograma. Lo anterior, se correlaciona proporcionalmente para un proceso hidrometalúrgico con una mayor extracción de cobre y hierro de la CuFeS_2 .

3.6 Efecto de surfactantes en la respuesta voltamperométrica.

3.6.1 Voltamperometría de soluciones con surfactante.

Se obtuvieron una serie de voltamperogramas utilizando un electrodo de platino como electrodo de trabajo, en soluciones ácidas con los diferentes surfactantes, esto con el objetivo de conocer si en la zona de potencial de interés ocurrían reacciones de oxidación de los surfactantes (estabilidad del compuesto), a fin de diferenciar con la respuesta obtenida con un electrodo de CuFeS_2 (figura 20).

Los resultados muestran que el medio SS comienza a reaccionar a partir de 0.9 V, y que en el caso de los surfactantes tween ocurre una oxidación a potenciales más positivos a 1.4 V. En contraste, se observa que el etilenglicol sufre una oxidación mayor, que también ocurre a potenciales por encima de 0.9 V, y que involucra una corriente mucho menor a la observada para CuFeS_2 .

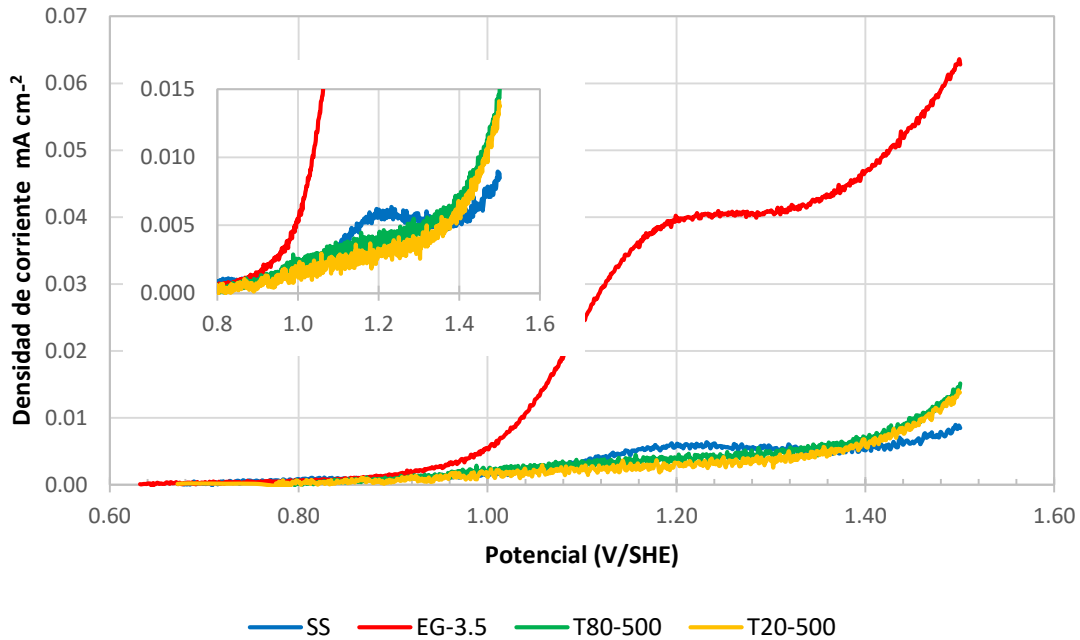


Figura 20.- Voltamperograma de las soluciones con electrodo de platino, a temperatura de 28°C. El inserto muestra la oxidación del medio SS.

Asimismo, es importante recalcar que esta zona de potencial del electrodo de platino esta fuera de la zona de oxidación del mineral masivo de calcopirita por lo que esto asegura que los procesos que se evalúan en la siguiente sección corresponden solo a la oxidación de CuFeS_2 .

3.6.2 Voltamperometria del electrodo masivo de calcopirita.

Una vez que se identificó la zona de pasivación a temperatura de 28°C (660 mV a 740 mV) en el electrodo masivo de calcopirita inmerso en una solución de 0.1M de H_2SO_4 , se procedió a evaluar la respuesta voltamperométrica con las distintas soluciones con surfactantes que se mostraron en la tabla 4 (figura 21).

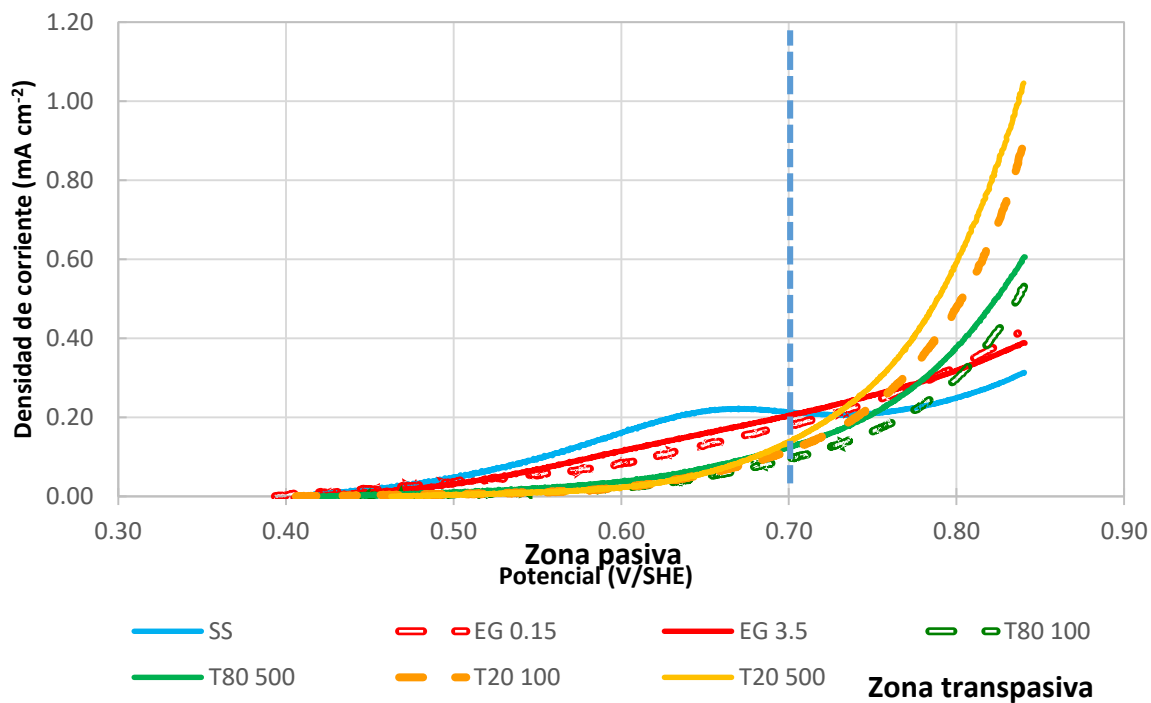


Figura 21.-Voltamperogramas de las soluciones con surfactantes de la tabla 4 a temperatura de 28°C. La línea punteada separa las zonas identificadas como pasiva (zona 1) y transpasiiva (zona 2).

De la figura 21, se pueden apreciar dos zonas, para todas las disoluciones estudiadas:

Zona pasiva: de 400 a 700 mV

Zona transpasiiva: de 700 a 840 mV

Para la zona denominada pasiva (zona en la que se encuentra la “pre-onda” anódica), se observa que las densidades de corriente para todas las soluciones con surfactante fueron menores en comparación con las obtenidas en solución SS, además, para todas las soluciones empleadas, la respuesta en corriente no es modificada cuando cambia la concentración de surfactante.

Asimismo, en el caso de los polisorbatos T80 y T20 la magnitud de la densidad de corriente es menor que lo observado con la solución SS, lo que indica una inhibición de la reacción de oxidación atribuida a la adsorción de estos surfactantes sobre la superficie de CuFeS_2 .

En esta misma zona, para el etilenglicol, la magnitud de la densidad de corriente es mayor en comparación a los polisorbatos, pero nuevamente menor que la observada con la solución SS. Es importante señalar que cuando hay presencia de surfactantes no se observa la formación de la “pre-onda” anódica, lo cual se relaciona con una modificación de la superficie del electrodo masivo debido a la adsorción de estos.

En la zona denominada transpasiva, a partir de potenciales mayores de 700mV, se observa una activación de la superficie que resulta en densidades de corriente mayores que las observadas para la zona pasiva, particularmente en el caso de los sistemas con surfactantes. Asimismo, se observa que, al incrementar la concentración de cada surfactante, hay un incremento en la densidad de corriente, por esta razón en experimentos posteriores se optó por emplear los sistemas con mayor concentración de surfactante.

Con la solución SS la activación de superficie requiere alcanzar potenciales mayores de 800 mV y, por otro lado, la densidad de corriente en este sistema es menor en comparación con la observada para los sistemas con surfactante que en todos los casos logra ser mayor a partir de 740 mV. Lo anterior, es relevante para su aplicación en sistemas de lixiviación, sin embargo, tiene la limitación que impone el valor máximo de potencial mixto (E_m) alcanzado con agentes oxidantes convencionales, como los considerados en este trabajo.

3.6.3 Efecto de la temperatura en presencia de surfactantes.

Con el fin de observar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita en medio ácido y en presencia de surfactantes, se

realizaron pruebas de voltamperometría lineal a diferentes temperaturas (figuras 22 y 23).

Los resultados muestran que existe un efecto mayor de la temperatura en los sistemas T20-500 (figura 22) y que este es más evidente en la zona transpasiva.

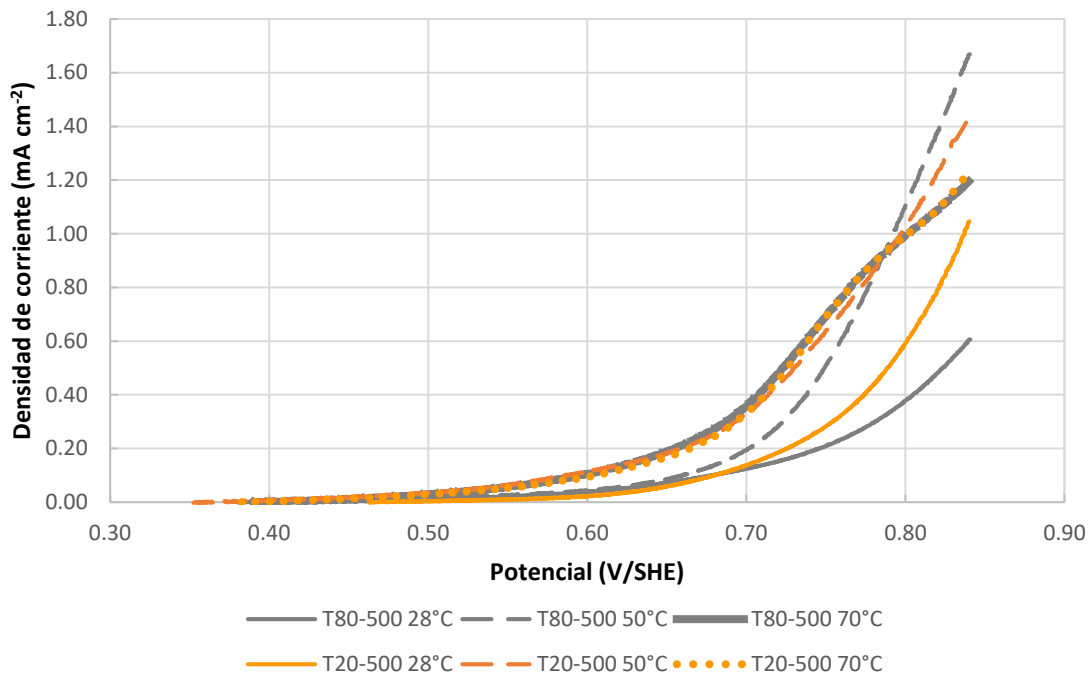


Figura 22.- Efecto de la temperatura en el comportamiento anódico de CuFeS₂ en soluciones ácidas con surfactantes tipo polisorbato.

Por otro lado, es notorio que incrementar la temperatura produce aumentos en la densidad de corriente, que para el sistema T80-500 tiene mayor efecto a 70 °C dentro de la zona pasiva, mientras que para el sistema T20-500 tiene mayor efecto a 50 °C dentro de la zona transpasiva.

De igual forma el comportamiento voltamperométrico obtenido con la solución EG-3.5 (figura 23), muestra que un aumento de la temperatura provoca un aumento de la densidad de corriente.

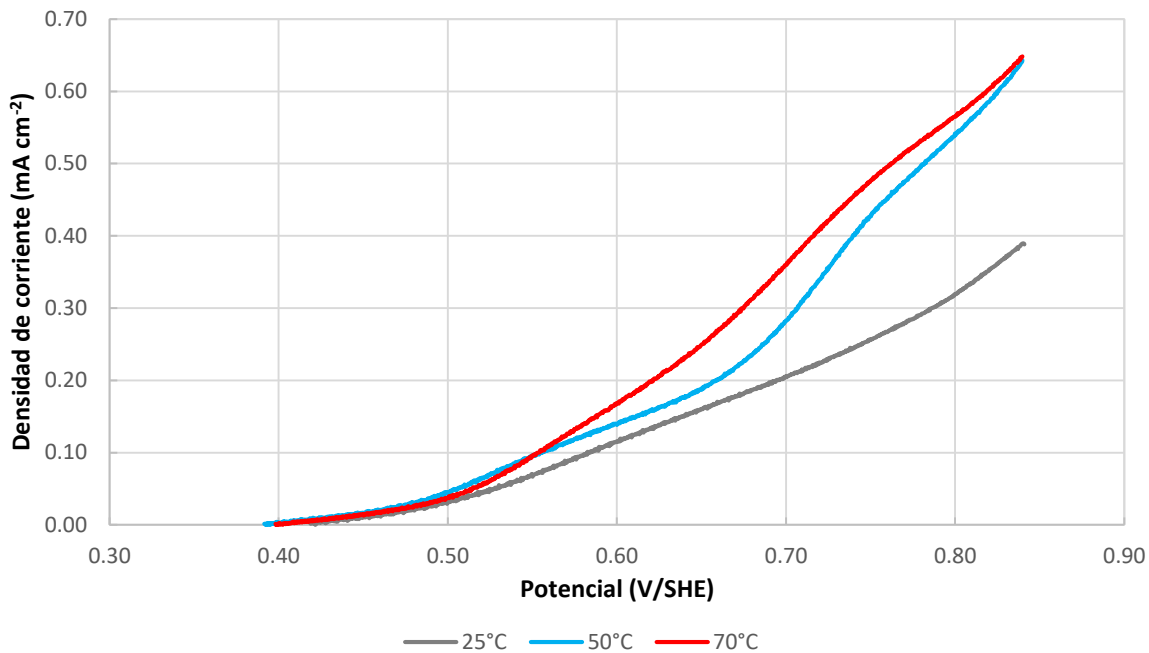


Figura 23.- Efecto de la temperatura en el comportamiento anódico de CuFeS_2 en soluciones ácidas con surfactante EG-3.5.

Sobre la base de que 670 mV es un valor de potencial mixto que se logra tan solo con la solución 1 M de H_2O_2 , esto indica, por lo visto en los voltamperogramas de las figuras 22 y 23, que en todos los casos que se usa surfactante los valores de densidad de corriente serían menores que los observados con la solución SS tal y como lo muestra el análisis comparativo de la figura 24.

Por otra parte, en el valor de potencial anódico límite (840 mV), solo los polisorbatos marcan una diferencia significativa en el valor de densidad de corriente, particularmente a 50 °C. Aunque este valor se ha demostrado en las secciones 3.4 y 3.5 no es alcanzable con los oxidantes convencionales usados en lixiviación.

Sin embargo, no está del todo claro para el caso del etilenglicol, porque un incremento de temperatura en la solución no produce diferencias significativas en el comportamiento voltamperométrico, el cual es además muy similar al observado

con la solución SS, con la excepción de los voltamperogramas (figura 23) con EG-3.5 que no presentan la “pre-onda” anódica.

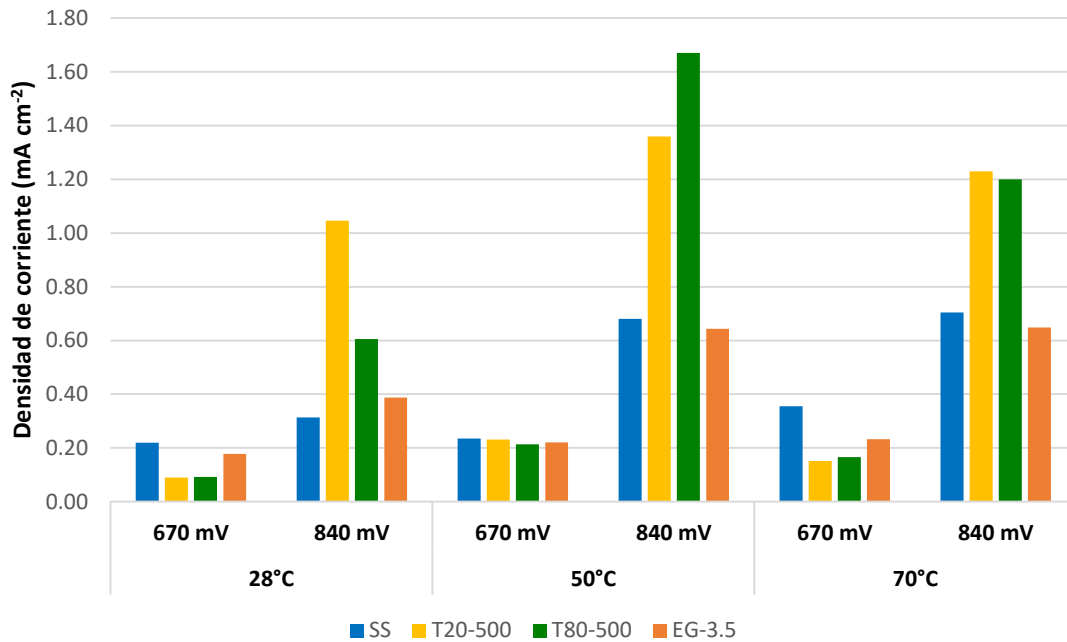


Figura 24.- Comparación de las densidades de corriente en el potencial de interés (670 mV), y potencial anódico límite (840 mV).

Los resultados de voltamperometría son contrarios a lo que reportan otros autores (Mahajan y col. 2007, Ruiz y Lapidus 2017), quienes demuestran haber obtenido mejoras en la lixiviación de calcopirita utilizando el surfactante etilenglicol, por lo que se esperaba observar valores de densidad de corriente mayores a los que se presentan con la solución sin surfactantes.

Se sugiere que el comportamiento anterior se debe en parte a que la voltamperometría se limita a describir tan solo el comportamiento inicial del proceso de oxidación, y por lo tanto, es necesario evaluar la oxidación de la superficie de la calcopirita conforme transcurre el tiempo, por lo que es necesario emplear otra técnica.

Para comprender mejor el proceso de oxidación, es necesario utilizar una técnica que permita tener un mejor control sobre las condiciones energéticas de la interfase en la superficie del electrodo masivo-electrolito. Por esta razón se propuso utilizar la técnica de cronoamperometría, que en este caso permitió observar la dependencia del proceso electroquímico con el tiempo a un potencial impuesto.

3.7 Estudio cronoamperométrico de la oxidación de calcopirita.

Una vez establecida la zona de pasivación y de transpasivación de CuFeS_2 (figura 21), se realizaron pruebas aplicando distintos pulsos de potencial: dos potenciales dentro de la zona pasiva (540 y 640 mV), un potencial intermedio (690 mV), y dos potenciales dentro de la zona transpasiva (740 y 840 mV), las pruebas fueron realizadas para tiempos de 180 segundos, tiempo en el cual la corriente comienza a ser estable, aunque por conveniencia y para apreciar mejor los cambios en corriente iniciales solo se muestran resultados de los primeros 30 segundos.

En el sistema SS, se observó una caída rápida en corriente (figura 25) que es una característica típica de los electrodos de mineral masivo, en donde se asocia que este fenómeno se debe a la formación de especies que obstaculizan la oxidación en la superficie de CuFeS_2 (Lázaro 2002). Es importante resaltar que esta caída abrupta es indistinta del potencial aplicado, incluso a valores de potencial de 840 mV.

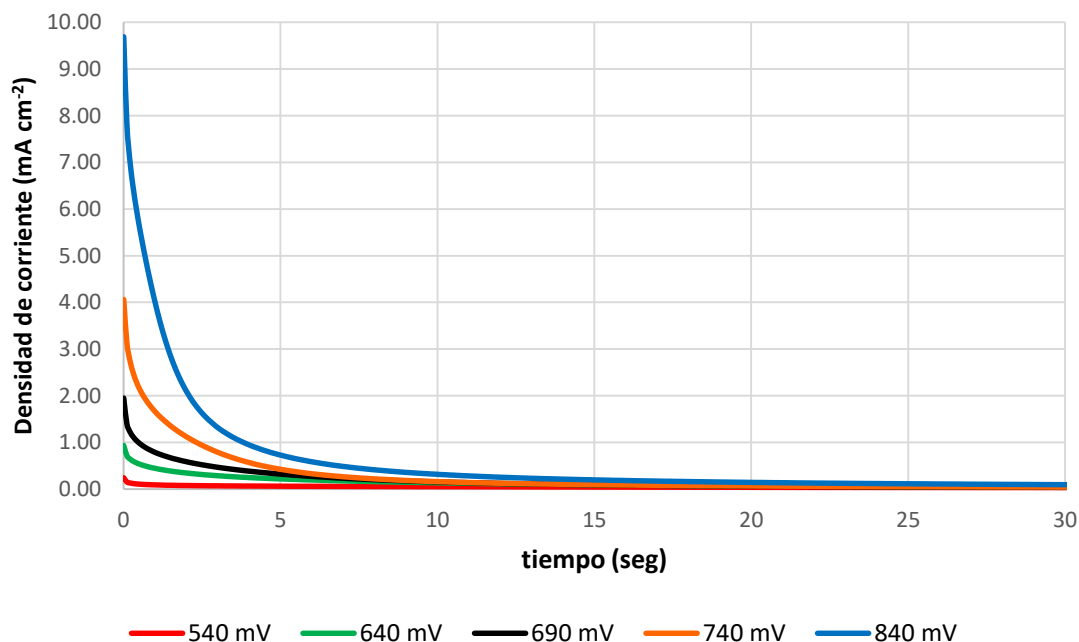


Figura 25.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS_2 en solución 0.1M de H_2SO_4 .

3.8 Estudio cronoamperométrico de la oxidación de calcopirita en presencia de surfactantes.

Se evaluó la misma zona de potencial descrita en la sección 3.7, esto fue realizado con el fin de evaluar la interfase CuFeS_2 -surfactante para establecer posibles cambios en la doble capa eléctrica y la caída de corriente. Los resultados de estas pruebas se presentan en las figuras 26 a 28.

Cuando se emplearon polisorbatos en solución ácida, se observó el mismo comportamiento de caída rápida en corriente en todos los sistemas empleados (figuras 26 y 27). Sin embargo, existen dos diferencias a destacar con respecto al sistema SS (figura 25); hay una disminución en la densidad de corriente inicial, lo cual sugiere que la doble capa eléctrica es modificada debido a la rápida adsorción del surfactante y la corriente en la zona transpasaiva (840 mV), no disminuye tan rápidamente, lo cual indica que los surfactantes tipo polisorbato incrementan la oxidación del electrodo masivo de calcopirita para este potencial.

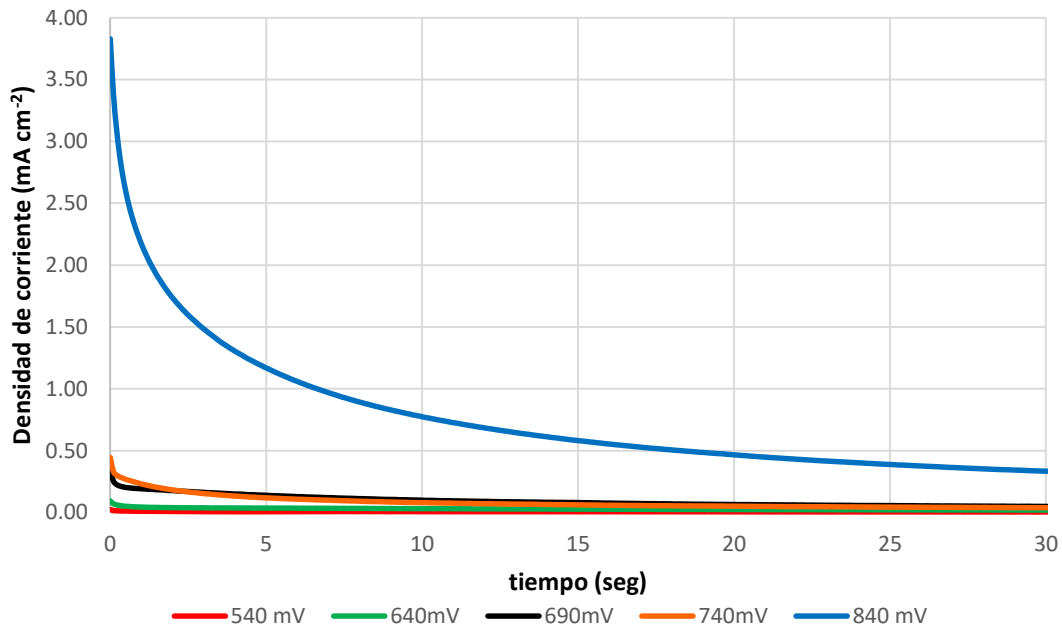


Figura 26.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS_2 en solución 0.1M de H_2SO_4 . en presencia de T20-500.

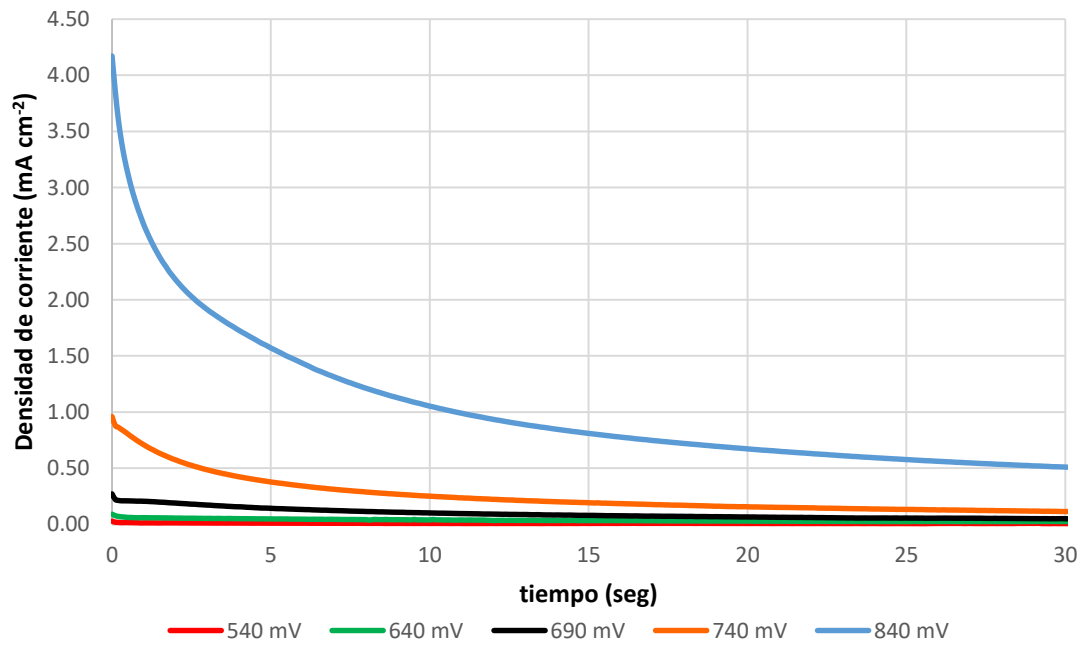


Figura 27.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS_2 en solución 0.1M de H_2SO_4 . en presencia de T80-500

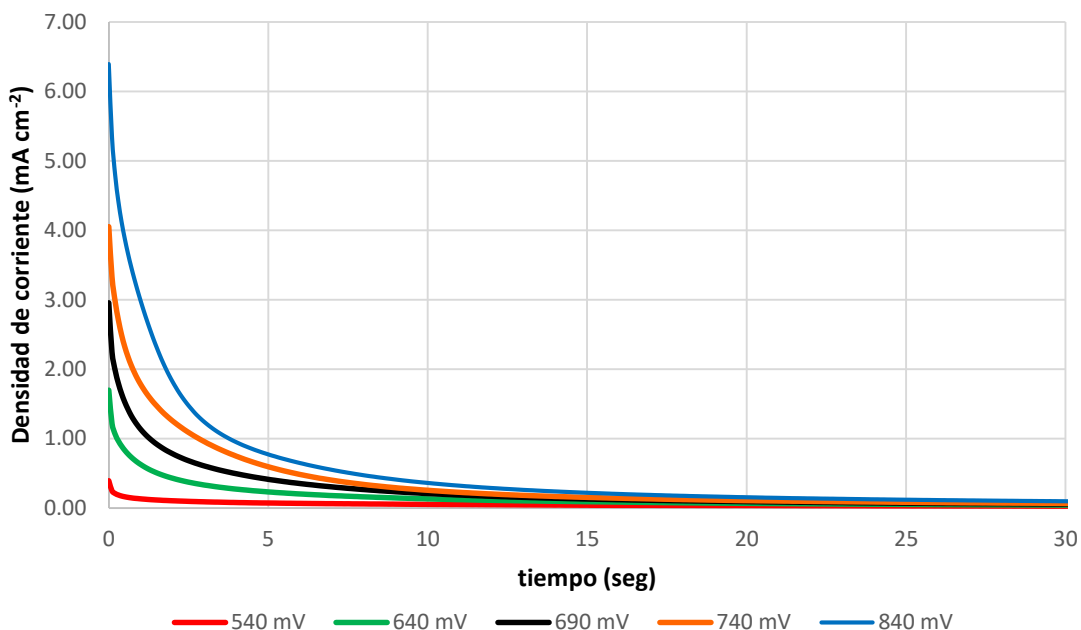


Figura 28.- Respuesta cronoamperométrica para la oxidación de CuFeS_2 en solución 0.1M de H_2SO_4 . en presencia de EG-3.5.

En el caso del sistema EG-3.5 (figura 28), a primera vista pareciera ser que la respuesta inicial en corriente es de alguna manera similar a la obtenida con el sistema SS, ya que, a diferencia de lo ocurrido con los polisorbatos, solo en la zona transpasaiva de 840 mV se observa una diferencia de corriente mayor del sistema SS con respecto al sistema EG-3.5.

Por otro lado, en todos los casos se observó que a partir de un potencial de 690 mV, hay un aumento en la densidad de corriente registrada en el tiempo final de medición (180 segundos) con respecto al valor registrado con el sistema SS, lo cual sugiere que los surfactantes promueven la oxidación de CuFeS_2 . Para apreciar de mejor manera lo anterior se presenta un acercamiento de esta zona en la Figura 29.

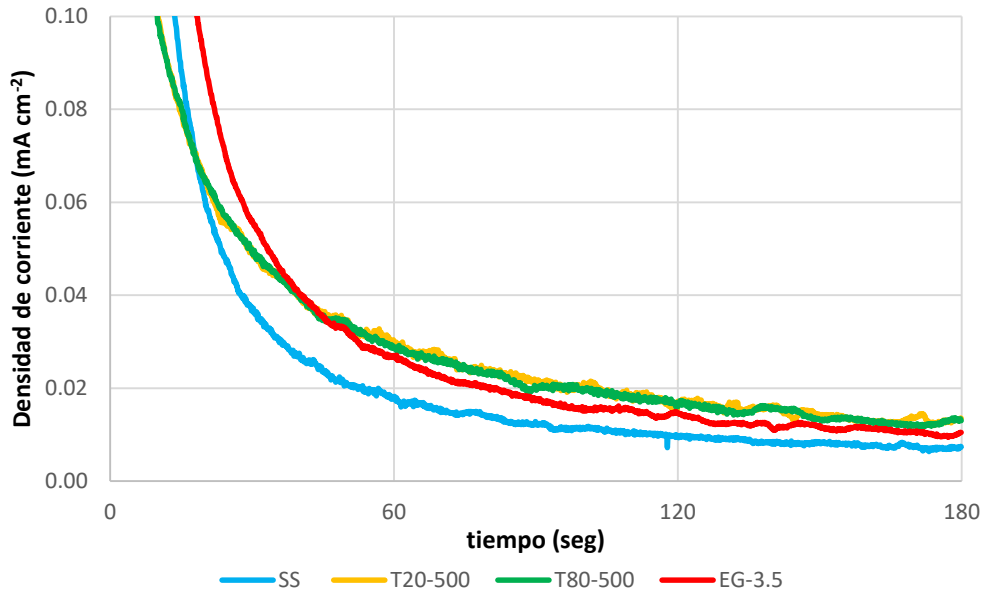


Figura 29.- Comparación y acercamiento de las densidades de corriente en el tiempo final de medición para los sistemas empleados.

La diferencia en densidades iniciales de corriente obtenidas con los sistemas de polisorbato y etilenglicol se atribuye a diferencias en estructura y tamaño (figura 30). De acuerdo con esto, se tiene que el etilenglicol es una molécula más pequeña que solo presenta dos grupos polares -OH con un momento dipolar de 2.28 Debye (Sengwa y Sankhla 2008). Por otro lado, los polisorbato T20 y T80 que presentan tres grupos -OH más distanciados entre sí, tienen momentos dipolares de entre 4 a 9 Debye (Eid y Hassan 2015). Esto indica, que, para el caso de una fisisorción, la adsorción de estos polisorbato en la superficie del electrodo de CuFeS_2 es más fuerte, modificando así la respuesta inicial en los cronoamperogramas.

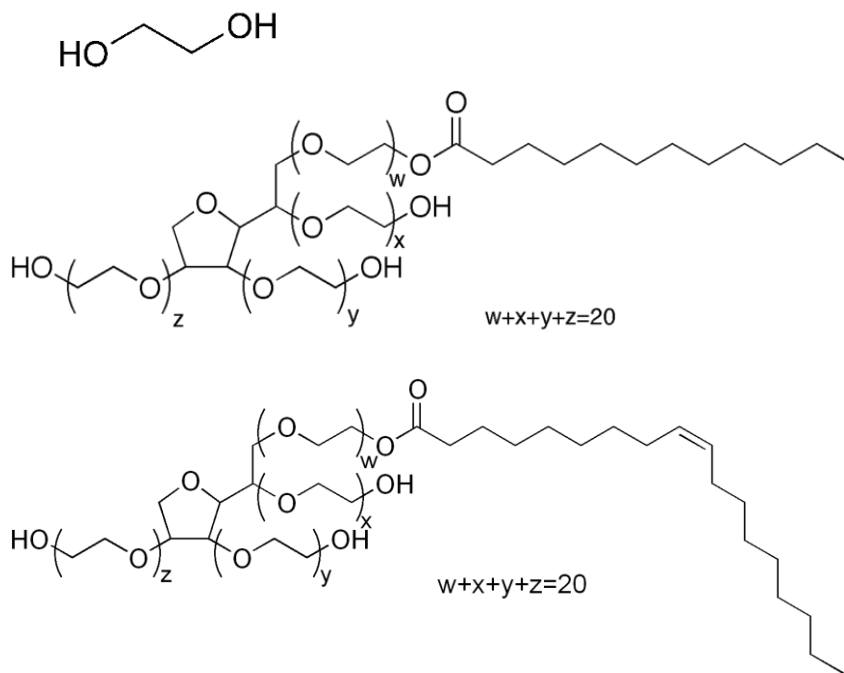


Figura 30.- Estructura de las moléculas de los surfactantes empleados. De arriba hacia abajo: etilenglicol, tween 20 y tween 80.

En la figura 31, se presenta un resumen de las densidades de corriente medidas a 180 s para los valores de potencial que son alcanzables con los oxidantes empleados. Se observa que para un potencial de 640 mV hay un ligero aumento de la densidad de corriente al emplear surfactantes, excepto para el sistema T80-500. Esto indica que cuando se utilizan surfactantes, la superficie del electrodo masivo de CuFeS₂ presenta una oxidación ligeramente mayor que con el sistema SS, con lo cual se produce una mayor disolución. Asimismo, esta oxidación se incrementa aún más cuando el potencial se eleva a 690 mV, aunque cabe mencionar que este potencial es ligeramente mayor que lo registrado con los oxidantes empleados. En este contexto, el aumento en densidad de corriente es más evidente cuando se emplean sistemas con polisorbatos.

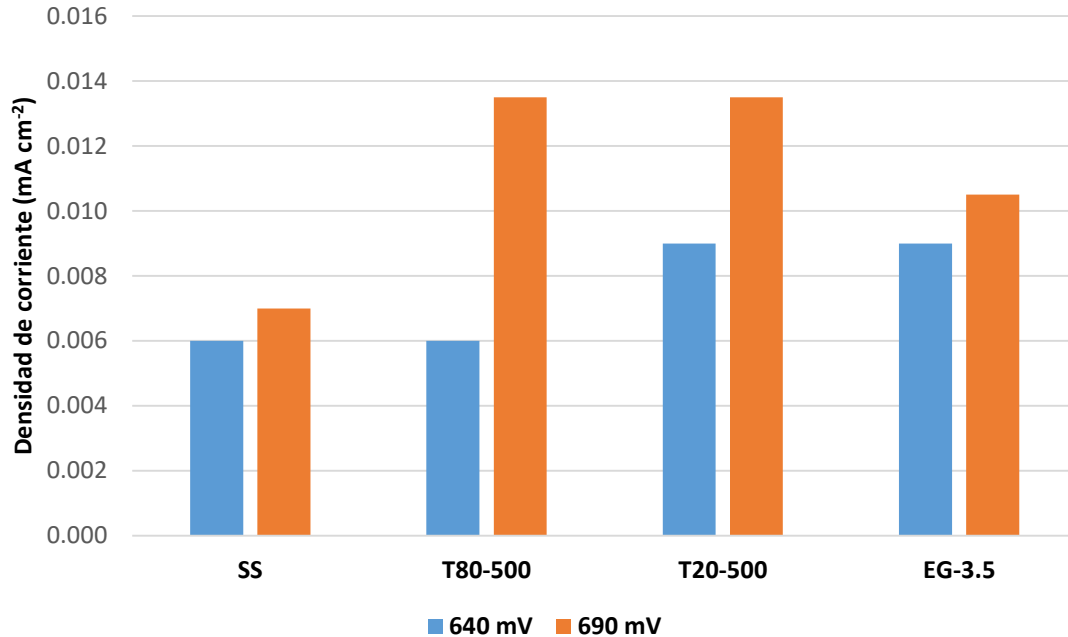


Figura 31.- Comparación de densidades de corriente a 180 s para los potenciales de 640 y 690 mV.

A primera vista parece que los valores de densidad de corriente son insignificantes en comparación con los obtenidos por voltamperometría, sin embargo, en la cronoamperometría cabe hacer énfasis que está permite obtener una corriente estacionaria, que refleja de mejor manera la oxidación de CuFeS_2 en un sistema de lixiviación. Por tal motivo, se realizó una evaluación de la carga involucrada en el proceso de oxidación para un período de 1 hora.

En la tabla 8 se resumen los resultados derivados de la medición del área bajo la curva de cronoamperogramas obtenidos para un tiempo de 1 hora, en donde es posible observar que tal y como se esperaba hay una mayor carga involucrada con el uso de surfactantes, sin embargo, se presentan diferencias con el tipo de surfactante a un potencial de 640 mV, mientras que a 690 mV parece no haber diferencia. Estos datos fueron utilizados en el cálculo de la velocidad de oxidación (Ec. 8) a partir de la reacción de oxidación de calcopirita involucrada (Ec. 9) y los

valores obtenidos están en el orden de magnitud de lo reportado anteriormente (Lázaro, 2002).

$$v = Q_{tot} * (nFt)^{-1} \quad (7)$$

En donde:

- v: Velocidad de oxidación
- Q_{tot} : carga total
- n: número de electrones
- F: constante de Faraday 96,485 C mol⁻¹
- t: tiempo total, 3600 s en este caso

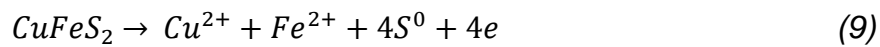


Tabla 8.- Carga total de los sistemas con y sin surfactante a potenciales de 640 y 690 mV.

Solución	Carga total, mC/cm ²		Velocidad de oxidación, mol cm ² s ⁻¹	
	640 mV	690 mV	640 mV	690 mV
SS	13.08	51.6	9.41x10 ⁻¹²	3.71x10 ⁻¹¹
T80-500	33.57	61.1	2.41x10 ⁻¹¹	4.39x10 ⁻¹¹
T20-500	34	60.7	2.44x10 ⁻¹¹	4.36x10 ⁻¹¹
EG-3.5	43	60	3.09x10 ⁻¹¹	4.31x10 ⁻¹¹

3.8.1 Curvas I-E a partir de datos de corriente muestreada en los cronoamperogramas.

Se realizaron una serie de cronoamperogramas aplicando pulsos de potencial en el intervalo de 490 hasta 840 mV, y a partir de estos resultados se obtuvieron datos para construir curvas I vs E a diferentes tiempos de muestreo, 1, 30 y 180 segundos, esto con el fin de observar el efecto del tiempo en los valores de densidad de corriente (figuras 32 a 34).

Al comparar las figuras 32, 33 y 34, se observa que las curvas I vs E, se observa una onda anódica similar a la denominada “pre-onda” anódica que se había mostrado en la figura 20, aunque ésta primera se desplaza a potenciales más negativos conforme el tiempo de muestreo es mayor.

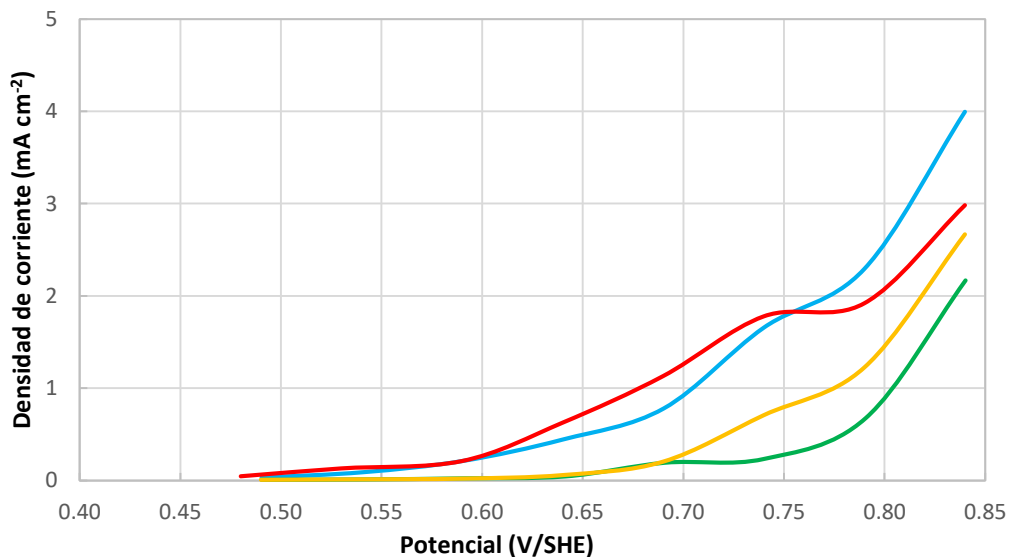


Figura 32.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 1 segundo.

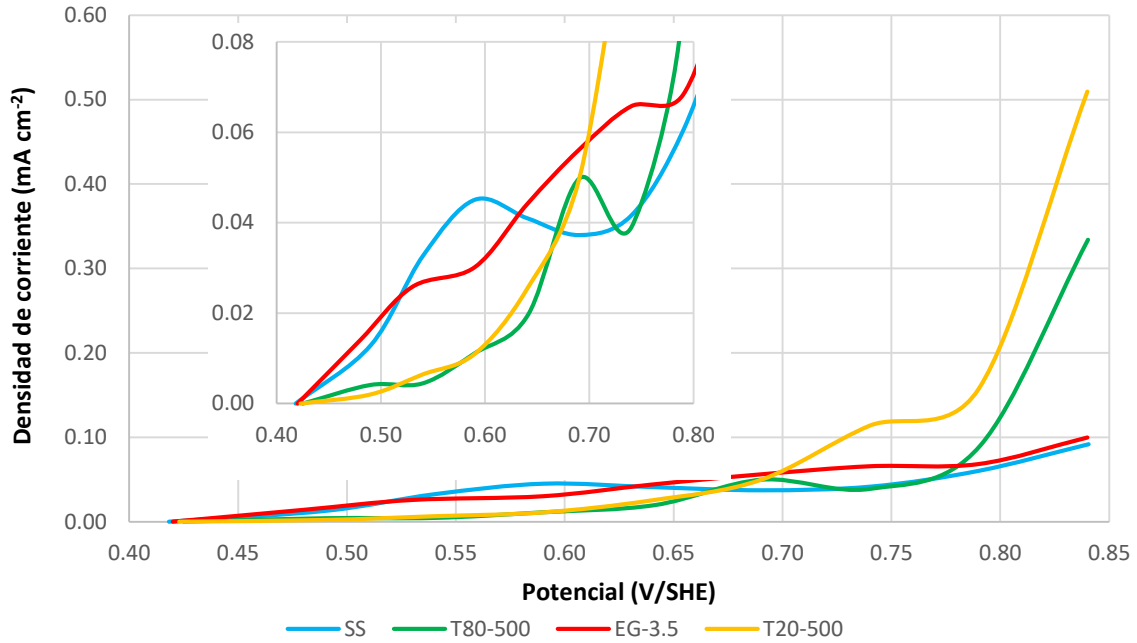


Figura 33.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 30 segundos.

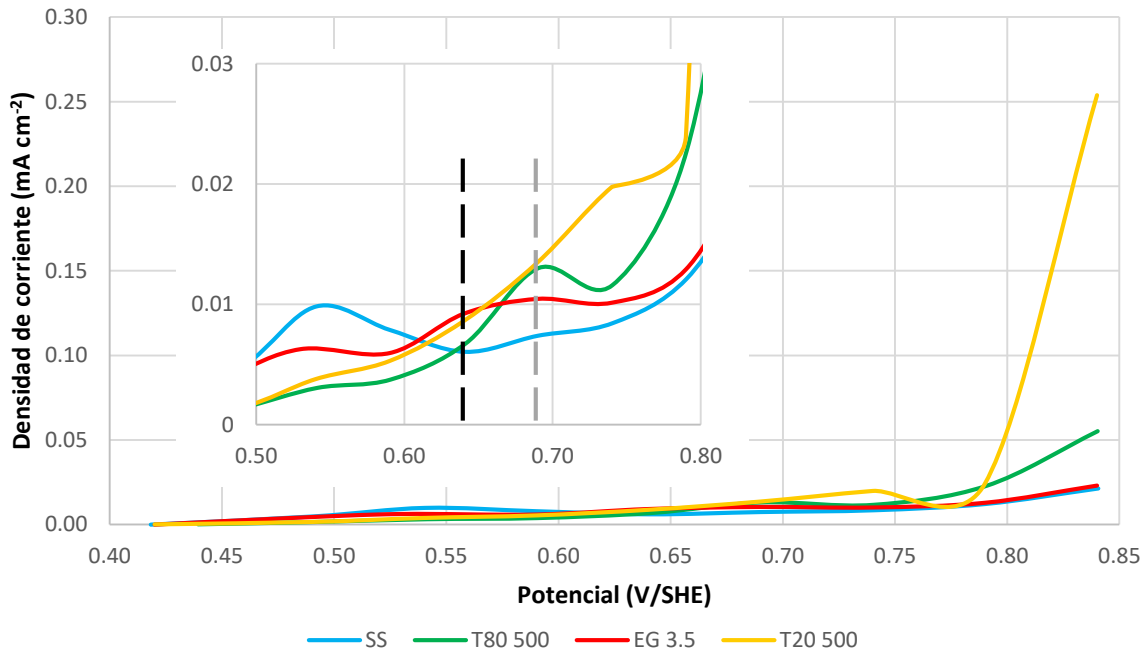


Figura 34.- Curva I vs E construida a partir de datos muestreados a 180 segundos. Las líneas punteadas en el inserto muestran la zona del potencial mixto alcanzable: línea negra $Fe(III)$, línea gris H_2O_2 .

Asimismo, se observa que conforme el tiempo de muestreo es mayor, la densidad de corriente disminuye, esto sucede para todos los sistemas empleados. Este fenómeno provoca que se tenga una oxidación controlada por un proceso difusional que cambia con el tiempo como lo sugieren Lázaro y col. 1997.

Cabe destacar que la disminución en corriente con la solución SS es mucho mayor y en un tiempo de 30 segundos, la densidad de corriente para los sistemas EG-0.15, EG-3.5 y T20-500; superan la respuesta en corriente obtenida con la solución SS, lo que puede interpretarse como una oxidación que ocurre más rápido debido a la presencia de surfactantes.

También es importante notar que la pre-onda con la solución SS en la figura 34, aparece en potenciales de 550 mV mientras que para los sistemas EG-3.5, T80-500 y T20-500, está aparece en 650, 690 y 720 mV, respectivamente.

Este desplazamiento de pre-ondas en distintas zonas de potencial sugiere cambios en la superficie de CuFeS_2 , en este sentido el cambio con T20 indica un proceso de oxidación mayor que con las demás soluciones empleadas, aunque esto ocurre dentro de la denominada zona transpasiva.

Asimismo, de la figura 34 se puede observar que, aunque la respuesta en corriente para la solución T20-500 pudiera ser mayor que con la solución EG-3.5, esto ocurre en una zona de potencial que no es posible alcanzar con los agentes oxidantes convencionales.

3.8.2 Cronoamperometrías del proceso de oxidación anódica de los surfactantes.

Con el fin de corroborar que los resultados de las pruebas con electrodo de CuFeS_2 se deben a la oxidación del mineral y no a una oxidación/reducción del surfactante, se obtuvieron cronoamperometrías para todas las soluciones con surfactantes empleando la mayor concentración respectiva, esto utilizando un electrodo de

platino a un pulso de potencial lo suficientemente alto (690 mV) para garantizar la posible oxidación del surfactante y a la vez que sea un potencial alcanzable por los agentes oxidantes. En este sentido, los resultados de estas pruebas se compararon con los obtenidos en el electrodo masivo de CuFeS_2 en el mismo pulso de potencial aplicado.

Las corrientes producidas con el electrodo de platino en las soluciones con polisorbatos son hasta 3 órdenes de magnitud menores en comparación con las corrientes obtenidas en el electrodo masivo de CuFeS_2 como se puede observar en la figura 35.

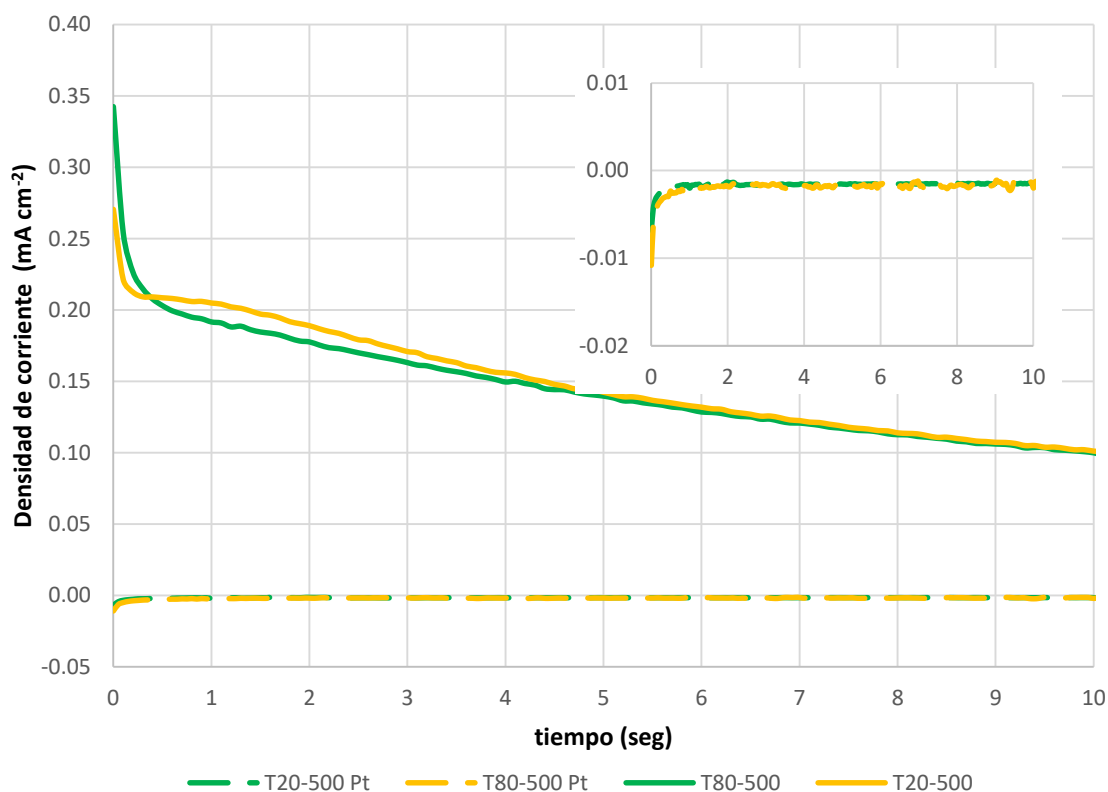


Figura 35.- Comparación de cronoamperogramas a potencial de 690 mV en superficies de calcopirita (líneas continuas) y platino (Pt líneas discontinuas) en soluciones con polisorbatos. El inserto muestra una ampliación de la zona inicial de los cronoamperogramas con platino.

El mismo comportamiento se observa para el sistema con EG-3.5 (figura 36): las magnitudes en corriente obtenidas con el electrodo de platino son mucho menores que cuando se utiliza el electrodo masivo de CuFeS_2 .

Por lo que se descarta que en la solución la corriente anódica observada en las cronoamperometrías de la sección 4.7.1 sea debido a la oxidación/reducción del surfactante para este rango de potenciales.

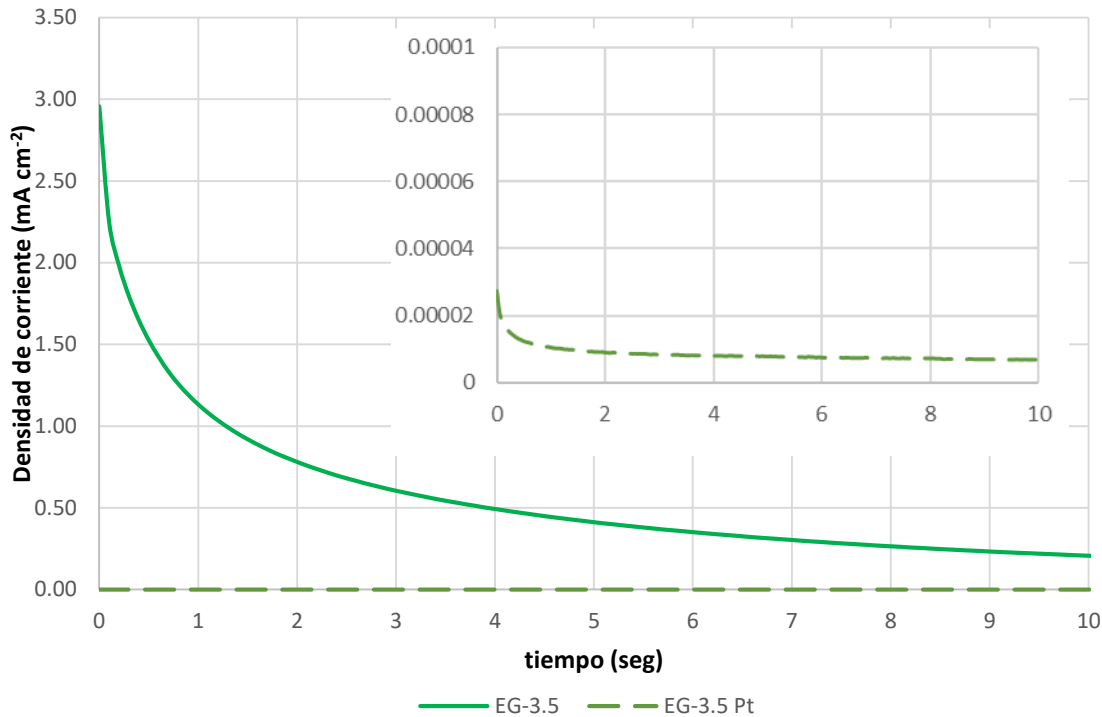


Figura 36.-Comparación de crono amperometrías a 690 mV con electrodos de CuFeS_2 (línea continua) y Pt (línea discontinua) para soluciones con etilenglicol. El inserto muestra una ampliación de la zona inicial de los cronoamperogramas con platino.

Con estas pruebas se valida que existe adsorción del surfactante en la superficie del electrodo masivo y que esta aumenta el proceso de oxidación de la calcopirita. Sin embargo, con las pruebas hasta ahora realizadas, no es posible determinar con exactitud cómo ocurre esta adsorción y que tanto favorece a la oxidación de calcopirita.

Lo anterior se debe a que se ha trabajado con un electrodo masivo, en el cual existen factores como la rugosidad, la agitación de la solución y el tiempo de acondicionamiento del electrodo en la solución, que influyen en la adsorción del

surfactante sobre la superficie. Sin embargo, más adelante se validó que el aumento de corriente genera mayor extracción, esto mediante pruebas de lixiviación.

4. Efecto de surfactantes en la lixiviación ácida oxidativa de calcopirita.

De acuerdo con los resultados de las pruebas de voltamperometría y cronoamperometría, el proceso de oxidación de calcopirita en presencia de surfactantes se modifica y tiene un efecto positivo en la zona de potencial denominada transpasiva, particularmente si se emplea el surfactante Tween-20.

Para el estudio de lixiviación se seleccionaron dos posibles agentes oxidantes, Fe(III) y H₂O₂, de los cuales solo el segundo permite alcanzar potenciales similares a los registrados en la zona transpasiva, por lo que con base en esto se descartó al Fe(III).

Así entonces, se realizaron pruebas de lixiviación ácida oxidativa con los 3 surfactantes empleados en este estudio. Para registrar el avance de la reacción de lixiviación, se realizaron mediciones cada media hora para los primeros dos puntos y después cada hora del cambio en la concentración de Cu y Fe. Cabe mencionar que una mayor oxidación de la calcopirita implica obtener una mayor cantidad de iones Cu(II) y Fe(II) en solución.

Todas las pruebas de lixiviación se realizaron en soluciones 0.1M de H₂SO₄ con una concentración de agente oxidante 1M de H₂O₂, a una velocidad de agitación constante de 200 rpm y se estudió además el efecto de aumentar la temperatura de 25 °C a 50 °C. Las pruebas se realizaron en un intervalo de 24 horas, pero solo se muestra en intervalo de las primeras 6 horas ya que, más allá de este tiempo no ocurre un cambio en la extracción de Cu y Fe.

Para estos experimentos se decidió utilizar las concentraciones más altas de surfactante para los 3 sistemas, esto con el fin de lograr mayores extracciones de cobre.

- a) 3.5 M etilenglicol
- b) 500 ppm Tween 80
- c) 500 ppm Tween 20

Los resultados de extracción total de Cu y Fe en estas pruebas se ilustran en las figuras 37 y 38.

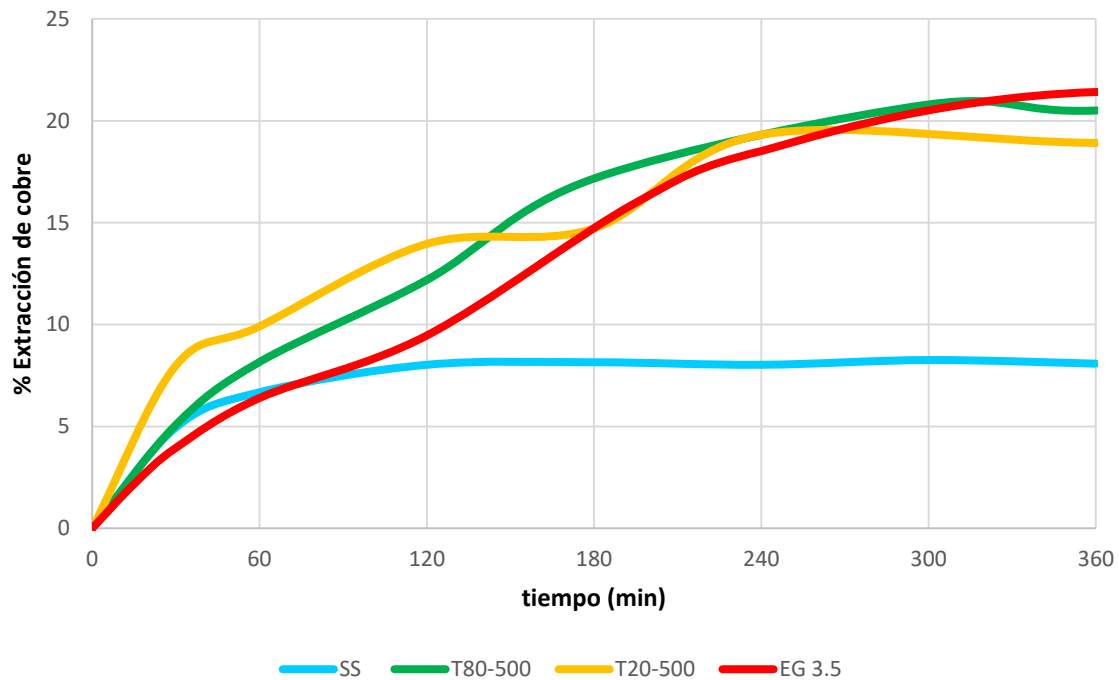


Figura 37.-Perfiles de extracción de cobre en 0.1 M H_2SO_4 - 1 M H_2O_2 , a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C

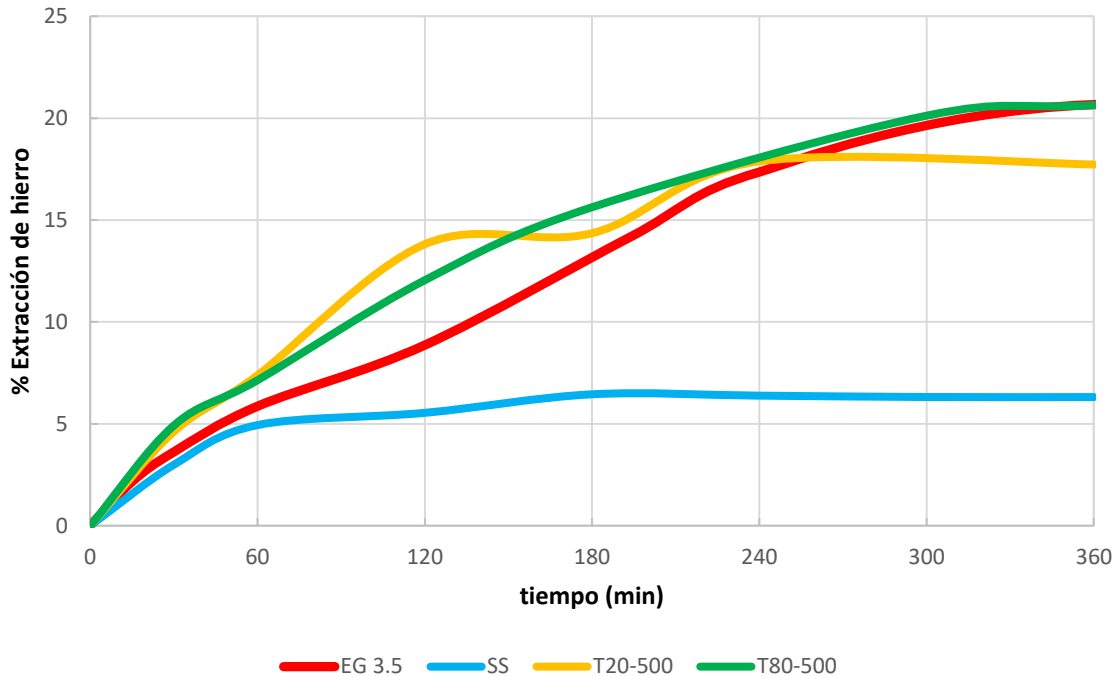


Figura 38.-Perfiles de extracción de hierro en 0.1 M H_2SO_4 - 1 M H_2O_2 a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C

Tal y como predicen los resultados del estudio electroquímico, la lixiviación sin surfactantes (SS) fue la que tuvo menor extracción de Cu y Fe, que de acuerdo con el gráfico de la figura 37 es rápida en los primeros minutos y alcanza un máximo alrededor de los 45 minutos, con una extracción de Cu de 6% a las 2 horas.

Por otra parte, las lixiviaciones con los sistemas EG-3.5 y T80-500 muestran un comportamiento similar al de la lixiviación con el sistema SS en los primeros 45 minutos, pero a partir de este punto la velocidad de extracción se incrementa alcanzando un límite a las 6 horas. Si bien, la extracción de Cu alcanzada es de apenas 21%, esta es una mejora significativa con respecto al sistema sin surfactante (tabla 9).

Es interesante notar que la lixiviación con el sistema T20-500 presentó inicialmente la extracción más rápida, sin embargo, alcanza un límite a las 5 horas y éste fue ligeramente menor que el obtenido con las soluciones con EG 3.5 y T80-500.

Con relación a las mediciones de la concentración de Fe (figura 38), se observa un comportamiento similar al de Cu, lo cual está en correlación a la relación molar 1:1 propuesta a partir de la Ec. 2.

Tabla 9.- Análisis comparativo de las extracciones de Cu y Fe

%Extracción	SS	T20-500	T80-500	EG-3.5	T80-1000
Cu	8.1	18.9	20.5	21.4	33.3
Fe	6.3	17.7	20.7	20.6	33

En todas las pruebas de lixiviación se utilizó un tamaño de partícula (105-149 μm) y densidad de pulpa 1% w/v similar al estudio de Sandoval y col. (1990), con la única diferencia de que la concentración de T20 empleada fue mayor, y contrario a lo observado por dichos autores se obtienen mejores resultados de extracción de Cu.

Una posible explicación a la limitación en extracción de Cu (21.4%) es que pudiera haber un consumo rápido de H_2O_2 (Ruiz y Lapidus 2017). Con el fin de corroborar este fenómeno se realizaron mediciones del H_2O_2 remanente durante la lixiviación, esto mediante titulación con permanganato de potasio (figura 39).

Es evidente que en el sistema SS se consume más rápido el H_2O_2 , con un consumo total a las 4 horas, lo cual no concuerda con el tiempo en el que se alcanzó la máxima extracción de Cu, que fue alrededor de las 2 horas.

Por otra parte, el consumo de H_2O_2 es mucho menor cuando se tiene una concentración de 3.5 M de etilenglicol, ya que después de 24 horas se registra un contenido de 0.8M de H_2O_2 , un resultado que concuerda con lo observado por Ruiz y Lapidus (2017), aunque nuevamente esto no concuerda con el tiempo en que se alcanza la máxima extracción de Cu (21.4% en 6 horas, figura 38) para este sistema. Ruiz y Lapidus (2017), proponen que el etilenglicol actúa como un estabilizador del peróxido, sin embargo, esto no explica la limitación en la oxidación de CuFeS_2 .

En el caso de los polisorbatos, la presencia de H_2O_2 en solución es registrada en el intervalo de las primeras 6 horas de lixiviación, que coincide con la máxima extracción de Cu observada, pero no es concluyente respecto a la limitación que impone este reactivo.

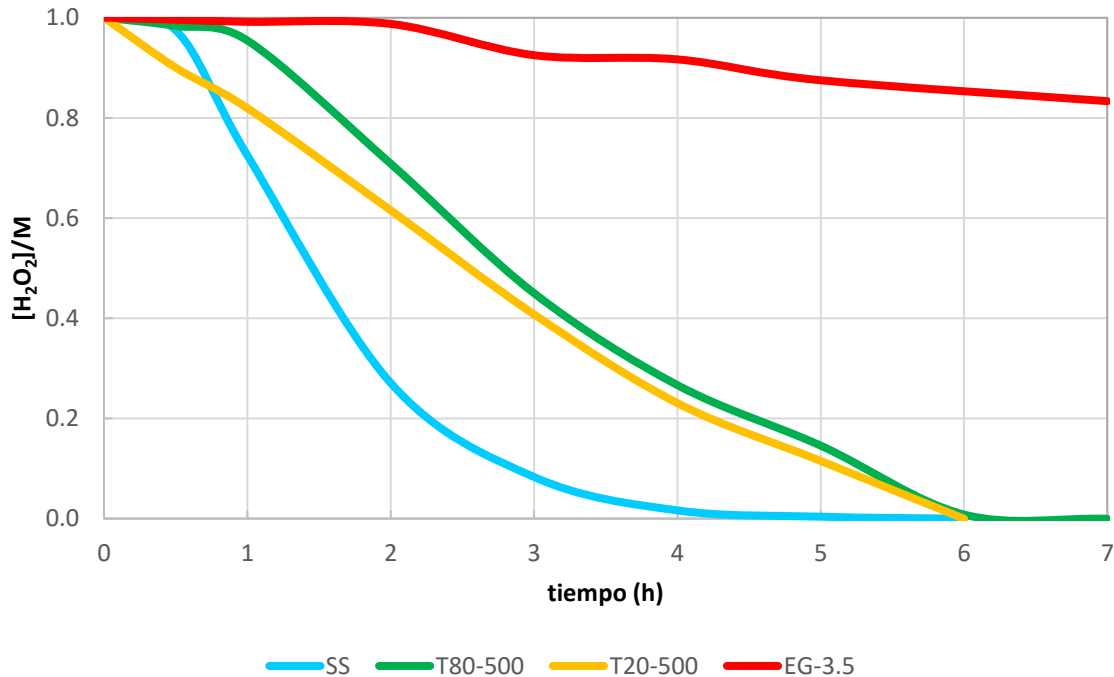


Figura 39.-Consumo de H_2O_2 durante las pruebas de lixiviación a temperatura de 28°C

4.1.1 Efecto de la temperatura en la lixiviación con surfactantes.

Para evaluar el efecto de temperatura se realizaron pruebas de lixiviación a 50°C en presencia de surfactantes.

Como se observa en la figura 40, con excepción del sistema EG-3.5, el aumento de la temperatura provoca una menor extracción de los metales para todas las soluciones empleadas. Esto puede ser debido a una mayor descomposición del peróxido de hidrogeno y/o la degradación del surfactante (Maggio 2012). Cabe mencionar que el aumento de temperatura tuvo un efecto cinético en la lixiviación que provocó que de manera general los límites de extracción de Cu y Fe para todos

los sistemas se alcanzaran a tiempos menores, generalmente en los primeros 60 minutos, aunque con fines comparativos las lixiviaciones se prolongaron hasta las 6 horas.

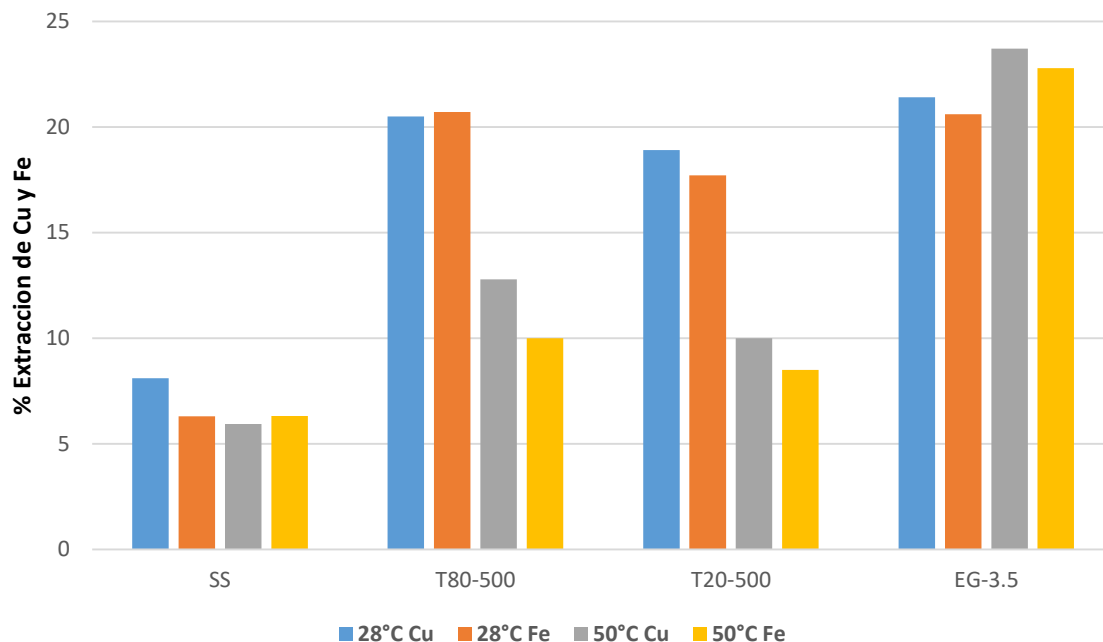


Figura 40.- Efecto de la temperatura en los perfiles de extracción de cobre y hierro en los sistemas SS, T80-500, T20-500 y EG-3.5.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en el estudio voltamperométrico en donde el aumento de temperatura no producía efectos significativos en la respuesta en corriente.

Para determinar si había descomposición del H_2O_2 debido al incremento de la temperatura se realizaron mediciones de la concentración remanente después del proceso de lixiviación (figura 41).

En el sistema EG-3.5, parece haber un retardo en la desaparición (por consumo o descomposición) del peróxido. No obstante, después de 7 horas se mantiene una concentración de 0.25 M, a diferencia de los otros sistemas en los que se observa una completa desaparición en menos de 3 horas.

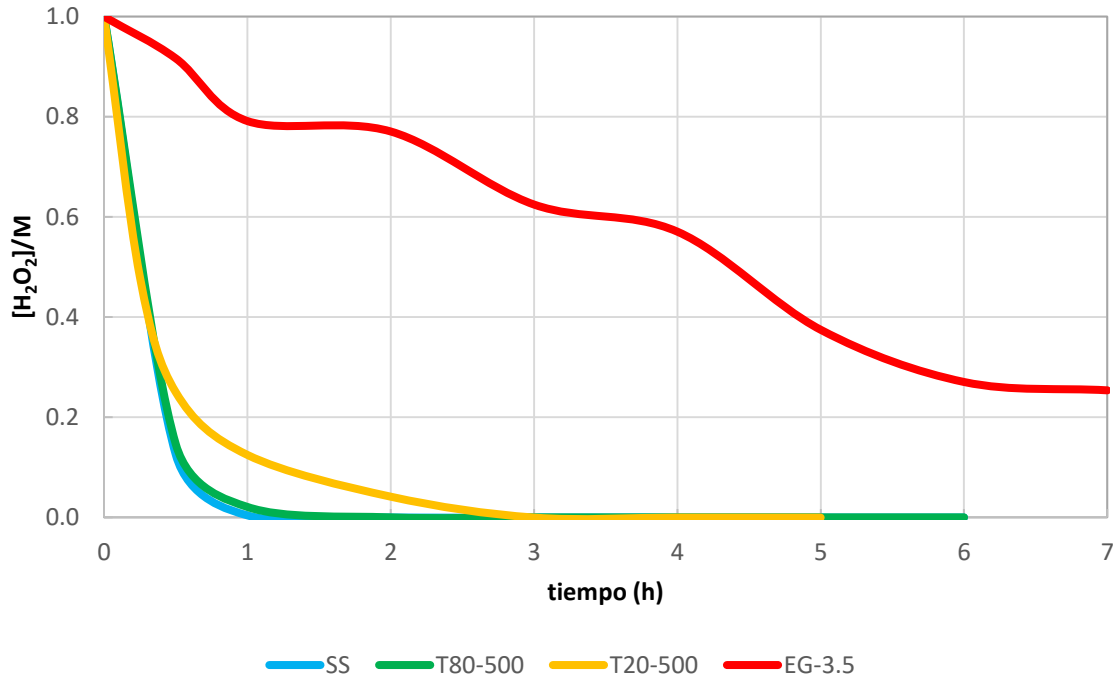


Figura 41.- Consumo de H₂O₂ durante las pruebas de lixiviación de CuFeS₂ a temperatura de 50°C

Así entonces la presencia en exceso de H₂O₂ en solución no garantiza una lixiviación continua, esto se demuestra de manera particular con el sistema EG-3.5, en donde se observa que en presencia de etilenglicol; el H₂O₂ permanece más tiempo en solución, (este todavía sigue presente incluso después de 24 horas), sin embargo, no ocurre una mayor extracción después de 5 horas.

Este fenómeno se puede deber a que incluso en presencia de surfactantes, la pasivación puede estar ocurriendo, aunque quizá con menor velocidad, es decir el surfactante retarda la formación de la capa pasiva pero no la evita.

4.1.2 Efecto del aumento de concentración de tween 80

Tomando en cuenta que las mayores extracciones se obtuvieron con los sistemas T80-500 y EG-3.5 y que además los resultados fueron muy similares, pese a que la concentración de estos dos surfactantes no es equiparable, se consideró realizar

experimentos aumentando la concentración del T80 al doble. No se aumentó la concentración del etilenglicol debido a que se ha reportado que un incremento en la concentración más allá del 30% produce pérdida de acidez del sistema de lixiviación resultando en extracciones menores (Solís y Lapidus 2013).

Para experimentos a 28 °C, se observó que un aumento de la concentración de T80 a 1,000 ppm producía una mayor extracción de Cu y Fe, aunque de manera similar se alcanzó la máxima extracción de Cu a las 5 horas (figura 42).

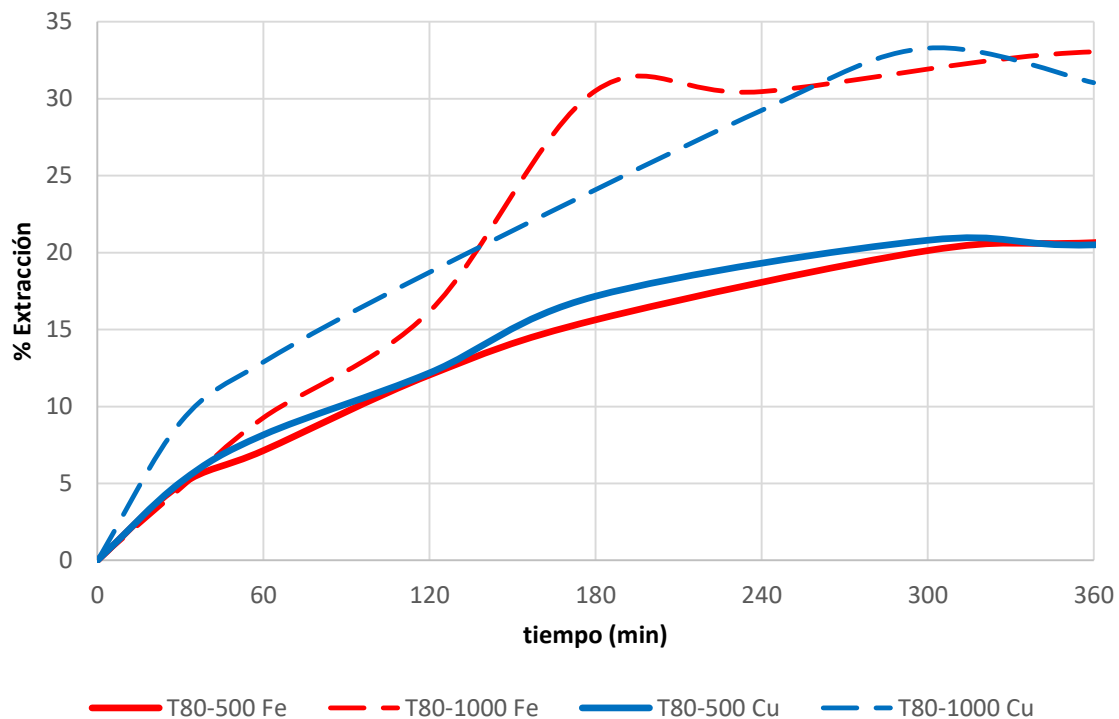


Figura 42.-Efecto del aumento de concentración de T80 para las extracciones de Cu y Fe en 0.1 M H_2SO_4 - 1 M H_2O_2 a velocidad de agitación 200 rpm y 28°C.

A diferencia de los resultados con T80-500, la cinética de extracción de Fe difiere de la cinética de extracción de Cu, observándose una extracción inicial más lenta (10% en 60 minutos), que después de 2 horas se incrementa alcanzando la máxima extracción poco después de 3 horas (31%).

Cuando se aumentó la temperatura a 50°C para este sistema, se observó que la desaparición de H₂O₂ (figura 43) ocurrió en forma similar a lo observado con los otros sistemas evaluados (figura 41), es decir en un período menor de 3 horas. En esta prueba, la máxima extracción de Cu y Fe fue similar a la extracción obtenida con el sistema T80-500 a la misma temperatura.

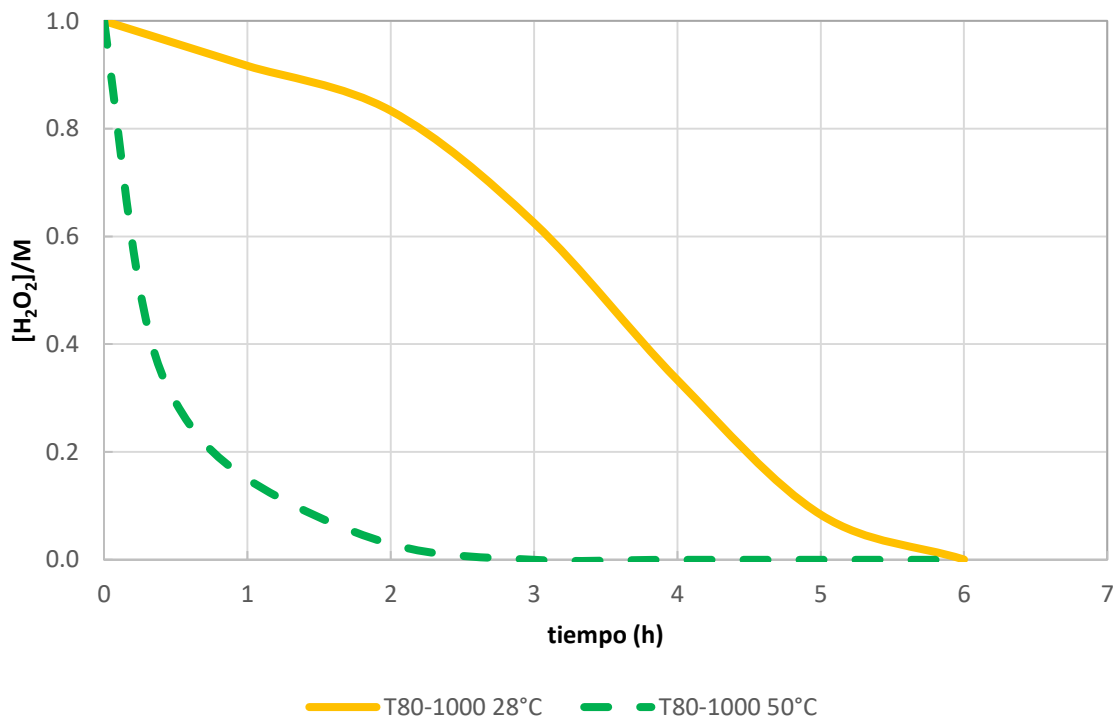


Figura 43.- Comparación del consumo de H₂O₂ en sistemas con concentraciones de tween 80.

Un aspecto negativo que se produce en la lixiviación con T80-1000, es la gran cantidad de espuma que se forma al inicio de la lixiviación, esta causa que las partículas no reaccionadas se adhieran a las paredes del reactor y del rotor (figura 44), por lo que aumentar la concentración de este surfactante pudiera ser no práctico en una operación de lixiviación dinámica.



Figura 44.- Espuma producida el sistema de lixiviación con T80-1000

4.2 Reactividad de los residuos de lixiviación en EPC.

Para caracterizar la superficie de mineral de calcopirita que ha sido sometida a lixiviación en presencia de surfactantes, se realizó un estudio voltamperométrico de los residuos de lixiviación empleando electrodos de pasta de carbón (EPC).

En la figura 45 se muestran los voltamperogramas obtenidos con los residuos de lixiviación de diferentes pruebas. Es evidente que la reactividad de todos los residuos de lixiviación es menor a la respuesta de una muestra mineral sin lixiviar (Cp). Este fenómeno en el EPC se atribuye a que las partículas de CuFeS_2 se han rodeado de nuevas especies menos reactivas a causa de la menor o mayor oxidación de las mismas.

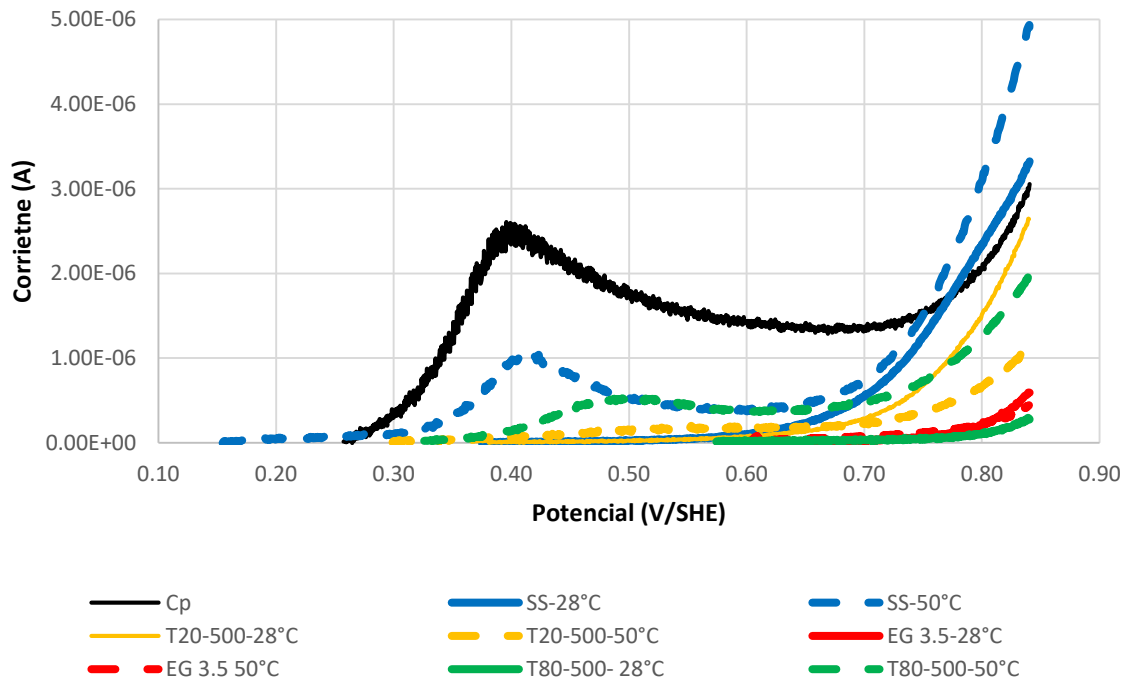


Figura 45.-Comparación de la reactividad de los residuos de lixiviación vs. muestra sin lixiviar (Cp), esto mediante la construcción de EPC.

La reactividad observada (figura 45), parece tener una correlación inversa con el desempeño de lixiviación (figura 40), es decir a mayor extracción menor reactividad. Lo anterior indica que la superficie se ha modificado después del proceso de lixiviación y que, aún en presencia de surfactantes, esta sufre una aparente pasivación que sin embargo es posible revertir en la denominada zona transpasiva.

Con el objetivo de determinar si el cambio en reactividad es originado por un posible proceso de pasivación, se llevó a cabo una evaluación del estado de la superficie de calcopirita en un punto del proceso de lixiviación en el cual de acuerdo con la cinética mostrada en la figura 40, debería haber reactividad; esto es, se obtuvo una muestra de residuo de lixiviación a las 2 horas, bajo la premisa de que la máxima extracción con EG-3.5 se obtiene a las 5 horas. Se eligió este sistema debido a que

es el que parece producir la menor reactividad después de alcanzar la máxima disolución de CuFeS_2 , como se observa en la figura 45.

Así entonces, con el residuo de lixiviación obtenido se evaluó la respuesta voltamperométrica y esta se comparó con la obtenida con un electrodo de EPC- CuFeS_2 (figura 46). Los resultados de esta figura muestran que la superficie de calcopirita sigue comportándose como el mineral antes de ser lixiviado, lo que demuestra que al menos en este punto, a las 2 h, no se ha transformado a otra fase mineral y que no se ha generado una película que pasive la superficie. No obstante, hay una modificación en el potencial de equilibrio y una disminución de la corriente asociada en la zona transpasiva.

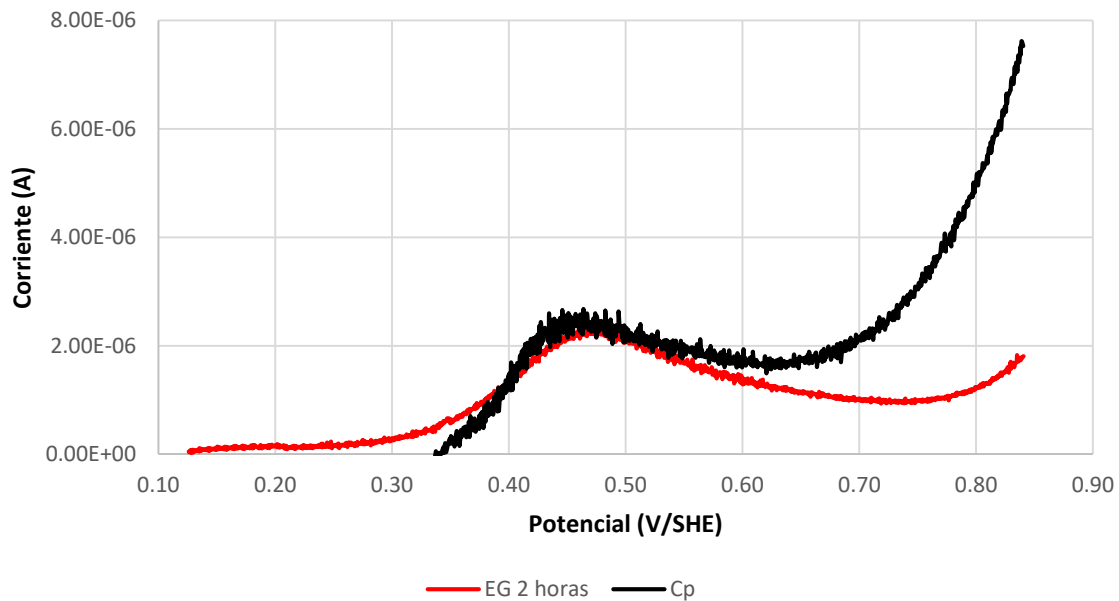


Figura 46.- Comparación de la Reactividad de la lixiviación interrumpida a las dos horas en el sistema EG-3.5 vs. muestra sin lixiviar (Cp).

Asimismo se realizó un estudio de DRX y MEB de los residuos de lixiviación. En el análisis por DRX se observa la señal del azufre elemental en las figuras 47 y 48, lo que se interpreta como evidencia de la formación de la capa pasiva. Cabe mencionar que solo se pudo detectar la señal de azufre en los sistemas EG-3.5 y T80-1000 que fueron los que presentaron mayor extracción de Cu y Fe, mientras

que en el sistema SS (figura 49) solo se detecta la señal de calcopirita con menor intensidad.

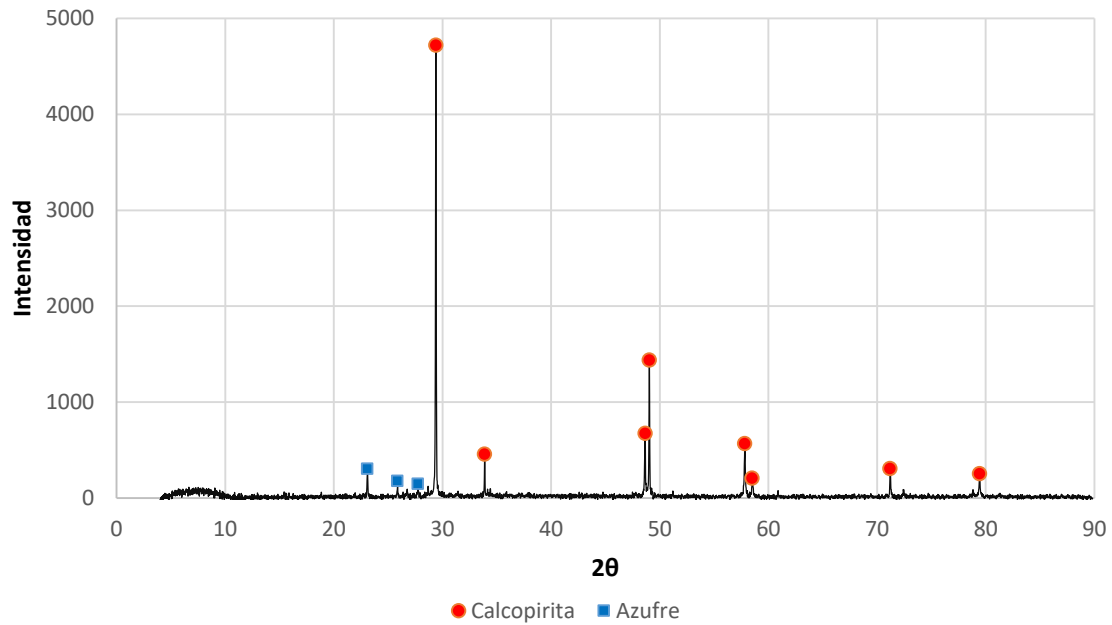


Figura 47.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación del sistema EG-3.5, a 28°C.

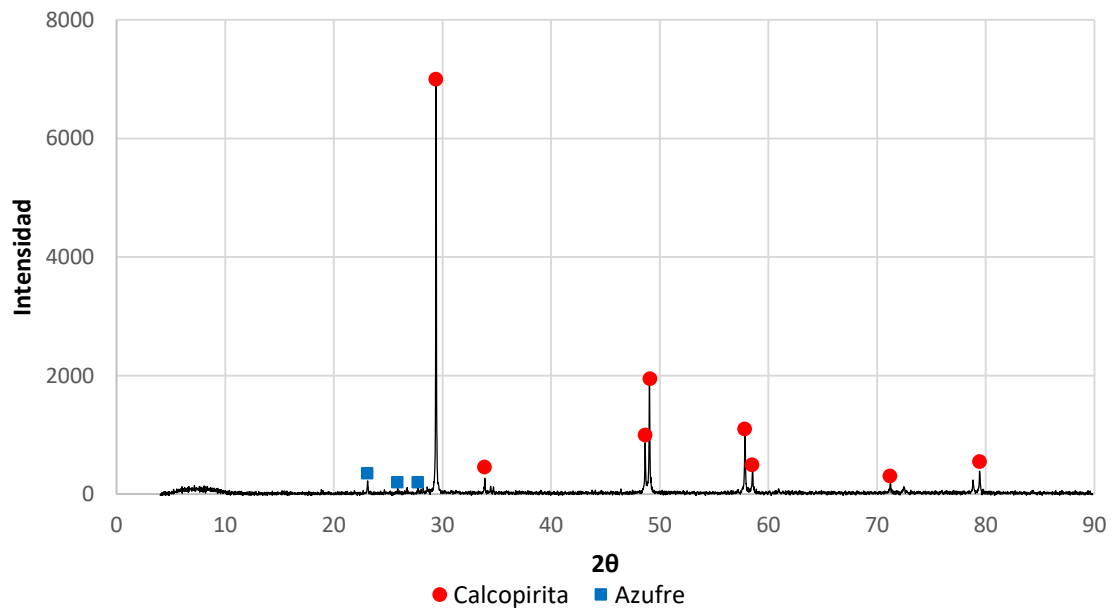


Figura 48.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación del sistema T80-1000, a 28°.

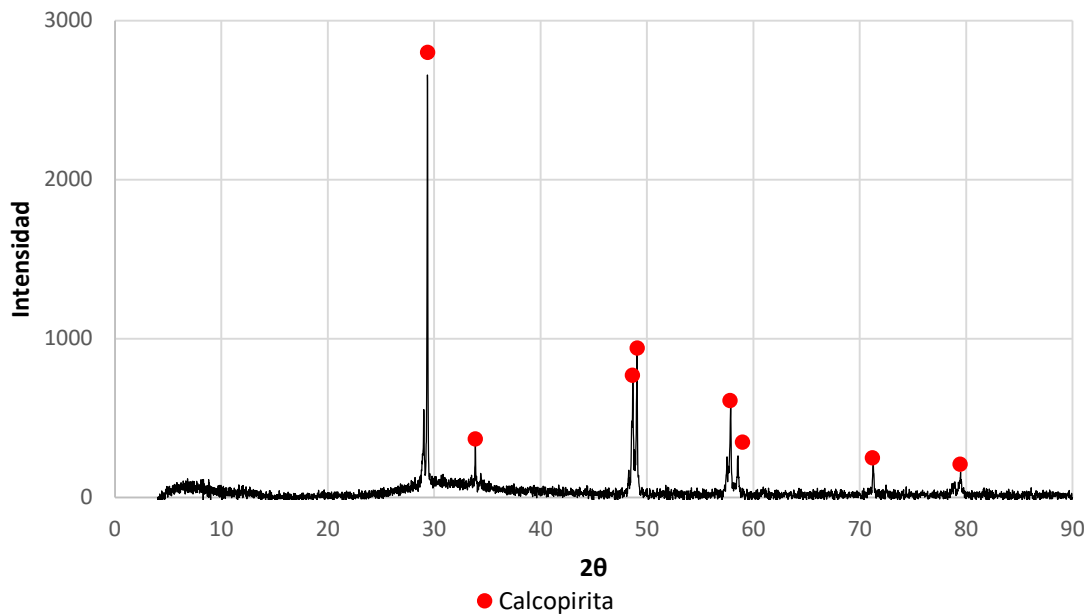


Figura 49.- Patrón de DRX para los residuos de lixiviación con el sistema SS, a 28°C

Por otra parte, el análisis con MEB muestra que la cantidad de azufre elemental formado en los residuos de lixiviación está en función de la extracción, es decir a mayor cantidad de Cu extraído se observa mayor cantidad de azufre elemental (figura 50).

Cabe destacar que en la figura 50 b) y 50 c) se observa que el azufre elemental se encuentra de forma cristalina y no necesariamente rodea la superficie de calcopirita, lo que da evidencia del efecto superficial del surfactante.

Asimismo, para detectar otra especie que pudiera causar el efecto de pasivación en la superficie de calcopirita se necesitaría el empleo de otra técnica como espectroscopia XPS.

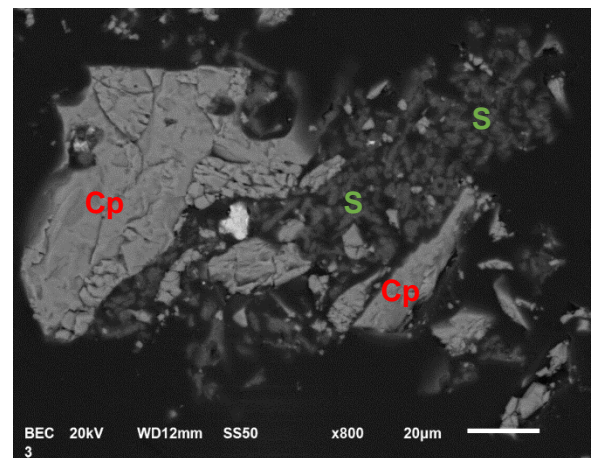
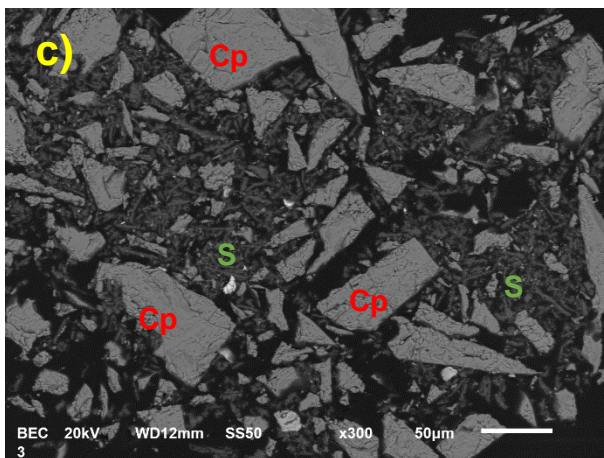
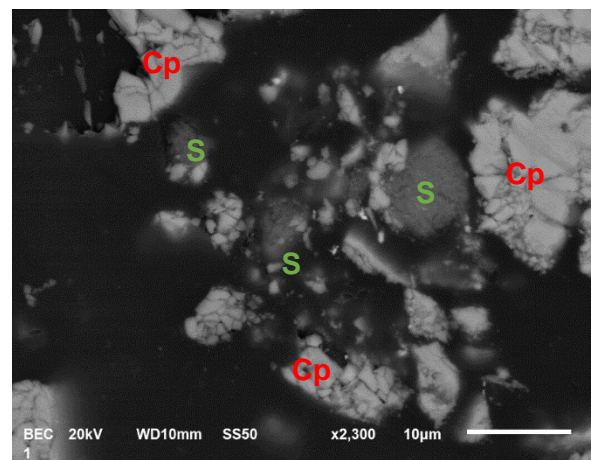
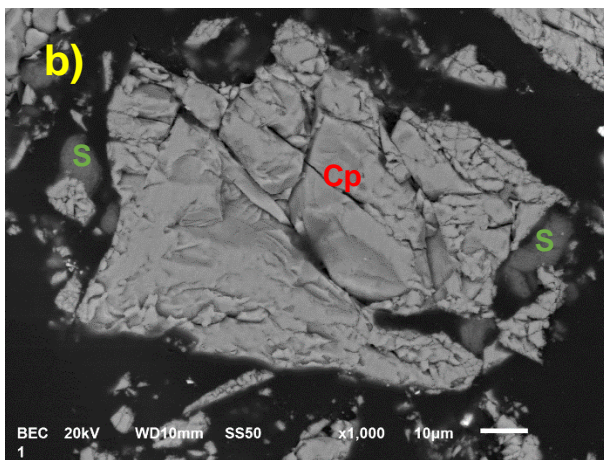
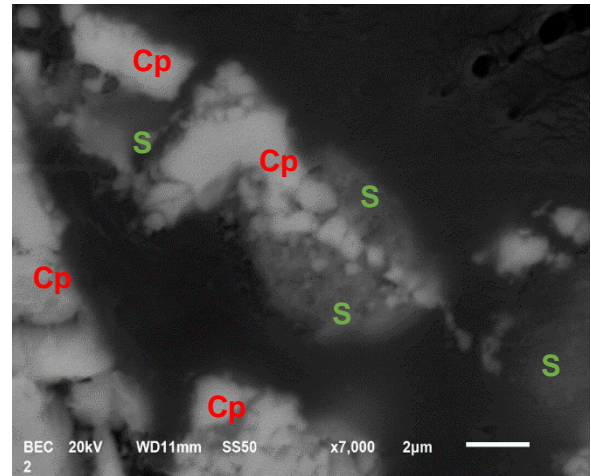
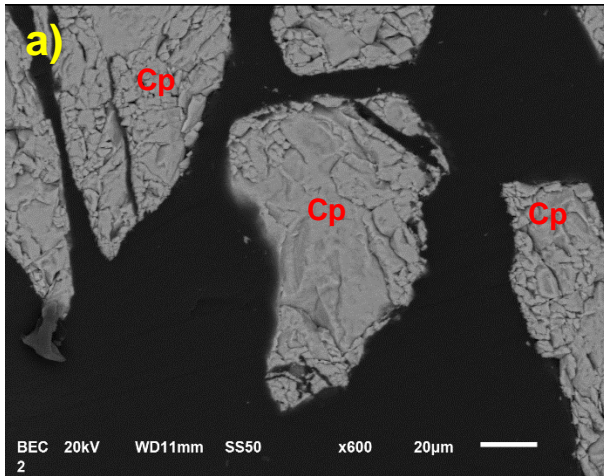


Figura 50.- Evidencia de azufre elemental (S) detectado con análisis EDS sobre las partículas lixiviadas de calcopirita (Cp). De arriba abajo: sistema SS, sistema T80-1000, sistema EG-3.5.

4.3 Cinética de adsorción del surfactante tween 80.

Con el fin de determinar si existe una adsorción de T80 en la superficie de CuFeS_2 , se realizó una cinética de adsorción para determinar la máxima cantidad de T80 adsorbida en la superficie de la calcopirita, esto se muestra en la figura 51. Cabe resaltar que este experimento se realizó sin presencia de agentes oxidantes y con tamaño de partícula de mineral en el intervalo de 105 a 149 μm , se tomó muestra cada 15 minutos en la primera hora, y después cada hora; usando una densidad de sólidos de 0.1% (0.05g de CuFeS_2 /50mL solución); las muestras se leyeron en un espectrofotómetro de UV-visible. Cabe mencionar que solo el surfactante T80 registraba señal.

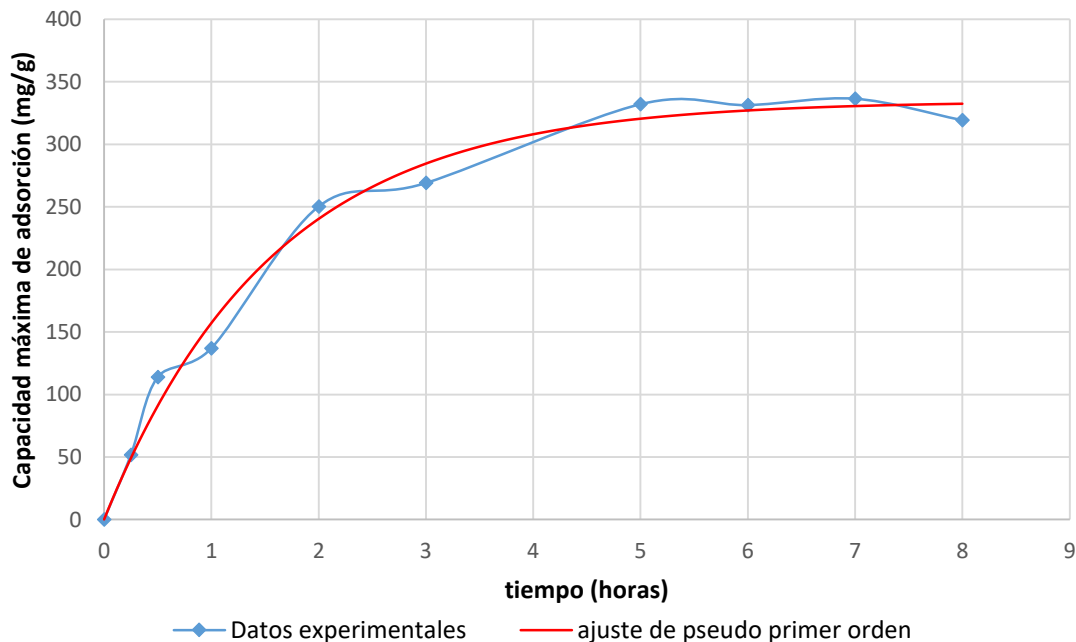


Figura 51.-Cinética de adsorción de T80-500 en calcopirita en solución 0.1M H_2SO_4 . La R^2 para el ajuste del modelo es de 0.987.

Mediante la cinética de adsorción con T80-500 se determinó que el tiempo de equilibrio (t_e) fue de 5 horas. En este tiempo, sin embargo, solo se logra adsorber el 80% del surfactante. No obstante, es importante notar que a los 15 minutos de exposición hay una capacidad de carga de 50 mg T80/g CuFeS_2 , lo cual corresponde con la relación surfactante/mineral empleada en los experimentos de lixiviación. Por lo que esto permite, asumir que hay una adsorción completa del surfactante en el mineral de CuFeS_2 .

Asimismo, los datos experimentales de la figura 51 se ajustan al modelo cinético de Lagergren de pseudoprimer orden, el cual describe que la adsorción de T80 en la calcopirita es una adsorción física (fisisorción).

4.3.1 Degradación de tween 80 y formación de especies oxidativas durante la lixiviación.

Con el fin de evaluar si la interacción entre el H_2O_2 y T80 produce degradación de éste último durante el proceso de lixiviación de CuFeS_2 , se llevaron a cabo mediciones de UV con las soluciones resultantes al término de la lixiviación. Desafortunadamente, la presencia de los productos de lixiviación causaba interferencia en la medición.

Por tal motivo, se realizaron mediciones de surfactante en solución a diferentes concentraciones. Los resultados de estas mediciones se presentan en la figura 52, en donde es posible apreciar que los cambios en concentración de la solución con T80 cumple con la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución (Wuelfing y col. 2006).

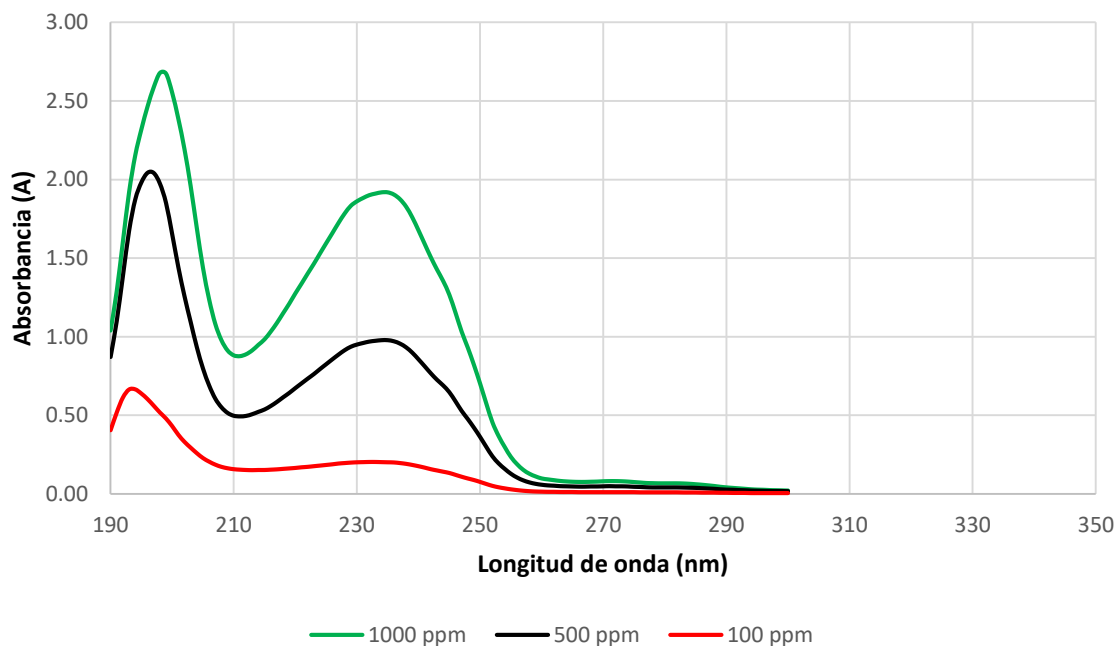


Figura 52.- Detección de Tween-80 mediante UV-vis.

En la literatura se reporta que la degradación de los surfactantes tipo tween 80 y tween 20, se puede acelerar debido a la acidez del medio, la presencia de la luz e incluso se pueden autodegradar después de unas semanas cuando son diluidos en agua (Maggio 2012).

Cuando los polisorbatos se degradan forman especies oxidativas, tipo peróxidos de alquilo, hidroperóxidos orgánicos, formaldehído, acetaldehído, entre otras, las cuales incrementan su número en presencia de catalizadores como sulfato de cobre (Donbrow y col. 1978). En este sentido, es muy probable que el aumento de iones Cu(II) con el tiempo, en la lixiviación de CuFeS_2 , cause que todo el surfactante T80 se degrade a las especies oxidativas mencionadas. Esto tendría repercusión en el proceso de oxidación de CuFeS_2 y por ende en su disolución, explicando así porque se obtiene un mejor desempeño de extracción de cobre. Asimismo, esto podría explicar porque el T80 lixivia más cobre que el T20, a pesar de que las pruebas electroquímicas indicaban lo contrario, debido a que su descomposición genera más

especies oxidativas, esto como resultado de un mayor contenido de grupos alquilo, es decir la molécula de T80 es más grande que la de T20.

Para corroborar lo anterior se realizó una prueba (figura 53) donde se agregó distintas cantidades de H_2O_2 en solución de H_2SO_4 0.1 M, se puede observar como la señal del surfactante se pierde conforme incrementa la cantidad de H_2O_2 en solución.

La pérdida de la señal en el espectro de UV-vis del T80 puede significar en parte, la degradación del surfactante

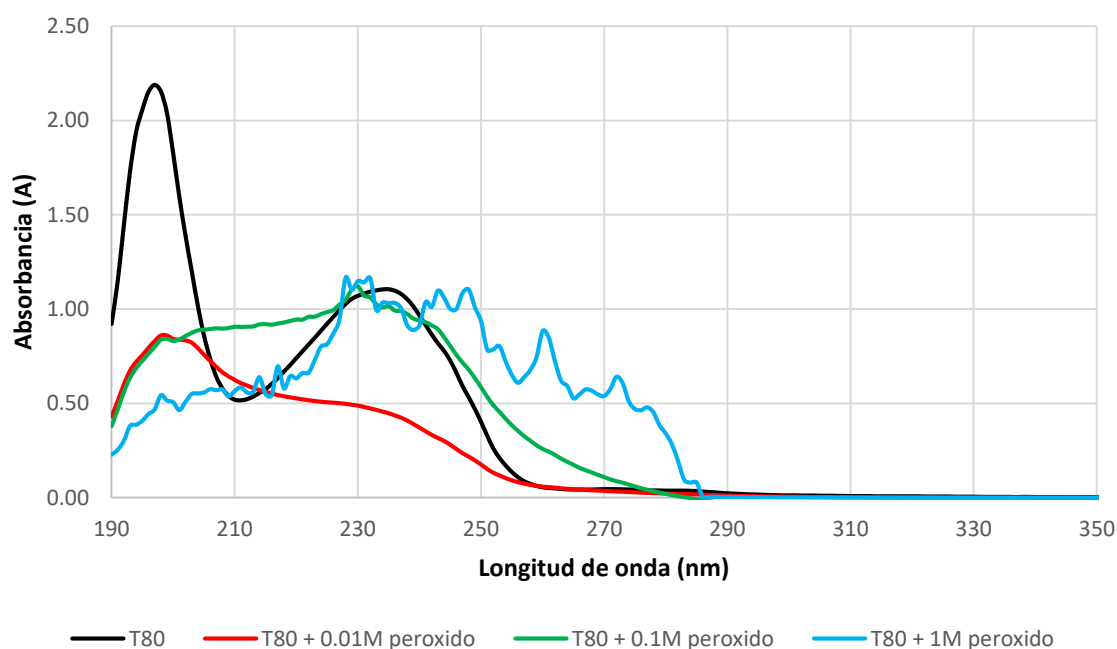


Figura 53.- Pérdida progresiva de la señal de Tween-80 mediante adición progresiva de H_2O_2 .

Aunque con la solución de etilenglicol se obtiene una ligera mayor extracción de cobre, en comparación con el T80-500, el uso de grandes cantidades de etilenglicol (una concentración 3.5M corresponde al 19% en volumen de la solución) podría causar problemas en las etapas posteriores a la lixiviación como lo son extracción

con solventes y purificación, por esta razón se considera que los sistemas con surfactante T80 serían más adecuados.

5. Estudio de impedancia electroquímica.

El efecto del surfactante y su influencia en la oxidación electroquímica de calcopirita fue evaluado mediante pruebas de impedancia electroquímica (EIS) en ausencia y presencia de T80-500. Para estas pruebas se analizó un intervalo de potencial de polarización ubicado entre el OCP y la zona de transpasivación, es decir de 640 a 820 mV.

Previo a las pruebas de EIS, en el caso de la zona transpasiva, se impuso un pulso de potencial sobre el electrodo masivo de CuFeS_2 hasta que el valor de la corriente resultante fuera estable, para lo cual se consideró una hora de polarización, tal como lo sugieren Ghahremaninezhad y col. (2010) y Nicol (2017). Inmediatamente terminada la polarización del electrodo se prosiguió con las pruebas de impedancia al potencial correspondiente. De igual forma, para pruebas al potencial de OCP, también se consideró un tiempo previo de una hora bajo esta condicionantes de realizar el análisis de EIS.

En todas las pruebas de EIS se impuso una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud y el rango de frecuencias estudiado fue de 10 kHz a 10 mHz. Para estas pruebas se fijó un muestreo de 10 puntos por década.

5.1.1 Impedancia electroquímica para solución sin surfactantes.

Del diagrama de Nyquist (figura 54) se observa que el espectro obtenido al OCP es muy similar al reportado en otros estudios (das Chagas y col. 2016, Ghahremaninezhad y col. 2010); se observa un bucle capacitivo en los potenciales

de OCP a 740 mV. Asociado a un proceso de transferencia de carga cuyas variaciones podrían ser función del estados superficial de CuFeS₂ que se establece a cada potencial .

Mientras que para potenciales de 790 y 820 mV se observó una respuesta inductiva en el límite de bajas frecuencias.

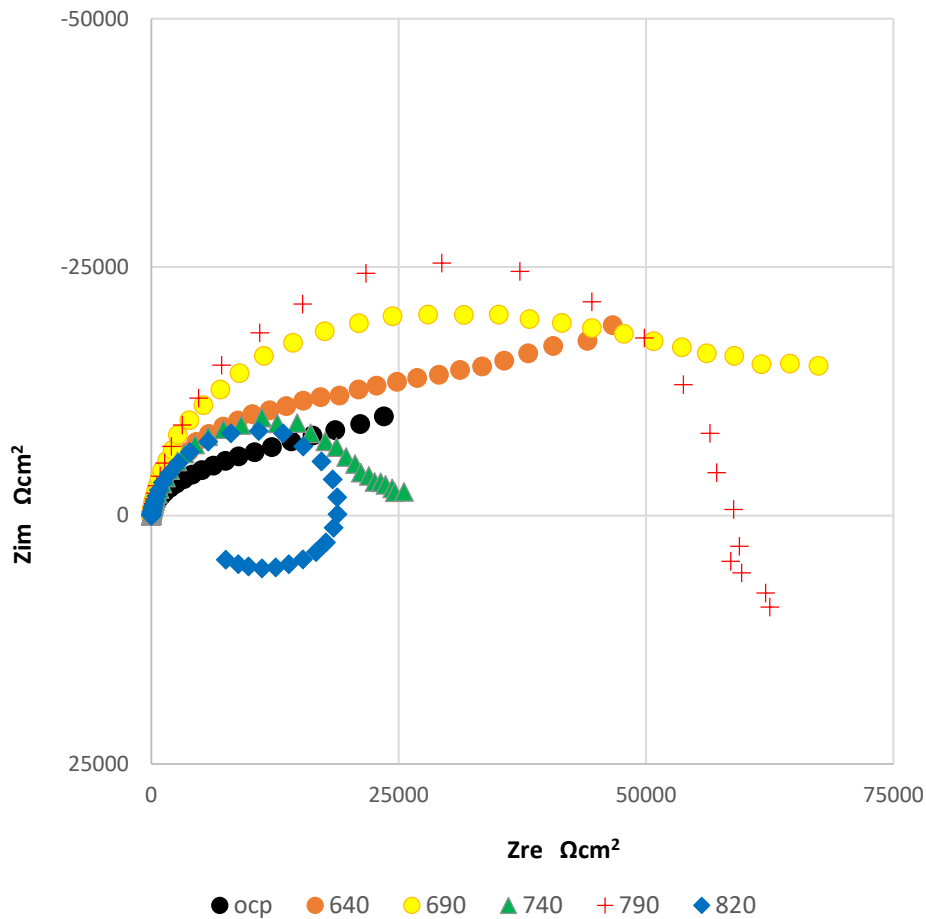


Figura 54.- Diagramas de Nyquist para solución SS a 28°C.

Así entonces, los semicírculos en la parte izquierda del espectro, (10,000 a 100 Hz) indican la presencia de una resistencia y capacitancia en paralelo; lo cual describe la resistencia a la polarización y el aporte de la doble capa eléctrica, mientras que

en la zona de bajas frecuencias (10 a 0.01 Hz parte derecha) para los espectros a OCP, 640 y 690 mV, se observa una tendencia lineal del gráfico. Para esta tendencia, sin embargo, no es fácil definir el grado de ángulo, aunque se propone que es cercano a inclinación 45° , lo cual generalmente se asocia a un proceso controlado por difusión, es decir la difusión de iones Cu(II) y Fe(II) hacia el seno de la solución.

La forma del espectro en OCP es similar a los potenciales de 640 y 690 mV, aunque estos últimos son de mayor tamaño. Esto indica que la magnitud de impedancia es mayor: los semicírculos a altas frecuencias incrementan en tamaño conforme incrementa el potencial, es decir $OCP < 640 < 690$ mV. Lo anterior, significa que al aumentar el potencial se tiene una resistencia mayor al proceso de oxidación, posiblemente debido a la naturaleza o características de la capa pasiva superficial formada. A un potencial de 740 mV la forma y tamaño del espectro cambia, disminuyendo el tamaño del semicírculo, indicando que el proceso de disolución electroquímico de la $CuFeS_2$ está cambiando.

Además, en las bajas frecuencias el proceso de difusión ya no es observable. Para un potencial alrededor de 790 mV, se pudiera considerar un mecanismo diferente de oxidación, debido a que se tienen valores positivos de la parte imaginaria de la impedancia (Z_{im}), lo cual implica la presencia de fenómenos inductivos en el proceso. Se ha sugerido que estos fenómenos están asociados con la disolución de la capa pasiva en la $CuFeS_2$ (Gharamedhazi y col. 2010). Lo anterior, se confirma a partir del espectro obtenido para 820 mV, un potencial en el cual se presenta un bucle inductivo mejor definido y más pequeño, indicando que la impedancia es menor a esta condición conocida como transpasiva, en la que se favorece la disolución de la capa pasiva.

Las observaciones anteriores se confirman mediante diagramas de Bode de módulo (figura 55) y fase (figura 56).

En el diagrama de bode módulo, en las bajas frecuencias de 0.01 a 1 Hz, se observa como la magnitud de impedancia aumenta en el orden OCP<640<690 mV, para después hacer una zona de transición en 740 mV, en donde el comportamiento muestra un cambio en acuerdo con la zona transpasiva que se hace más evidente a 820 mV.

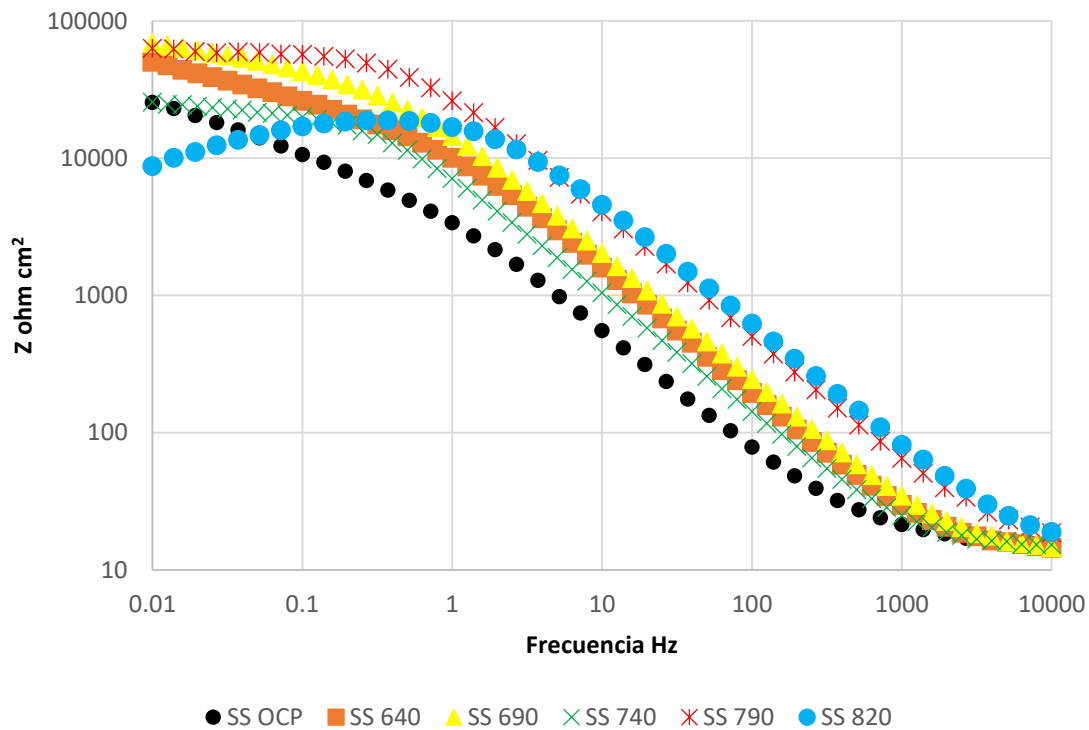


Figura 55.- Diagrama de Bode-Modulo para SS a 28°C.

En el diagrama de bode fase, en las bajas frecuencias (0.01 a 1 Hz) el ángulo aumenta en el orden OCP<640<690<740<790<820 mV. Lo anterior se relaciona con procesos de capacitancia y difusión controlada por capa finita en la capa pasiva, que son distintos dependiendo del potencial aplicado: así entonces en función del ángulo registrado se puede considerar que en el intervalo de potencial de OCP a 690 mV se tiene un proceso de capacitancia en la capa pasiva y de 790 mV a 820 mV otro proceso distinto que no involucra la capa pasiva.

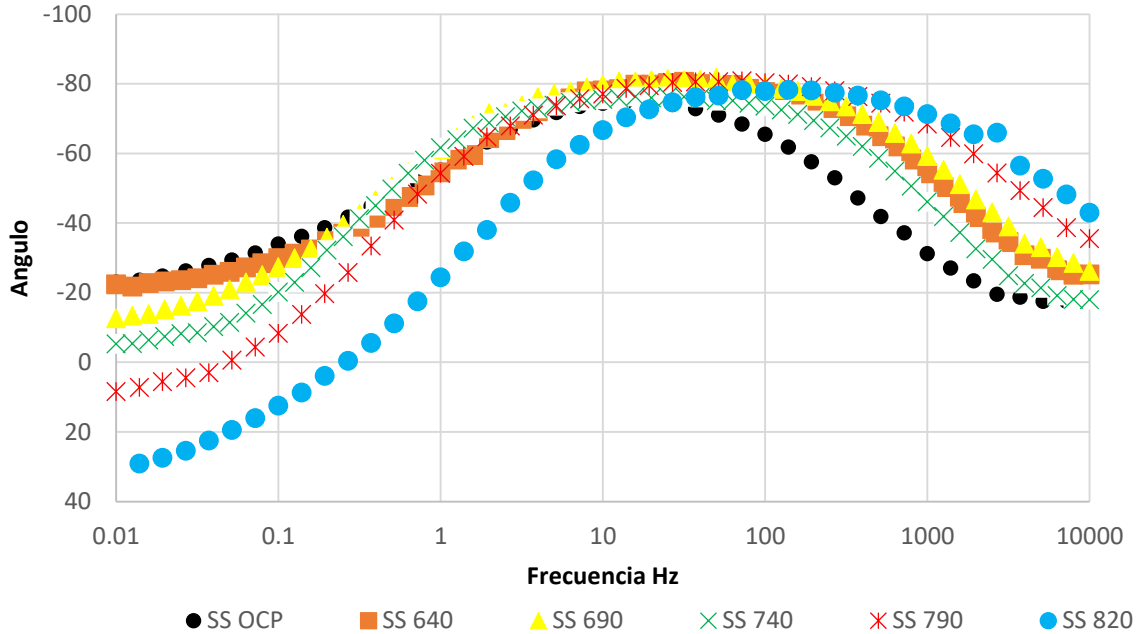


Figura 56.- Diagrama de Bode fase para SS a 28°C.

5.1.2 Impedancia electroquímica en presencia de surfactante tween 80.

Los resultados de las pruebas de impedancia con solución T80-500 se muestran en la figura 57. La forma de los espectros en este sistema no es muy diferente a los correspondientes potenciales en el sistema SS, sin embargo, en cuanto a la magnitud de las componentes real e imaginaria de la impedancia se observan diferencias importantes.

La variación en magnitud de los espectros para todos los potenciales aplicados, con la excepción de OCP, indica que todos los valores de la impedancia total son menores a los registrados en el sistema SS, esto indica en primera instancia que la adición de T80-500 disminuye la magnitud del efecto resistivo (impedancia), lo que beneficia al proceso de oxidación de CuFeS_2

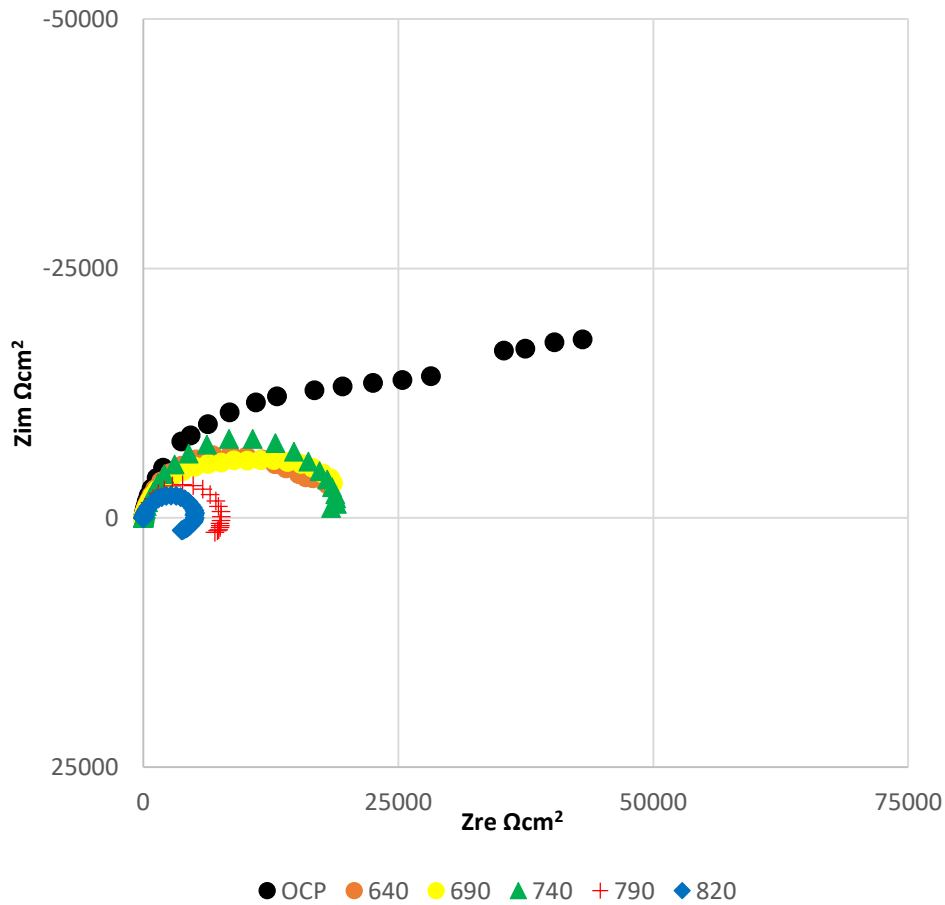


Figura 57.- Diagrama de Nyquist para T80-500 a 28°C.

El tamaño de los semicírculos, en lo que corresponde a las altas frecuencias, disminuye al aumentar el potencial, esto significa que el valor de las resistencias involucradas disminuye. Por otra parte, la capacitancia, que es análoga a la transferencia de carga, aumenta.

Es interesante notar que en el potencial de 740 mV nuevamente se tiene un mecanismo de transición que da paso a la forma obtenida a 790 mV y 820 mV, pero tal y como se ha discutido anteriormente, solo se hará un análisis en la zona de 640 mV y 690 mV.

5.1.3 Ajuste de circuitos equivalentes para el rango de potenciales de OCP a 690 mV.

Con base en los resultados de impedancia, se realizó la elección de un circuito eléctrico equivalente (CE) adecuado y capaz de describir el mecanismo de disolución pasiva que se produce sobre la calcopirita con y sin surfactante, correlacionando de esta manera los valores de potencial mixto que se obtuvieron con H_2O_2 , por lo que se analizaron los potenciales de 640 mV y 690 mV, además del OCP.

Ya que la oxidación de $CuFeS_2$ es un sistema controlado por difusión, esto en los CE de impedancia se suele representar por un elemento eléctrico llamado impedancia de Warburg (W), el cual describe la resistencia que ofrece el sistema por la difusión de especies a la interfase. Este es un término que se manifiesta a bajas frecuencias, y es utilizado en los CE propuestos para el comportamiento de $CuFeS_2$ en OCP en las investigaciones realizadas por das Chagas y col. (2016) y Rafsanjani y col. (2016).

En términos de circuitos equivalentes el comportamiento del elemento de Warburg es un intermedio entre un resistor y un capacitor, es decir un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) cuyo valor de coeficiente de idealidad sería 0.5, esto de acuerdo con la ecuación 10; la cual es una función de transferencia que describe la impedancia general de un sistema.

$$Z(\omega) = Z_{CPE} * (i\omega)^{-\alpha} \quad (10)$$

En donde:

- $Z(\omega)$: función de transferencia de la impedancia
- ω : frecuencia angular
- Z_{CPE} : impedancia del elemento de fase constante

- i : componente para describir la parte imaginaria
- α : coeficiente de idealidad (1 para capacitor, 0 para resistor, 0.5 para elemento de Warburg)

De esta manera, el elemento de Warburg se puede sustituir en el CE por un CPE cuyo valor de α sea alrededor de 0.5. Este intercambio de Warburg por CPE fue utilizado por Qingyou y col. (2016), para determinar el comportamiento de la CuFeS_2 en OCP, y en este sentido se utilizó el mismo CE en este trabajo para el intervalo de potenciales OCP-690 mV (figura 58).

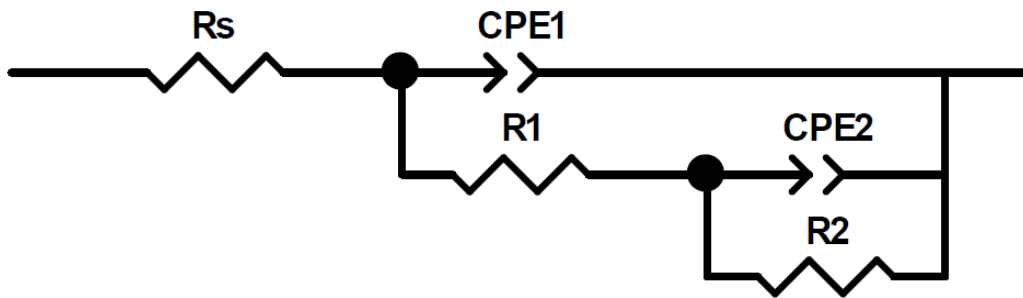


Figura 58.- Circuito equivalente propuesto para la zona de potenciales OCP-690 mV.

El ajuste del CE de los espectros de impedancia fue hecho mediante el uso del algoritmo de Levenberg-Marquardt, esto mediante el software Zview, los elementos eléctricos que componen el CE se describen en la tabla 10.

Tabla 10.- Elementos eléctricos del circuito equivalente empleado.

Elemento eléctrico	Significado
R_s	Resistencia a la solución
CPE1	Capacitancia de la doble capa
R_1	Resistencia a la transferencia de carga
CPE2	Warburg de la película pasiva
R_2	Resistencia de la película pasiva

Para los resultados obtenidos a OCP (figura 59): al no imponerse un potencial, el sistema T80-500 incrementa los valores de la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la película pasiva, y por otro lado disminuye los valores de la capacitancia. El aumento del valor de las resistencias y disminución de capacitancias se relaciona con una disminución del proceso de oxidación de CuFeS_2 , lo cual se atribuye a la adsorción de moléculas de T80 sobre la superficie del electrodo de CuFeS_2 . Este resultado se correlaciona con la investigación de Nowak y col. (2010), en donde se observó que algunos surfactantes pasivaban aún más la superficie de electrodos de CuS y Cu_2S .

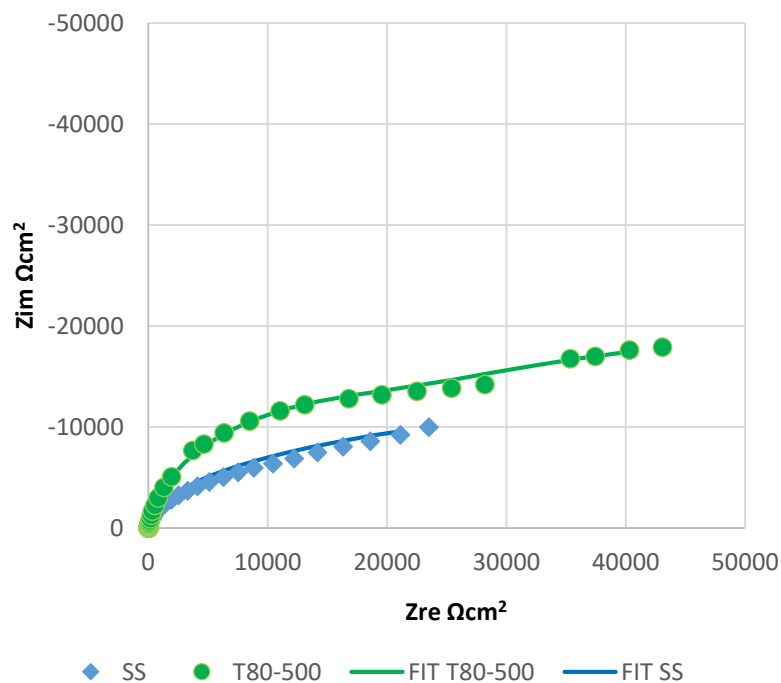


Figura 59.- Comparación de diagramas de Nyquist obtenidos a OCP, las líneas sólidas representan el ajuste al modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto.

El comportamiento del electrodo de CuFeS_2 se invierte cuando se impone un potencial anódico (figuras 60 y 61), es decir la magnitud de impedancia es mucho menor en el sistema T80-500, sugiriendo de esta manera que la adsorción del surfactante modifica las propiedades eléctricas de la capa pasiva formada.

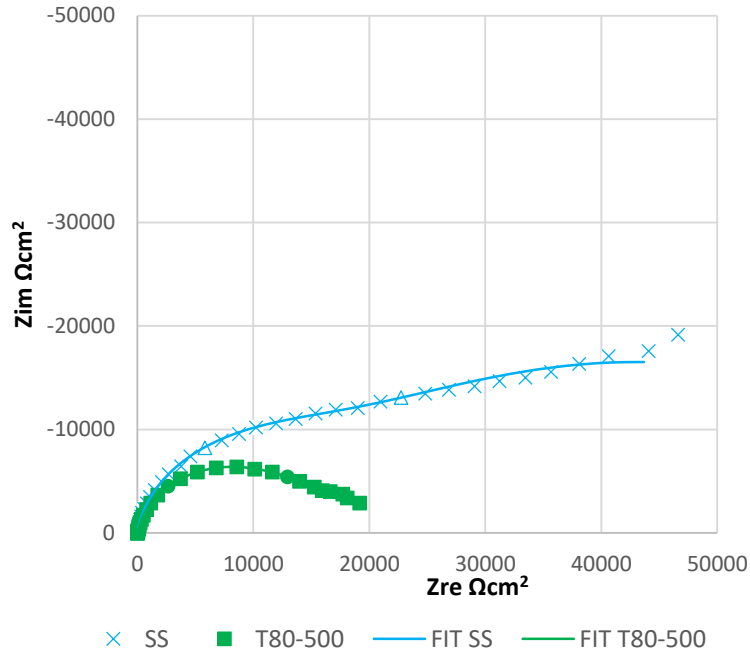


Figura 60.- Comparación de diagramas de Nyquist a 640 mV. las líneas continuas (FIT) representan el ajuste de espectros por el circuito equivalente propuesto.

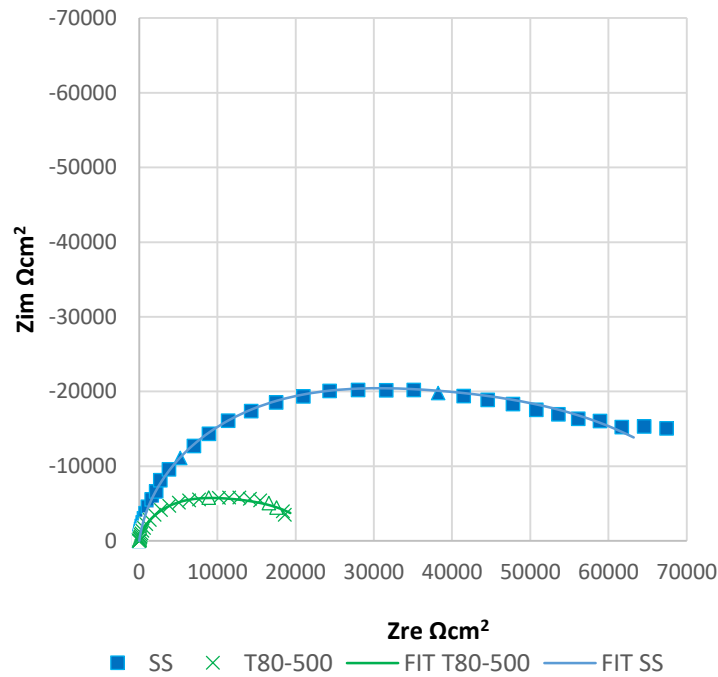


Figura 61.- Comparación de diagramas de Nyquist a 690 mV, las líneas continuas (FIT) representan el ajuste de espectros por el circuito equivalente propuesto.

Con el CE propuesto, el ajuste obtenido para todos los espectros resultó ser adecuado con una χ^2 en el orden de 1×10^{-3} . Una vez realizado el ajuste del CE, se calcularon los valores numéricos para los elementos eléctricos, la tabla 11 resume estos cálculos.

Tabla 11.- Valores obtenidos mediante el ajuste de CE a potenciales de OCP-690

Potencial (mV)	R_s (Ωcm^2)	R_1 (Ωcm^2)	%STD	CPE_1 ($\mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_1	CPE_2 ($\mu\text{F s}^n \text{cm}^{-2}$)	n_2	R_2 (Ωcm^2)	%STD
OCP SS	15.73	5,400	17.0	47.01	0.873	113	0.40	60,455	19.7
OCP T80	17.79	21,409	6.0	23.54	0.911	105	0.55	69,456	15.6
640 SS	14.00	17,800	3.9	13.87	0.916	80	0.55	67,282	9.8
640 T80	18.97	14,228	2.9	32.79	0.891	473	0.65	7,647	16.5
690 SS	13.65	36,757	3.2	10.88	0.919	64	0.60	44,220	7.5
690 T80	18.00	12,072	2.8	34.26	0.864	274	0.70	10,171	4.6

La adición de T80-500 en solución produce cambios en los procesos representados por los elementos del CE que de manera general están relacionados con la variación de las fases superficiales debido a la oxidación electroquímica de CuFeS_2 , con excepción de los valores de R_s , que para todos los potenciales evaluados presentan un incremento con respecto a los sistemas sin surfactante, esto debido a la presencia de cadenas no polares de las moléculas del surfactante.

Entre los cambios que indican un incremento en la capacidad oxidativa de CuFeS_2 cuando se agrega surfactante en solución y se trabaja en 640 y 690 mV, se encuentra la disminución de R_1 indicando una mejor polarización de la superficie.

Por otra parte, el comportamiento de CPE_1 en el sistema T80-500 tiende a aumentar contrario al sistema SS: un mayor valor de capacitancia se relaciona con el grosor de la película pasiva, es decir mientras el grosor de esta película aumente la capacitancia asociada disminuirá (Nicol 2017), asumiendo claro está, que la capacitancia es inversamente proporcional a la distancia de separación de la carga y por consecuencia a su contribución a la impedancia.

Asimismo, los cambios en n_1 asociados al CPE_1 , son debidos a la rugosidad, en este sentido una n_1 menor indica una mayor rugosidad en la superficie del electrodo, y esto se puede relacionar a una mayor porosidad. Este fenómeno también se observó en el estudio de Rafsajani y col. 2016.

En cuanto al CPE_2 , este se ajusta de mejor manera a una capacitancia anómala que a un elemento de Warburg, esto puede ser debido a la naturaleza del electrodo masivo, el cual forma una capa pasiva porosa cuando se le impone polarización, además de la competencia de otros procesos como la misma capacitancia de la capa pasiva, por lo que esta difusión se ajusta de mejor manera a una difusión de capa finita.

El cambio más importante que produce la adición de T80-500 en solución se observa en R_2 , la cual representa la resistencia de la capa pasiva a la transferencia de carga, esta disminuye considerablemente cuando se impone un potencial de 640 y 690 mV siendo hasta 7 veces menor en 640 mV.

Es importante resaltar que debido a que se utilizó el mismo CE tanto para la solución SS como para la solución T80-500, es posible decir que el mecanismo de oxidación de CuFeS_2 es el mismo, solo que en el caso de la solución T80-500 la formación de la capa pasiva sigue presente solo que quizá sea más porosa, más delgada y menos uniforme, esto debido a los valores más bajos de R_2 (tabla 11).

5.2 Mediciones de la capacitancia a frecuencia fija.

Para complementar el estudio de los circuitos equivalentes, se realizaron mediciones de la capacitancia a una frecuencia fija esto con la finalidad de evaluar el efecto de la adsorción del T80 en la superficie de CuFeS_2

. En este sentido existen especies adsorbidas que favorecen el incremento de la magnitud de la capacitancia, lo cual en principio aumentaría la oxidación de CuFeS_2 , pero es más común encontrar en la literatura especies adsorbidas que la disminuyen (Villamil y col. 1999, Nowak y col. 2010).

Estas mediciones de capacitancia suelen realizarse a una sola frecuencia para evaluar distintos potenciales, es decir por cada potencial evaluado se tiene un experimento. Generalmente los valores de frecuencia empleados son de una magnitud de 1kHz o mayores, asumiendo claro está que en el sistema se encuentra en estado estacionario.

Considerando la importancia de mantener el estado estacionario en el sistema, en un estudio de Nicol (2017) para un sistema similar al empleado en este estudio (0.3M H_2SO_4 -electrodo masivo de CuFeS_2), se determinó que el valor de la capacitancia era independiente de la frecuencia en el rango de 1kHz a 300 Hz, por lo que utilizar una frecuencia mayor arrojaría valores incorrectos de capacitancia debido a resistencias sin compensar. Dado que en dicho estudio se optó por trabajar con una frecuencia de 300 Hz, con fines comparativos en este trabajo se empleó también la misma frecuencia.

Para lograr un estado estacionario en ambos sistemas, con y sin surfactante, se impuso un pulso de potencial por una hora, y al igual que en la sección 6.1, el estudio se realizó para la zona de OCP a 820 mV.

Previo al análisis de la capacitancia, un fenómeno interesante que se observó mientras se imponía el pulso de potencial, fueron las oscilaciones registradas en la

densidad de corriente, este fenómeno fue más evidente en el sistema T80-500 durante todo el periodo de tiempo evaluado, figuras 62 y 63.

De acuerdo con el estudio de Gharamedazi y col. (2013), en el cual no se emplearon surfactantes, este fenómeno se relaciona a picaduras o poros formados en la superficie de CuFeS_2 , lo que en principio indicaría que existe una mayor porosidad en el sistema T80-500 debido a la mayor oscilación de corriente, es decir la capa pasiva pudiera tener poros que permitirían que la oxidación de la superficie se mantenga y esto sería razón para justificar las mejoras en la extracción reportadas en el capítulo 4.

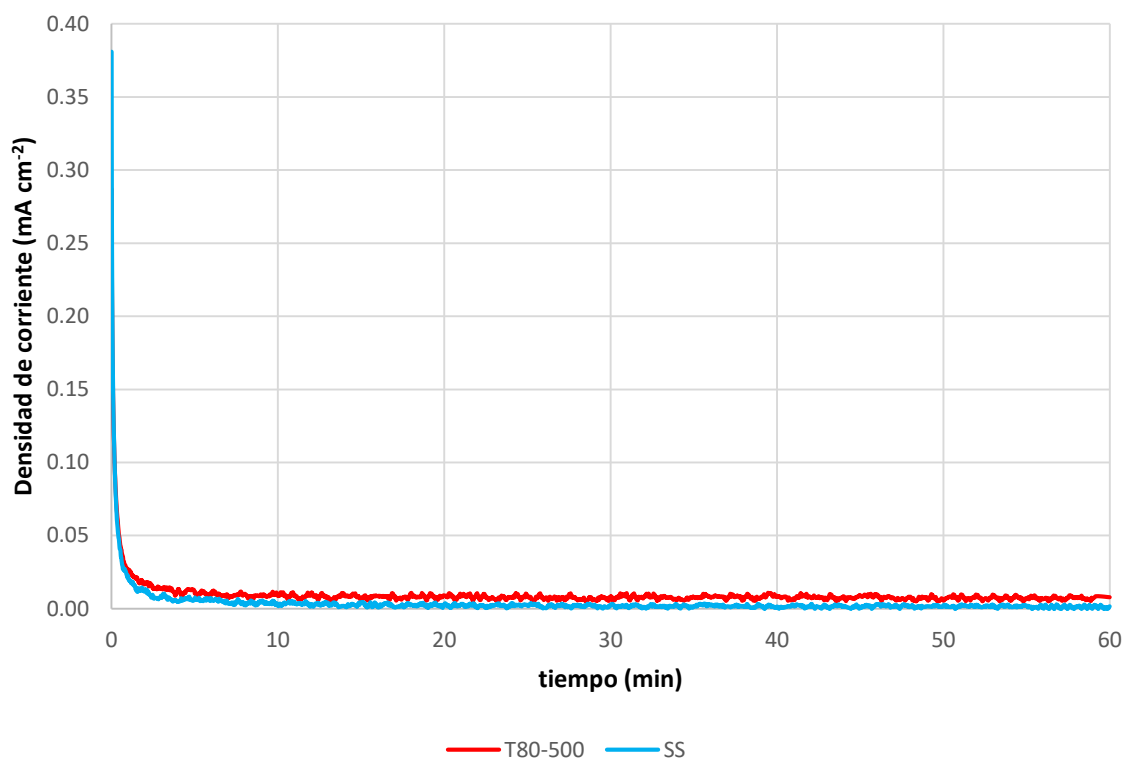


Figura 62.- Oscilaciones de corriente en el electrodo de CuFeS_2 con y sin T80-500 en solución $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, durante la polarización a 640 mV a 28°C .

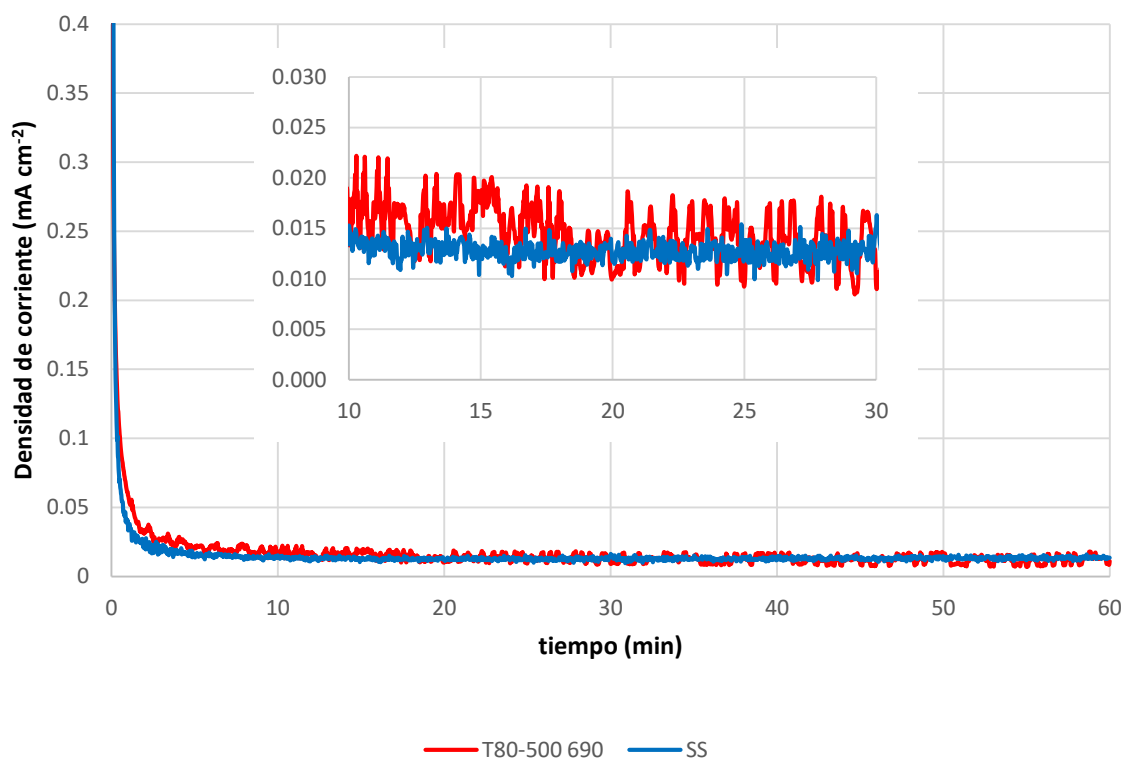


Figura 63.- Oscilaciones de corriente en el electrodo de CuFeS_2 con y sin T80-500 en solución $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, durante la polarización a 690 mV a 28°C .

Inmediato al término de la polarización y cumpliendo la condición de un estado estacionario, se midieron valores de capacitancia a cada potencial aplicado (figura 64).

Los resultados obtenidos de la capacitancia son similares a la investigación de Nicol (2017), en donde estos valores disminuían conforme el potencial aumentaba, sin embargo, en tal estudio se observó que la capacitancia tenía un incremento considerable a partir de un potencial de 1 V .

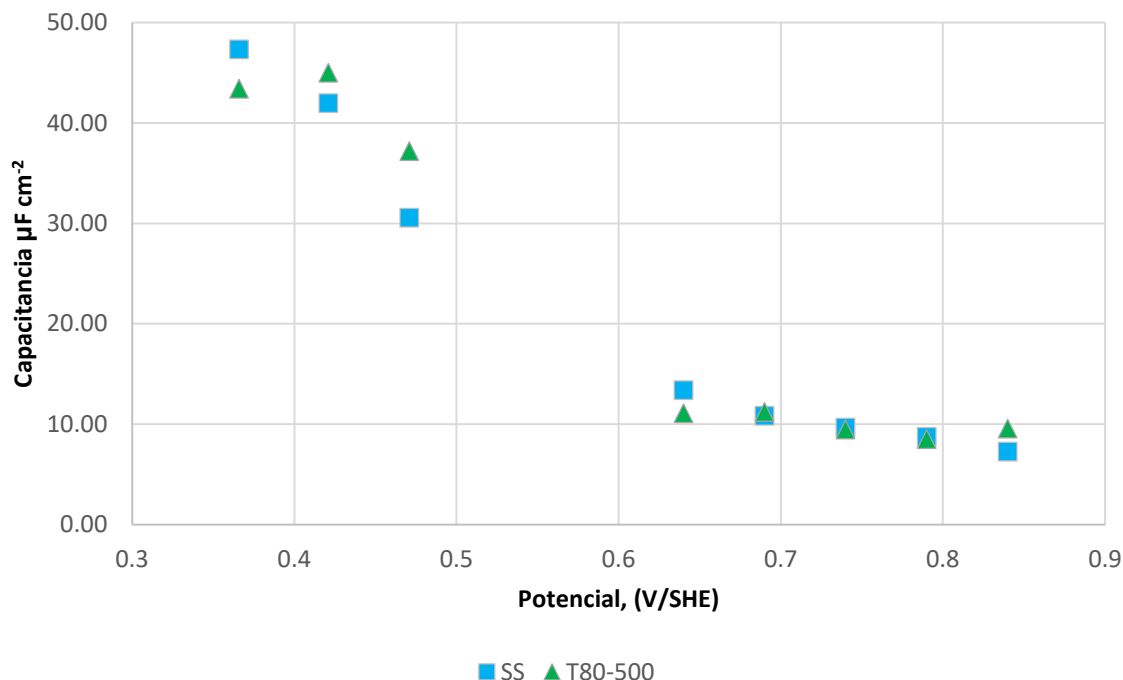


Figura 64.- Capacitancia en función del potencial aplicado, a 300 Hz y temperatura de 28°C en solución 0.1 M H₂SO₄.

Contrario a lo que se esperaba, los valores puntuales de capacitancia para los sistemas evaluados no difieren entre sí. Estos resultados sugieren entonces que la capa pasiva puede tener el mismo grosor en ambos sistemas lo cual sin embargo no es un resultado que esté acorde con otras mediciones aquí presentadas. Con el fin, de establecer si esto involucra un factor cinético, se decidió aumentar el tiempo de polarización, en la zona de potenciales de interés (figura 65).

Al aumentar el tiempo de polarización del electrodo de mineral masivo a 1.5, 2.5 y 4 horas, en ausencia de surfactante, se puede observar que la capacitancia como medida directa de la formación de la capa pasiva, es función del tiempo, es decir se observan valores menores de capacitancia al incrementar el tiempo de polarización.

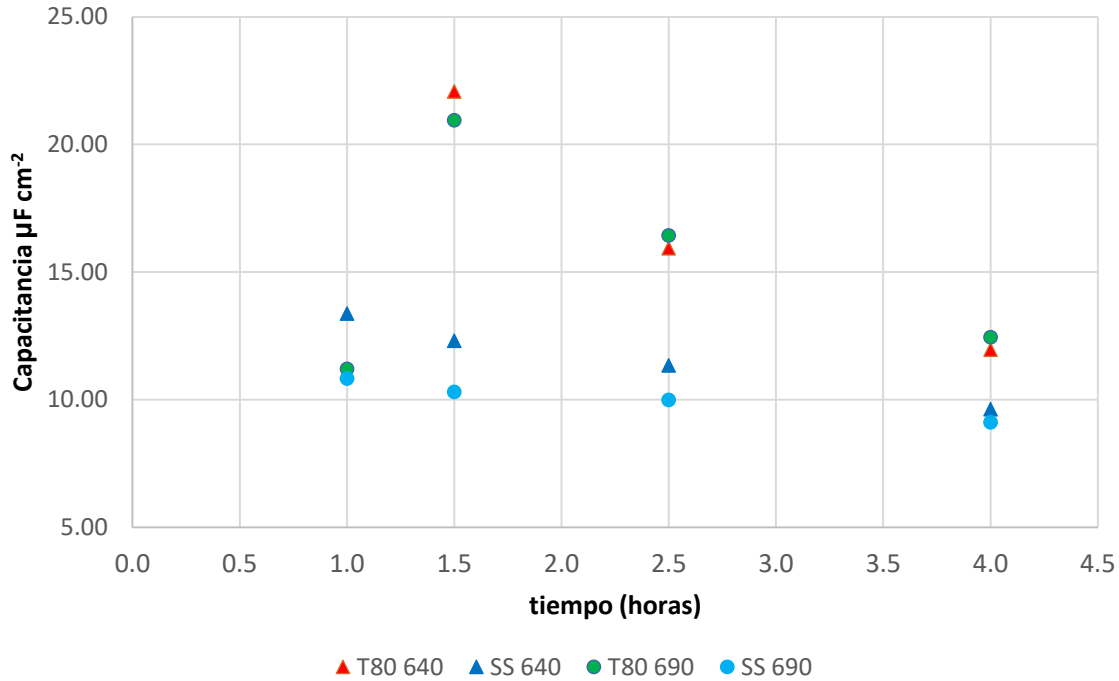


Figura 65.-Capacitancia en función del tiempo para potenciales de 640 mV y 690 mV, a 300 Hz y temperatura de 28°C.

Es importante notar la diferencia que provoca el surfactante T80-500, con el cual se obtienen valores mayores de capacitancia, los cuales de igual manera tienden a disminuir conforme transcurre el tiempo.

Dado que las medidas de capacitancia deberían ser inversamente proporcionales al grosor de la capa pasiva y por lo anteriormente discutido, se propone que al emplear T80-500 la capa puede ser más porosa, justificando así la mayor extracción de cobre observada.

Conclusiones y recomendaciones.

El uso de surfactantes no iónicos modifica la superficie de calcopirita y promueve potenciales más positivos en presencia de agentes oxidantes. Cuando se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante se registró una mayor oxidación del mineral que favoreció la extracción de cobre. Por otro lado, aunque hay un efecto en la capa pasiva, este parece ser solo parcial, ya que solo retarda su formación. Por lo tanto, los surfactantes no iónicos, no logran inhibir la pasivación y aunque hay mejoras en la lixiviación esta sigue estando limitada.

Un estudio cinético de la adsorción del surfactante tween 80 mostró que esta procede rápidamente, por lo que esto asegura que el surfactante tiene influencia en la formación de la capa pasiva modificando así sus propiedades entre ellas la porosidad y grosor, lo cual sin embargo se modifica con el tiempo.

El uso de surfactantes no iónicos en la lixiviación ácida de CuFeS_2 con 1 M de H_2O_2 permitió alcanzar potenciales mayores a 640 mV, los cuales fueron superiores a los registrados empleando iones de Fe(III). Estos valores se sitúan en la zona denominada pasiva según lo identificado mediante voltamperometría lineal. Asimismo, se encontró que en la zona transpasiva los surfactantes tendrían una mayor oxidación de la superficie. Lo anterior, sin embargo, no es posible lograrlo con oxidantes convencionales como el H_2O_2 y Fe(III).

Por otra parte, con el estudio cronoamperométrico, se confirmó que los procesos de oxidación en la superficie de CuFeS_2 a potenciales entre 640 y 690 mV, son modificados con el uso de surfactantes no iónicos promoviendo que la oxidación de la superficie de CuFeS_2 aumente.

El hecho de que los resultados de impedancia, con y sin uso de surfactantes, se ajusten al mismo circuito equivalente, indica que el proceso de oxidación involucrado procede mediante el mismo mecanismo, y que la película pasiva está presente, aunque en apariencia con diferencias en su estructura (espesor y/o

porosidad), las cuales se van modificando conforme avanza el proceso de lixiviación.

Aunque la extracción de cobre con el sistema EG-3.5, es ligeramente mayor que la del sistema T80-500, no se considera adecuado, debido a la concentración que es necesaria para obtener dicho resultado. Lo anterior, debido a que una concentración 3.5M corresponde al 19% de la solución, mientras que con el tween 80 solo se requieren 500 mg por cada litro de solución, lo cual hace que este último sea más adecuado tanto desde un punto de vista económico como de operación, si se pretende escalar el proceso. Cabe mencionar que otra limitante para la escala de proceso es la concentración alta de peróxido de hidrogeno empleada (1 molar de H_2O_2 corresponde a casi 7% volumen de la solución), por lo que esto es otro aspecto importante que considerar.

En futuros estudios de lixiviación con surfactantes es importante considerar el efecto de otros tipos de agente oxidante y evaluar el desempeño que se tendría en condiciones típicas de un proceso de lixiviación en terreros.

Las diferencias que se observaron en la extracción de cobre con los dos polisorbatos empleados, T20 y T80, radican en que la molécula de T80 es más grande. Por lo que se puede asumir que la oxidación de $CuFeS_2$ con T20 es inicialmente más rápida debido a una mayor adsorción en la superficie, esto al ser una molécula más pequeña, sin embargo, al momento de su descomposición el T80 generaría mayor cantidad de especies oxidativas en la superficie lo que produciría una mayor extracción de Cu en el sistema T80-500.

Por otro lado, aumentar la concentración de surfactante T80 resulta en una mayor extracción de cobre y hierro, sin embargo, se tienen problemas operativos debido a la espuma formada. Por lo que es deseable evaluar el efecto de otros surfactantes no iónicos menos espumosos.

Referencias.

- Adebayo, A., Ipinmoriti, K., & Ajayi, O. (2003). Dissolution Kinetics of Chalcopryrite with Hydrogen Peroxide in Sulphuric acid Medium. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 17, pp 213-218.
- Ai-Chun, M., Wu, A.-X., Wang, Y.-m., & Hou, C.-l. (2016). Optimization and mechanism of surfactant accelerating leaching test. *J. Central South University*, 23, pp 1032-1039.
- Biegler, T., & Swift, D. (1979). Anodic electrochemistry of chalcopryrite. *Journal of applied electrochemistry.*, 9, pp 545-554.
- Castillo, E., & Cantallopts, J. (2015). Tecnologías en fundiciones del cobre. *Dirección de estudios y políticas públicas. Comisión chilena del cobre*, pp 1-25.
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93, pp 81-87.
- Crundwell, F. K. (2015). The semiconductor mechanism of dissolution and the pseudo-passivation of chalcopryrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 54, pp 279-288.
- Dakubo, F., Baygents, J. C., & Farrell, J. (2012). Peroxodisulfate assisted leaching of chalcopryrite. *Hydrometallurgy*, 121-124, pp 68-73.
- das Chagas, T., Marshala, E., Walisson, H., Matencio, T., & Freitas, V. (2016). Electrochemical study of chalcopryrite dissolution in sulfuric, nitric and hydrochloric acid solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 149, pp 25-33.
- Debernardi, G., & Carlesi, C. (2013). Chemical-Electrochemical approaches to the study passivation of chalcopryrite. *Mineral Processing & Extractive Metall*, 34, pp 10-41.
- Diankun, L., Wei, W., Yongfeng, C., Feng, X., & Kaixi, J. (2016). Thermodynamic analysis of posible chalcopryrite dissolution mechanism in sulfuric acid aqueous solution. *Metals*, 6, pp 303.
- Donbrow, M., Azaz, E., & Pillersdorf, A. (1978). Autoxidation of polysorbates. *Journal of pharmaceutical sciences*, 67, pp 1676-1681.
- Dutrizac, J. E. (1989). Elemental sulphur formation during the ferric sulfate leaching of chalcopryrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28, pp 337-344.
- Dutrizac, J., & MacDonald, R. (1974). Ferric ion as a leaching medium. *Mineral science engineering*, 6, pp 59-100.
- Eid, S., & Hassan, W. (2015). Chemical and Theoretical Studies for Corrosion Inhibition of Magnesium in Hydrochloric Acid by Tween 80 Surfactant. *International Journal of Electrochemical Science.*, 10, pp 8017-8027.

- Franklin, T., Adeniyi, W., & Nnodimele, R. (1990). The electro-oxidation of some insoluble inorganic sulfides, selenides, and tellurides in cationic surfactant-aqueous sodium hydroxide systems. *Journal of electrochemistry society*, 137, pp 480-484.
- Ghahremaninezhad, A. D. (2010). Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta.*, 55, pp 5041-5056.
- Ghahremaninezhad, A., Dixon, D., & Asselin. (2013). Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, pp 97-112.
- Guobao, C., & Hong, Y. (2016). Electrochemical Study of Oxygen Reduction Reaction on Natural Chalcopyrite in Sulfuric Acid and Ferric Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, 11, pp 34-44.
- Hackl, R. P., Dreisinger, D. B., Peters, E., & King, J. A. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching media. *Hydrometallurgy*, 39, pp 25-48.
- Havlik, T., & Kammel, R. (1995). Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition. *Minerals Engineering*, 8, pp 1125-1134.
- Holmes, P. R., & Crundwell, F. K. (2013). Polysulfides do not cause passivation: Results from the dissolution of pyrite and implications for other sulfides minerals. *Hydrometallurgy*, 139, pp 101-110.
- Joo, P. (1998). Interfacial electrochemistry of colloid-modified electrodes. *Colloids and Surfaces*, 141, pp 337-346.
- Kissinger, P., & Heineman, W. (1996). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Lazaro, I. (2002). Electrochemical leaching of chalcopyrite. *Tesis de doctorado.*, pp 54-62. Murdoch University, Australia.
- Lazaro, I., & Nicol, M. (2006). A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry.*, 36, pp 425-431.
- Lazaro, I., Cruz, R., González, I., & Monroy, M. (1997). Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media. *International Journal of Mineral Processing*, 50, pp 63-75.
- Lazaro, I., Martinez, N., Rodriguez, I., Arce, E., & Gonzalez, I. (1995). The use of carbon paste electrodes with non-conducting for the study of minerals: Chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 38, pp 277-287.
- Leja, J. (1982). *Surface Chemistry of Froth Flotation*. Plenum Press.
- Maggio, E. (2012). Polysorbates, peroxides, protein aggregation, and immunogenicity – a growing concern. *J. Excipients and Food Chem*, 3, pp 45-53.

- Mahajan, V., Misra, M., Zhong, K., & Fuerstenau, M. (2007). Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering*, 20, pp 670-674.
- Moreno, E. M., Casillas, N., Cruz, R., Larios-Duran, R., Lara, R., & Barcenas, M. (2013). Adsorption Study of Sodium Isopropyl Xanthate On Chalcopyrite. *ECS transactions*, 47, pp 69-75.
- Mori, V., Aguiar, M., & Medeiros da Silva, P. (2008). The advantage of CTAB (cetyl-three-ethyl-ammonium-bromide) use on the electroleaching of copper sulphides flotation concentrate. *The minerals, metals & materials society*, pp 207-212.
- Moyo, T., & Petersen, J. (2016). Study of the dissolution of chalcopyrite in solutions of different ammonium salts. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116, pp 509-516.
- Nicol, M. (2017). The use of impedance measurements in the electrochemistry of the dissolution of sulfide minerals. *Hydrometallurgy*, 169, pp 99-102.
- Nicol, M. J., & Lazaro, I. (2002). The role of Eh measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 63, pp 15-22.
- Nowak, P. (2010). Influence of Surfactant Adsorption on the Leaching of Copper Sulfides. *ECS Transactions*, 28, pp 143-153.
- Olubambi, P., & Potgieter, J. (2009). Investigations on the mechanisms of sulfuric acid leaching of chalcopyrite in the presence of hydrogen peroxide. *Mineral Processing & Extractive Metall.*, 30, pp 327-345.
- Olvera, O., Rebolledo, M., & Asselin, E. (2016). Atmospheric ferric sulfate leaching of chalcopyrite: Thermodynamics, kinetics and electrochemistry. *Hydrometallurgy*, 165, pp 148-158.
- Peng, A.-a., Liu, H.-c., Nie, Z.-y., & Xia, J.-l. (2012). Effect of surfactant Tween-80 on sulfur oxidation and expression of sulfur metabolism relevant genes of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, pp 3147-3155.
- Qingyou, L., Kai, Z., Xiaoying, W., & Heping, L. (2016). Study of the Electrochemical Passive-Active Transition of Chalcopyrite in Acidic Solution. *International Journal of electrochemical science*, 11, pp 7089-7098.
- Rafsanjani-Abbasia, A., & Davoodib, A. (2016). Electrochemical Characterization of Natural Chalcopyrite Dissolution in Sulfuric Acid Solution in Presence of Peroxydisulfate. *Electrochimica Acta*, 212, pp 921-928.
- Ren, M.-M., Yuan, X.-Z., Zhu, Y., Huang, H.-j., Zeng, G.-m., Li, H., . . . Lin, N.-b. (2014). Effect of different surfactants on removal efficiency of heavy metals in sewage sludge treated by a novel method combining bio-acidification with Fenton oxidation. *Central South University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 21, pp 4623-4629.

- Ruiz, Á., & Lapidus, G. (2017). Study of chalcopryrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media. *Hydrometallurgy*, 169, pp 192-200.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., & Schippers, A. (2001). (Bio)chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 59, pp 159-175.
- Sandoval, P., Pool, D., & Schultze, E. (1990). Effect of nonionic surfactants on chalcopryrite leaching under dump chemical conditions. *US Bureau of mines, report of investigations.*, pp 1-12.
- Sengwa, R., & Sankhla, S. (2008). Characterization of ionic conduction and electrode polarization relaxation processes in ethylene glycol oligomers. *Polymer Bulletin*, 60, pp 689–700.
- Solis Marcial, O. J., & Lapidus, G. T. (2013). Improvement of chalcopryrite dissolution in acid media using polar organic solvents. *Hydrometallurgy*, 131-132, pp 120-126.
- Solis Marcial, O. J., & Lapidus, G. T. (2014). Chalcopryrite leaching in alcoholic acid media. *Hydrometallurgy*, 147-148, pp 54-58.
- Tong, L., & Dreisinger, D. (2009). Interfacial properties of liquid sulfur in the pressure leaching of nickel concentrate. *Minerals Engineering*, 22, pp 456-461.
- Urbano, G., Lazaro, I., Rodriguez, I., Reyes, J., Larios, R., & Cruz, R. (2016). Electrochemical and spectroscopic study of interfacial interactions between chalcopryrite and typical flotation process reagents. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 23, pp 127-136.
- Villamil, R., Corio, P., Rubim, J., & Agostinho, S. (1999). Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472, pp 112-119.
- Viramontes-Gamboa, G., Rivera Vazquez, B., & Dixon, D. (2007). The active-passive behavior of chalcopryrite comparative study between electrochemical and leaching responses. *Journal of the electrochemical society*, 154, pp 299-311.
- Wei Liu, Hong, & Tong. (2015). Catalytic effects of activated carbon and surfactants on bioleaching of cobalt ore. *Hydrometallurgy*, 152, pp 69-75.
- Wuelfing, P., Kosuda, K., Templeton, A., Harman, A., Mowery, M., & Reed, R. (2006). Polysorbate 80 UV/vis spectral and chromatographic characteristics - defining boundary conditions for use of the surfactant in dissolution analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41, pp 774-782.
- Zhuoyue Lan, Yuehua Hub, & Wenqing Qin. (2009). Effect of surfactant OPD on the bioleaching of marmatite. *Minerals Engineering*, 22, pp 10-13.