



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS  
FÍSICO-MATEMÁTICAS  
“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”

División de Estudios de Posgrado

“Estudio Electroquímico para el Diseño y Construcción  
de un Reactor para la Lixiviación Transpasiva de la Calcopirita”

TESIS

Para obtener el grado de:  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Física

PRESENTA:

**Ing. Silvano Velázquez Roque.**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa**

MORELIA MICHOACÁN, OCTUBRE 2012.



## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Física y a cada una de la personas que influyeron en mi formación.

A mi asesor el Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa, por la oportunidad de formar parte de sus tesis, por su paciencia y tiempo prestado durante la realización del trabajo, tanto en el laboratorio como en la revisión del escrito final.

A los integrantes de la comisión revisora: la Dra. Mary Carmen y Monserrat Peña Gomar, al Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez, al Dr. Rafael González Campos y al Dr. Joaquín de la Torre Medina, por sus correcciones y el tiempo dedicado al presente proyecto.

A Renato responsable del taller de Ingeniería Mecánica, por su ardua labor y orientación en el maquinado del reactor electroquímico.

Así como también al Dr. Francisco Javier Domínguez Mota, por todo su apoyo y enseñanza al iniciar esta maestría, al cual agradezco infinitamente.

A mis compañeros y amigos; Jesús y Rafael García Ruíz, en especial a Rafael mi más sincero agradecimiento porque siempre estuvo apoyándome, por sus consejos y palabras de aliento.

A mi madre Josefina por su apoyo incondicional que me brindó durante toda mi maestría y demás estudios, por sus valiosos consejos, cariño y amor. A mis hermanos Leonardo, Salvador, Yolanda, Karina, Isabel y Erik gracias por su apoyo. Muchas gracias.

A Edith, por todo su apoyo, comprensión y paciencia, pero sobre todo por su gran amor.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado con una beca de Maestría para cursar el último año del programa de estudios de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Física. Así mismo, agradezco el apoyo brindado por la Coordinación General de Estudios de Posgrado de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme apoyado con una beca para cursar el primer año del programa.

## **DEDICATORIA**

A mi madre Josefina Roque quien ha puesto los cimientos de mi vida, sin los cuales yo no podría ser la persona que hoy en día soy, le agradezco infinitamente el estar a mi lado a ella a quien le admiro su fortaleza y su carácter. Gracias por todo el apoyo, las atenciones, los cuidados y todo el cariño y afecto que me has dado.

## ÍNDICE

RESUMEN .....	1
---------------	---

### CAPÍTULO 1

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	5
1.1 DESCRIPCIÓN, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA.....	5
1.2 ANTECEDENTES Y REVISIÓN DE LITERATURA.....	10
1.2.1 Microelectroquímica de la calcopirita .....	10
1.2.2 Nuevos procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de la calcopirita.....	21
1.2.3 Efecto del pH en la lixiviación transpasiva de calcopirita.....	23
1.3 OBJETIVOS .....	24
1.3.1 Objetivo general: .....	24
1.3.2 Objetivos Particulares:.....	24
1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS .....	24

### CAPÍTULO 2

<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	25
2.1 FABRICACIÓN DE MICROELECTRODOS .....	25
2.1.1 Microelectrodos de fibra de Carbón .....	25
2.1.2 Microelectrodo de platino.....	27
2.1.3 Microelectrodo de acero inoxidable 304 .....	28
2.2 ELECTRODOS MASIVOS .....	28
2.3 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS Y ARREGLO EXPERIMENTAL .....	30
2.3.1 Descripción de la celda electroquímica .....	30
2.3.2 Técnicas electroquímicas empleadas .....	35
2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	37
2.5. MICROMANIPULACIÓN Y VIDEOMICROSCOPIA.....	38
2.6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL CIRCUITO DE PRODUCCIÓN .....	39

### **CAPÍTULO 3**

<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	43
3.1 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE ACEROS INOXIDABLES .....	43
3.1.1 Acero 416 .....	444
3.1.2 Acero 304 .....	46
3.1.3 Acero 316L .....	47
3.1.4 Comportamiento de la calcopirita.....	48
3.1.5. Comparación del comportamiento de aceros inoxidables vs. calcopirita....	49
3.1.6 Comportamiento de la corriente vs pH del acero 304 y 316L .....	51
3.2 ELECTROQUÍMICA DE PARTÍCULAS EN CONTACTO ELÉCTRICO CON ACERO 304 Y PLATINO .....	53
3.2.1 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con acero 304 .....	54
3.2.2 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con alambre de platino y acero 304 .....	57
3.2.3 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con platino .....	60
3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	65
3.4 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO .....	69
3.5 LIXIVIACIÓN DE PARTÍCULAS DE CALCOPIRITA CON EL REACTOR ELECTROQUÍMICO .....	75
3.5.1 Lixiviación transpasa de las partículas de calcopirita en el reactor electroquímico .....	76
3.5.2 Azufre residual estudiado por Microscopía Óptica .....	78
3.5.3 Azufre residual y Microscopia Electrónica de Barrido .....	79
3.6 FORMACIÓN DE BURBUJAS DE OXÍGENO .....	82
3.7 DISCUSIÓN .....	84

### **CAPITULO 4**

<b>CONCLUSIONES</b> .....	87
<b>REFERENCIAS</b> .....	90

## RESUMEN

En esta tesis se realizó un estudio electroquímico cuyos objetivos principales fueron:

- i) Definir los materiales de construcción más adecuada para fabricar un reactor electroquímico prototipo encaminado a lixiviar concentrados de calcopirita en el régimen transpasivo de potenciales.
- ii) Estudiar el comportamiento electroquímico de las micropartículas de calcopirita cuando están en contacto directo con el material de construcción seleccionado y
- iii) Construir una primera versión prototipo del reactor y evaluar su desempeño, con el objetivo de identificar las condiciones necesarias para el escalamiento a nivel industrial de los fenómenos observados sobre micropartículas individuales.

De la literatura se sabe que si se desea lixiviar calcopirita en una solución acuosa ácida en medio sulfato, es necesario aplicar a la interface mineral/solución potenciales eléctricos interfaciales bien definidos, que van del potencial de circuito abierto (este es el potencial que se establece de forma natural al introducir la muestra del mineral a la solución ácida) a  $\sim 510$  mV (vs SCE), o bien, potenciales transpasivos. Solo a esos potenciales es posible lixiviar el mineral.

Si por el contrario se aplican potenciales entre los 510 mV y el inicio del potencial transpasivo (que depende de la temperatura y el pH), la calcopirita se pasiva, no reacciona y no se disuelve. Si se desea construir un reactor electroquímico capaz de lixiviar el mineral, debe necesariamente construirse de un material que sea electroquímicamente inerte a los potenciales a los cuales la calcopirita no lo es y se desintegra, disolviéndose como iones cúprico y férrico/ferroso a la solución, quedando únicamente azufre sólido como residuo. Encontrar este material fue el primer objetivo, para alcanzarlo se realizaron a diferentes pH's estudios de Voltametría Lineal sobre aceros inoxidables, 416, 304 y 316L. Se compararon sus comportamientos electroquímicos con el de la calcopirita,

encontrándose que el material de construcción más económico que cumple con el comportamiento electroquímico descrito, es el acero inoxidable 304.

Estudiando las variaciones de la estabilidad electroquímica de este acero con el pH a los potenciales transpasivos de la calcopirita, se encontró que únicamente es estable a pH's iguales o mayores a 2.5.

Una vez que los estudios electroquímicos mostraron que este material de construcción resiste los potenciales a los cuales la calcopirita se desintegra, se procedió a realizar un estudio del comportamiento electroquímico de micropartículas de calcopirita que se encuentran en contacto directo con este material de construcción. Este estudio se realizó con el objetivo de identificar si el comportamiento electroquímico reportado en la literatura, que generalmente se realiza sobre materiales no conductores, se ve o no modificado cuando las micropartículas minerales están en contacto con un material conductor como lo es el acero inoxidable 304.

Cabe mencionar que la electroquímica de muchos sistemas se ve modificada considerablemente cuando los materiales están en contacto físico con materiales de naturaleza diferente, efecto conocido en la literatura como pares galvánicos.

En esta parte del estudio, efectivamente se observaron por primera vez fenómenos nuevos, uno de ellos y el que más atañe a este estudio, es que al aplicar potenciales transpasivos sobre micropartículas de calcopirita que están en contacto eléctrico con el acero, el agua que se encuentra justo en el punto de contacto entre el acero y la micropartícula, también empieza a reaccionar, formando burbujas de oxígeno. Este fenómeno no se observa si el estudio se realiza con otro material distinto al acero inoxidable, como lo es el platino o el grafito.

Este estudio es el primero en que se reporta este fenómeno. La reacción electroquímica del agua se da prácticamente a la par que la de la micropartícula mineral.

Ya que fue establecido el acero inoxidable 304 como un material adecuado de construcción, y de haber demostrado que las micropartículas de calcopirita efectivamente se pueden disolver a potenciales transpasivos cuando están en contacto con dicho acero, se procedió a diseñar y fabricar una versión prototipo del reactor electroquímico, congruente con el comportamiento tanto del material de construcción como del mineral.

El reactor fue construido en los laboratorios y tornos de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la UMSNH, está elaborado de PVC (Policloruro de vinilo) y acero inoxidable austenítico 304, compuesto de 7 partes, 4 de ellas son fabricadas de PVC, material que fue seleccionado para evitar sea polarizado por una diferencial de potencial y soportar un agente corrosivo. Las otras 3 piezas restantes son fabricadas de acero inoxidable 304, estas son piezas que serán sometidas a potenciales externos alrededor de 1.2 V (vs. SCE). Dos de estas partes tienen forma de disco que funcionan como una prensa para poder disolver una monocapa de micropartículas de calcopirita, haciendo presión entre ellas y girando el disco que se encuentra en la parte superior justamente embonado con el Eje Giratorio Polarizado de acero 304. Un Disco Fijo de acero está incrustado en la Cámara de Reacción electroquímica, en esta cámara se adiciona 80 ml de una solución ácida (agua desionizada y ácido sulfúrico) a pH 2.5 y en ella se llevan a cabo todas las reacciones.

Al estudiar el desempeño del reactor, se encontró que las burbujas de oxígeno producidas en el contacto entre el acero y las partículas, representan un enorme problema para su buen desempeño, ya que las burbujas al ser presionadas entre las dos placas metálicas de acero utilizadas para aplicar el potencial eléctrico a las partículas, se expanden considerablemente desplazando al líquido necesario para que se lleve a cabo la reacción.

Un análisis químico y de imágenes realizadas por microscopía electrónica de barrido a las partículas polarizadas con el reactor, muestra que efectivamente se comienzan a disolver y que se forma azufre elemental como residuo único de la reacción.

Desafortunadamente la generación de las burbujas de oxígeno gaseoso detiene la reacción y el reactor en su versión actual, no tiene la capacidad para seguir disolviéndolas.

Este estudio, encaminado a entender el comportamiento electroquímico básico tanto de los materiales de construcción como del mineral, con el objetivo último de construir reactores a nivel industrial, nos ha mostrado que el escalamiento de micropartículas a prototipos industriales presenta nuevos retos, que no eran conocidos y que deben vencerse para poder llegar a la aplicación industrial del fenómeno de la transpasividad electroquímica. Principalmente relacionados con los efectos negativos de la formación de burbujas de oxígeno gaseoso. Aunque no se alcanzó a hacer en el periodo que comprende el desarrollo de esta tesis, se planea como trabajo necesario para evitar la formación de burbujas, realizar recubrimientos por “spray pirolisis” sobre el acero inoxidable utilizado, o bien implementar en la versión actual del reactor un sistema a presión para extraer continuamente el oxígeno gaseosos de forma continua y evitar así que se acumule y detenga las reacciones.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

En este capítulo primero se describe cual es el sistema y fenómenos que se desea estudiar y entender en este trabajo de tesis, así como su justificación e importancia. Después se procede a presentar una revisión de la literatura pertinente con la finalidad de colocar el estudio en su debido contexto científico, lo que permitirá tener una apreciación clara de las contribuciones que se lograron, y que se presentarán en el capítulo de resultados. Enseguida se describen los objetivos del trabajo y finalmente se presenta la forma en que está organizada la tesis.

### 1.1 DESCRIPCIÓN, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

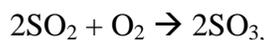
La calcopirita es un mineral con la estequiometría dada por la siguiente fórmula:  $\text{CuFeS}_2$ , que se ha formado en la naturaleza sin intervención humana y sus depósitos minerales constituyen entre el 70 y 80% de las reservas mundiales de cobre [Davenport, W., et al. 2002]. Este solo hecho convierte a este mineral en un recurso natural estratégico de enorme importancia para aquellos países que, como México, Chile, Estados Unidos, Perú o Australia, figuran entre los principales productores de cobre a nivel mundial.

Es un mineral que ha sido estudiado intensamente por muchos grupos de investigación a lo largo del globo, con el objetivo de entender su comportamiento químico cuando se expone a diferentes agentes lixiviantes. El cobre contenido en el mineral, que es el que le confiere la enorme importancia mencionada, ha sido extraído históricamente por métodos pirometalúrgicos, en la antigüedad en hornos rústicos y en la actualidad en enormes complejos industriales. Pero la esencia del método no ha cambiado desde la edad del bronce, esencialmente consiste en calentar concentrados del mineral

hasta que se funde y se separan ya fundidos el cobre y el hierro, mientras que el azufre reacciona con el oxígeno del aire para formar dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>.

La enorme mayoría de los estudios relacionados con la química de la calcopirita, persiguen como objetivo final encontrar un método de producción de cobre a partir de la calcopirita alternativo a la pirometalurgia. A pesar del enorme esfuerzo internacional tanto de instituciones privadas como públicas, ninguno de los métodos alternos propuestos (que serán presentados en la siguiente sección) ha sido económicamente viable como para llevarlo hasta su aplicación industrial. Debido a que no se ha logrado aún encontrar un método alternativo de producción, la investigación continúa, dada la importancia que a nivel internacional representa la producción de cobre metálico.

La pirometalurgia es un método de producción muy eficiente, difícil de superar en eficiencia y en viabilidad económica, sin embargo posee la enorme desventaja de ser un método considerablemente contaminante debido a las continuas emisiones de SO<sub>2</sub>. Este compuesto reacciona en la atmosfera de acuerdo a:



El SO<sub>2</sub> producido en las plantas fundidoras que termina convertido en ácido sulfúrico es uno de los principales factores que producen la lluvia ácida. Su existencia ha contribuido, sola o combinada con otros factores contaminantes del medio ambiente, a la extinción de especies completas en lagos y ríos, daño de extensas áreas de cultivo, etc. Bajo el entendido que la lluvia ácida es uno de los muchos problemas de contaminación graves que enfrenta la civilización moderna, los estudios químicos buscan encontrar métodos de producción alternos, en los que el azufre contenido en la estructura cristalina del mineral no sea emitido a la atmosfera en forma gaseosa, sino que su manejo sea como un residuo en forma sólida, que pueda dársele valor comercial.

El trabajo realizado en esta tesis puede clasificarse dentro de los estudios encaminados a desarrollar las vías alternas de producción de cobre mencionadas.

En una investigación conjunta entre el laboratorio de Fisicoquímica y Fluidos Complejos de la Fac. De Ciencias Físico-Matemáticas de la UMSNH y el Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de British Columbia de Canadá, en el 2007 se descubrió que es posible extraer el 100% del cobre contenido en concentrados industriales de  $\text{CuFeS}_2$ , aplicando potenciales eléctricos transpasivo (a 1.2 vs SCE) controlados en la interface de las partículas minerales en una solución acuosa de ácido sulfúrico [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007; Rivera, Vázquez, B., et al. 2012].

En dicho descubrimiento se realizaron estudios de microelectroquímica, en los cuales se introdujeron micropartículas de calcopirita de tamaños típicos que van de las 20 a las 150  $\mu\text{m}$  en una solución de 100 g/L de ácido sulfúrico. Después fueron conectadas mediante una microfibra de carbón a una fuente de potencial externo y se les aplicaron 1.2 V vs el Electrodo Estandar de Calomel Saturado (SCE), este potencial cae dentro del rango transpasivo de potenciales de la calcopirita.

Las partículas fueron depositadas sobre superficies no conductoras de PVC, Teflón o vidrio sinterizado. Bajo esas condiciones las partículas se disuelven en su totalidad en sólo unos minutos.

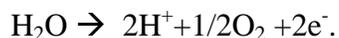
Un enorme avance tecnológico se lograría si este fenómeno observado en estudios de laboratorio sobre micropartículas de calcopirita individuales, pudiera también realizarse a escala industrial, en donde se disolvieran a esa velocidad no una partícula, sino kilogramos o incluso toneladas. Es un reto enorme a vencer, que absolutamente nadie ha intentado, y que de lograrse posiblemente se contaría por vez primera con un método económicamente viable de producción de cobre alternativo a la pirometalurgia.

Consientes de que el desarrollo de un nuevo proceso industrial es un tema científico e ingenieril bastante complejo, y que el reto es enorme, en esta tesis se realizan los

primeros estudios encaminados a lograrlo. Una de las primeras preguntas que necesitan respuesta, es saber que tipo de posibles materiales pueden utilizarse para construir un reactor electroquímico, capaz de permanecer químicamente estable a los potenciales transpasivos de la calcopirita. En la tesis se realizan estudios de Voltametría Lineal y se da respuesta a esta pregunta, demostrando que es posible utilizar acero inoxidable austenítico 304 o 316L siempre y cuando sea a pH mayor o del orden de 2.5, pero no menores.

Otro de los fenómenos que necesita estudiarse con más detalle, para definir su comportamiento con precisión, es el relacionado al comportamiento de las micropartículas polarizadas a potenciales transpasivos, ya que los fenómenos descubiertos en el grupo y reportados ya en la literatura [Rivera, Vázquez, B. 2011; Rivera, Vázquez, B., et al. 2012], están hechos bajo condiciones ideales, en las que las micropartículas son polarizadas a través de microfibras inertes de grafito. Sin embargo no es posible hacer un reactor de grafito, ya que su resistencia mecánica es muy pobre. También es necesario definir si el comportamiento transpasivo se mantiene cuando las micropartículas son polarizadas por materiales distintos al grafito y si están en contacto eléctrico con materiales conductores, y no con teflón, PVC, o policarbonato.

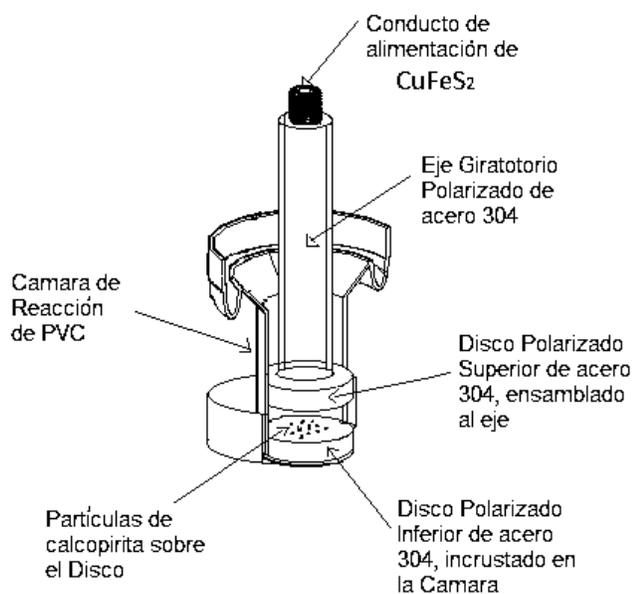
En esta tesis, al estudiar el comportamiento electroquímico de las micropartículas a condiciones distintas a las ideales, y acordes a la construcción de un reactor electroquímico, se encontraron fenómenos nuevos, que no habían sido observados ni reportados con anterioridad. Principalmente se observa que en la zona de contacto entre las micropartículas y placas de acero inoxidable, las moléculas de agua reaccionan de acuerdo a:



formando burbujas de oxígeno gaseoso. Este fenómeno no se da cuando los experimentos se realizan con un contacto grafito/mineral o platino/mineral.

Después de realizar los estudios se procedió a diseñar y construir un reactor electroquímico prototipo, con el objetivo de continuar el proceso de escalamiento e identificar los retos que se van presentando y en la medida de lo posible entender su origen para poder vencerlos.

El reactor prototipo propuesto fue construido de acero inoxidable 304 y PVC. Se ensambla de 7 partes individuales, cada una tiene una función específica. Las piezas de mayor relevancia son fabricadas de acero inoxidable 304 y son tres, ver Figura 1.1. Un Eje Giratorio Polarizado, un Disco Polarizado Superior que se ensambla a este eje, y un segundo Disco Polarizado Inferior que se encuentra incrustado en la Cámara de Reacción principal.



**Figura 1.1** Piezas principales de acero 304 y Cámara de Reacción de PVC.

El Disco Polarizado Superior mide 5.8 cm de diámetro por 1.7 de altura, esta pieza se acopla a un Eje Giratorio (polarizado) de acero 304 de 10 cm de alto por 2.54 cm de ancho. Existe otro disco de acero 304 con medidas de 6.02 cm de diámetro por 1 cm de espesor incrustado a presión en el fondo de la Cámara de Reacción principal. Los dos

disco tienen la función de lixiviar la calcopirita, presionando como una prensa a las partículas como se muestra esquemáticamente la Figura 1.1. La Cámara de Reacción electroquímica de PVC de forma cilíndrica, permite contener la solución acuosa con el pH deseado.

El proceso de lixiviación comienza cuando las partículas de calcopirita están en contacto entre los dos discos de metal y estén sumergidos todos los electrodos dentro de la cámara: electrodo de grafito como contraelectrodo, el electrodo de calomel como referencia y el Eje Giratorio polarizado como electrodo de trabajo.

El Eje Giratorio de acero inoxidable es polarizado eléctricamente a potenciales transpasivos (1.2 V) de forma externa, controlados con la ayuda de un potencióstato, lo que inducirá la desintegración de las partículas minerales y la extracción del cobre.

En una segunda etapa, el cobre en solución será recuperado por métodos bien conocidos y establecidos de electrorecuperación. En este trabajo se llegó hasta la construcción del reactor y a la realización de pruebas de su desempeño. Con ella se encontraron nuevos problemas relacionados con los efectos de las burbujas gaseosas de oxígeno, que para vencerlos se requiere de la implementación de un sistema de flujo a presión en el reactor, el cual ya no se logró realizar en los 6 meses de desarrollo de esta tesis. Los fundamentos científicos experimentales que sustentan la viabilidad y éxito del reactor han sido verificados en el desarrollo de la tesis, sin embargo surgieron nuevos retos, que no fueron previstos, y solo serán vencidos enriqueciendo el diseño del reactor.

## **1.2 ANTECEDENTES Y REVISIÓN DE LITERATURA**

### **1.2.1 Microelectroquímica de la calcopirita**

Dado que el estudio de la fisicoquímica de la calcopirita involucra muchos aspectos distintos, en esta tesis no serán revisados todos. Excelentes y muy completas revisiones pueden encontrarse ya en la literatura [Rivera, Vazquez B. 2010; Eghbalnia, M. 2012;

Fuamba, Tshilombo, A. 2005; Dreisinger, D. 2004], y no serán repetidas aquí otra vez a detalle, pues pueden consultarse en las referencias indicadas. Sin embargo, si se presentará un resumen del conocimiento general relacionado al comportamiento fisicoquímico de la calcopirita, y particularmente se profundizará en el conocimiento actual que se tiene en los fenómenos de pasivación y transpasivación de este mineral en medio sulfato, ya que son la base del desarrollo de este trabajo de tesis.

El estudio de la calcopirita generalmente está orientado a conocer su comportamiento químico en diferentes medios lixiviantes, para determinar cuáles de ellos pueden brindar oportunidades de desarrollo de nuevos métodos de extracción de cobre. Así que se han reportado experimentos en una enorme variedad de medios lixiviantes, como lo son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, bajo la presencia de diferentes parejas redox [Hisoyoshi., et al. 2002], que van desde las muy oxidantes (ozono, permanganato de potasio, férrico [Cordoba, E. M., et al. 2008]) hasta las muy reductoras (cuproso, ferroso, etc.). Estos experimentos generalmente consisten en lixiviar concentrados del mineral bajo condiciones que permiten controlar o al menos monitorear alguna o más de las siguientes variables: temperatura, presión, pH, y/o potencial redox.

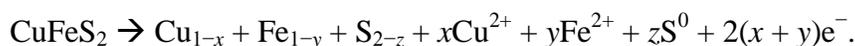
Se han propuesto procesos a altas presiones o temperaturas, como los descritos en [Dreisinger, D. 2006]. También se ha descubierto que la lixiviación de la calcopirita puede ser catalizada por la adición de diferentes agentes, como lo son el grafito pulverizado [Nakazawa., et al. 1997], nanosilica, sulfuro de plata, pirita [Dixon, D. G., et al. 2007], luz ultravioleta, bacterias termófilas [Sand, W., et al. 2001], etc.

El caso de la lixiviación asistida por bacterias ha sido de especial interés, ya que su estudio requiere del control no solo de parámetros de la química del mineral, sino también de las condiciones adecuadas para el desarrollo de las bacterias involucradas. Además de los estudios de lixiviación en tanques agitados, o en columnas de lixiviación, también se han reportado numerosos estudios donde se aplica el enorme poder de la electroquímica al estudio de la interfase electrolito/mineral.

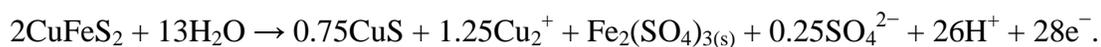
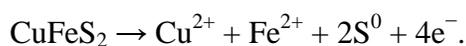
Absolutamente todos los estudios del comportamiento fisicoquímico de la calcopirita han concluido que el mineral presenta fenómenos de pasivación [Hämäläinen. M., et al. 2003; Fleming, CA., et al. 2001; Hiroyoshi, et al. 2004; Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007], muy difícil de ser superados, en cierto rango de potenciales (que varía según los autores). Así, en términos generales se ha identificado una zona de potenciales interfaciales donde la calcopirita se puede disolver [Rivera, Vazquez, B., et al. 2012] y una zona de potenciales donde se pasiva y no se disuelve [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007]. Así mismo, algunos estudios confirman la existencia de una zona de potenciales oxidantes transpasivos, principalmente los estudios electroquímicos.

La existencia de este fenómeno de pasivación es lo que hace de la calcopirita un mineral científica y técnicamente retardador, ya que vencer dicha pasivación no es sencillo.

No existe consenso en la actualidad de cuáles son las causas que originan la pasivación de la calcopirita, numerosas teorías han sido propuestas. Entre ellas, la existencia de la formación sobre la superficie del mineral de capas de espesor nanométrico de polisulfuros no estequiométricos [G. W. Warren, et al. 1982; R. P. Hackl, et al. 1995] de acuerdo a la reacción:



Otra teoría propone que el causante de la pasivación es la absorción sobre la superficie de algunas sales que se forman conforme se lixivia el mineral. Mientras que otros autores opinan que el causante de la pasivación es la capa del azufre residual insoluble, que se forma alrededor de las partículas de calcopirita cuando estas se disuelven en diferentes medios, y que ha sido reportado por numerosos investigadores y son fácil de observar.



La mayoría de las técnicas experimentales disponibles han sido utilizadas para estudiar la superficie de la calcopirita cuando ésta se disuelve, con la finalidad de identificar los procesos y cambios que toman lugar en la superficie, desde las técnicas electroquímicas, análisis químico asistido por microscopía electrónica de barrido con detectores EDX, análisis mediante XPS, Espectroscopía Raman, etc. Sin embargo, el debate sobre el origen de las causas que generan la pasivación continua y no parece tener solución simple.

La disolución de azufre en disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) es el método más confiable para distinguir si una muestra de azufre tiene una estructura cristalina ortorrómbica con coronas de ocho átomos, o la amorfa similar a una estructura plástica hecha de largas cadenas polimérica de átomos de azufre [Stuedel, R. 2003]. En el primer caso el azufre es soluble en  $CS_2$ , en el segundo caso no lo es.

Este método de solubilidad en  $CS_2$  se ha utilizado para examinar el comportamiento del azufre producido por la disolución de las micropartículas de calcopirita en el rango transpasivo [Rivera, Vázquez, B., et al. 2012]. Lo cual indica que la formación de la capa residual de azufre está muy lejos del equilibrio termodinámico. La solubilidad del azufre formado aumenta con el tiempo, después de 24 horas es casi completamente soluble, lo que implica un proceso de relajación lenta de la estructura interna del azufre [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007].

Particularmente, la investigación que actualmente se realiza en el Laboratorio de Físicoquímica y Fluidos Complejos de la Fac. Ciencias Físico-Matemáticas está orientada al estudio fundamental del comportamiento de interfaces líquido-líquido y líquido-sólido, así como a la búsqueda de aplicaciones tecnológicas del conocimiento generado. Una de las interfaces que se han estado estudiando experimentalmente por más de 7 años ha sido la del mineral natural  $CuFeS_2$  inmerso en soluciones acuosas de ácido sulfúrico [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007].

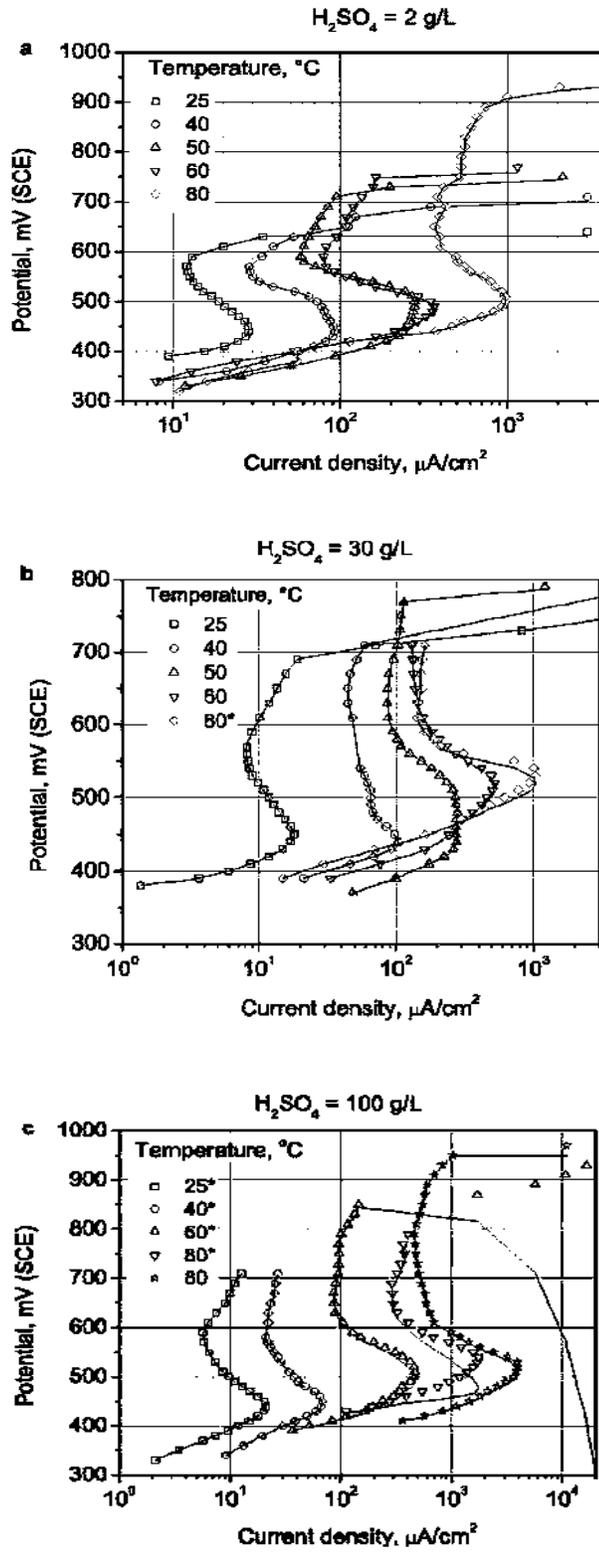


Figura 1.2. Comportamiento activo-pasivo de la calcopirita [Tomado de Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007].

Como ha sido mencionado, la importancia de estudiar este mineral radica en que la única forma conocida actualmente y económicamente viable de extraer el cobre contenido en el mineral es fundiéndolo.

La búsqueda de métodos químicos alternativos ha sido enorme, participando grupos de investigación de todo el globo, pero hasta ahora no ha sido encontrada la forma de sustituir a la fundición y aliviar sus problemas de contaminación en el proceso industrial de producción de cobre [Dreisinger, D., 2006; Stott, M.B., et al. 2003]. Esto se debe a que la calcopirita es un mineral que presenta pasivación, se auto protege al ataque químico de medios corrosivos, de una manera similar a como lo hacen los aceros inoxidable [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2006; 2007].

La Figura 1.2, extraída de [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2007], muestra el comportamiento activo/pasivo/transpasivo de la calcopirita en medio sulfato a diferentes pH y temperaturas, que van de los 25 a los 80 °C.

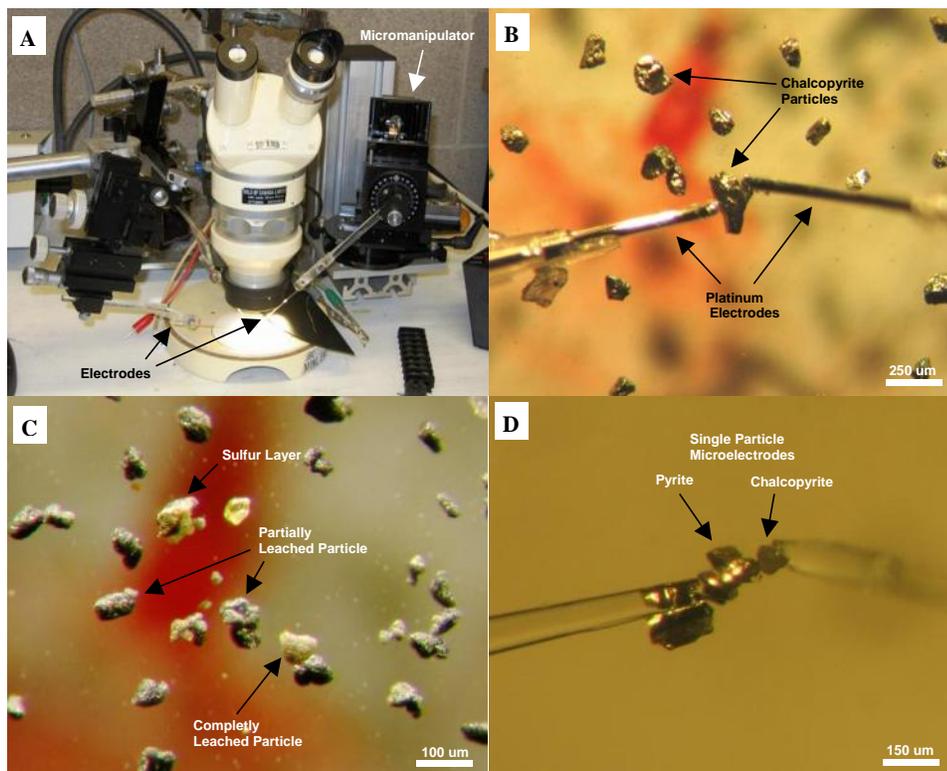
Los estudios mostrados en la figura fueron realizados mediante polarizaciones electroquímicas controladas. Como puede observarse, a partir del potencial de circuito abierto, conforme se aumenta el potencial aplicado en la interfase, la calcopirita se disuelve siguiendo un comportamiento lineal en una gráfica semi-log, típico de un comportamiento que sigue la ley de Tafel. Esto significa que la velocidad de lixiviación de la calcopirita aumenta exponencialmente con la diferencia de potencial aplicado a la interfase.

El comportamiento de Tafel deja de prevalecer a cierto potencial, que dependiendo del pH y la temperatura va de 450 a 510 mV (vs. SCE). Alrededor de 50 °C, entre esos dos potenciales existe una meseta en donde la velocidad de lixiviación de la calcopirita no aumenta con el potencial, sino que permanece constante. Conforme se aumenta el potencial alrededor de los 510 mV, la velocidad de lixiviación disminuye, comenzando así la región pasiva. El límite superior de esta zona pasiva, marca el comienzo del potencial transpasivo, y la velocidad de lixiviación se dispara tremendamente, con sólo

unas decenas de milivols, la velocidad de lixiviación aumenta por cientos o miles de veces.

El resultado electroquímico activo/pasivo de la calcopirita mostrado en la Figura 1.2, ha sido observado también prácticamente en todos los estudios de lixiviación o biolixiviación realizados alrededor del mundo, por lo que este comportamiento es propio del mineral. Cabe mencionar, que muchos aspectos de la lixiviación de la calcopirita no son reproducibles de laboratorio a laboratorio, como por ejemplo la velocidad de lixiviación, que es tremendamente dependiente del origen geológico del mineral.

El resultado principal de las investigaciones realizadas en la UMSNH y la Universidad de British Columbia, y que atañe a la construcción de un reactor electroquímico es que, en una serie de experimentos controlados de microelectroquímica, se descubrió por primera vez la existencia de una pequeña región de potenciales en el que la calcopirita presenta una transición de fase abrupta, en la que el mineral aumenta su reactividad química como respuesta a la aplicación de un potencial eléctrico interfacial y se disuelve hasta un millón de veces más rápido que a cualquier otro potencial. Tomando como referencia para la medida de voltajes el Electrodo Estandar de Calomel con KCl saturado, la transición mencionada se observa en la región de potenciales oxidantes alrededor de 1.2 Volts, justo antes de la descomposición química del agua en oxígeno gaseoso e iones hidronio [Rivera, Vásquez, B., et al. 2012]. El arreglo experimental de microelectroquímica que se utilizó en esos estudios se muestra en la Figura 1.3 [Rivera, Vásquez, B. 2010]. En la Figura 1.3A se observa el arreglo de los microelectrodos que están conectados al potenciostato (no visible), los micromanipuladores y el microscopio estereoscópico están acoplado a un sistema de video microscopía. La figura 1.3B muestra los microelectrodos haciendo contacto con las micropartículas de calcopirita. La Figura 1.3C muestra el azufre formado al lixiviar las partículas en los potenciales transpasivos. La Figura 1.3D muestra la utilización del arreglo para estudiar los efectos de las interacciones galvánicas entre partículas de diferente naturaleza.

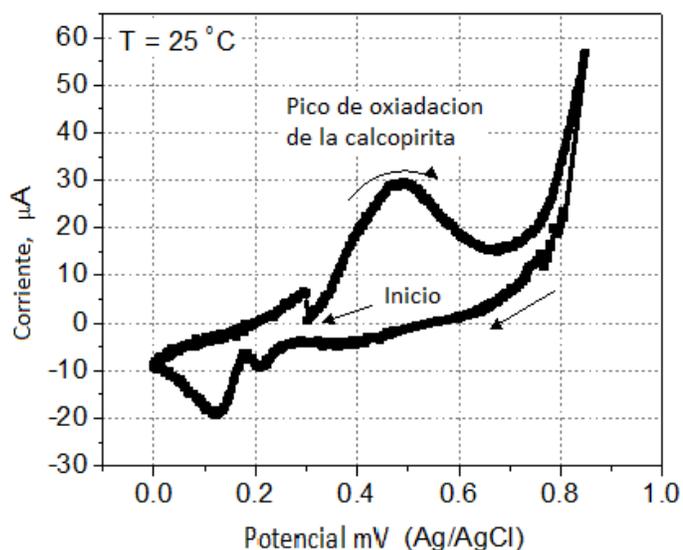


**Figura 1.3.** Arreglo experimental de microelectroquímica y videomicroscopía utilizado para el estudio de la interfase calcopirita/solución acuosa de ácido sulfúrico [Tomada de Rivera, Vázquez, B. 2010].

En el estudio de las propiedades físicas de electrolitos, potenciales redox transpasivos de 1.2 V vs SCE son extremadamente altos (aunque para otras ramas de la física sea un valor irrisorio), ya que los campos eléctricos que se producen con este potencial aplicado a una interface sólido/líquido son lo suficientemente altos para desintegrar al sólido en sus átomos constituyentes. Estos potenciales oxidantes tan altos, necesarios para observar la transición transpasiva en la calcopirita, no se pueden alcanzar con ninguna pareja química redox que pueda ser utilizada en cantidades industriales de forma segura y con costos económicos viables, sin embargo su aplicación por métodos electroquímicos es fácil y perfectamente realizable.

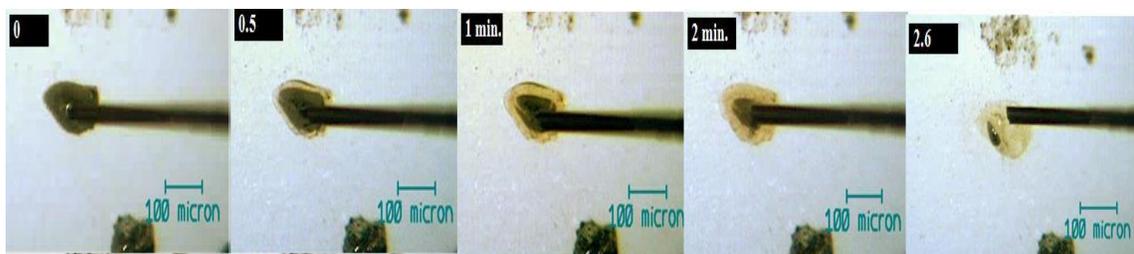
Es conocido que entre los 430 y los 460 mV (vs Ag/AgCl) la calcopirita también es reactiva en medio ácido, sin embargo la velocidad de disolución es tan lenta que a las partículas con los tamaños típicos que se obtienen en las plantas de flotación, y que van alrededor de las 20 a las 100  $\mu\text{m}$ , les toma hasta meses disolverse por completo. Este fenómeno puede observarse en la Figura 1.4 [Viramontes, Gamboa. G., et al. 2006], que muestra una Voltametría Cíclica del comportamiento de una micropartícula de calcopirita a temperatura ambiente a un pH 1.5 controlado con ácido sulfúrico. En ella puede observarse un pico alrededor de los potenciales mencionados, seguido de una zona de pasivación, que va de 430 a 750 mV, en la que la reactividad del mineral nuevamente disminuye. En cambio, en la transición transpasiva que se observa alrededor de 1.4 Volts (no mostrada en la figura) la reacción es tan rápida que a las mismas partículas les toma tan solo de 2 a 5 minutos disolverse al 100 %.

La Figura 1.5 muestra en secuencia fotográfica a tiempo real como se van disolviendo las partículas de  $\text{CuFeS}_2$ , cuando se aplica el potencial preciso para que se de la transición a la disolución transpasiva. Para la figura 1.5, se aplicaron 1.4 V a pH 1.0 y a 25 °C.



**Figura 1.4.** Voltametría cíclica de una micropartícula de calcopirita que muestra un pequeño pico de oxidación alrededor de los 440 mV (Ag/AgCl) seguido de una región de pasivación [Tomada de Viramontes, Gamboa. G., et al. 2006].

El principal contaminante emitido en las plantas fundidoras productoras de cobre es el dióxido de azufre gaseoso,  $\text{SO}_2$ , donde el azufre de este compuesto proviene de la calcopirita misma. Este gas se mezcla con el aire y posteriormente se precipita en forma de lluvia ácida, llegando a esterilizar para el cultivo enormes extensiones de terreno, hasta de 20 km de radio alrededor de la planta fundidora donde fue producido. En cambio, en la disolución transpasiva que se descubrió a nivel de partículas de tamaño micrométrico, todo el azufre de la calcopirita permanece en forma de un residuo sólido de fácil separación (que se puede observar en las Figuras 1.3C y 1.5), mientras que los átomos de fierro y cobre son extraídos fuera del arreglo cristalino del mineral hacia la solución ácida como iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  por los altísimos campos eléctricos que se producen en la interfase. Lograr recuperar el azufre en su forma elemental,  $\text{S}^0$  y no como el gas  $\text{SO}_2$ , sería por si solo un gran avance.



**Figura 1.5.** Secuencia fotográfica que muestra la disolución de una partícula de calcopirita de un concentrado de cobre proveniente de Chihuahua. En ella se muestra en tiempo real como se disuelve la partícula y como va quedando como residuo únicamente azufre sólido plástico [Tomada de Rivera, Vazquez, B., et al. 2012].

Actualmente se conoce prácticamente todo el comportamiento científico fundamental que exhibe la calcopirita a escala micrométrica [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2006; 2007; Rivera, Vazquez, B., et al. 2012], obtenido bajo condiciones ideales de laboratorio. Para dar el siguiente paso, que sería llevar hasta la aplicación tecnológica el descubrimiento arriba descrito, es necesario saber la forma en que responden las micropartículas a condiciones no ideales.

Si se desea diseñar, construir, y probar a nivel piloto un reactor electroquímico que aplique simultáneamente el potencial transpasivo a un número más grande de

partículas minerales, con el objetivo de inducir su disolución en cuestión de tan solo minutos y extrayendo el cobre y fierro que el mineral contiene, es necesario primero estudiar el comportamiento electroquímico tanto de los materiales de construcción como de la calcopirita misma cuando está en contacto directo con los materiales de construcción.

En esta tesis se realizaron dichos estudios, se encontraron nuevos fenómenos, nuevos retos a vencer, y nuevas propuestas para la forma en que dicho reactor electroquímico debe construirse.

En caso de lograrse la construcción de dicho reactor, se optará por el proceso de electrorecuperación para lograr la extracción de cobre metálico puro refinado a partir de la solución acuosa que contiene sus iones. Proceso que es bien conocido, y de fácil implementación [Gerald V., 1999]. Realmente el reto a vencer es extraer el cobre de su matriz cristalina dentro del mineral  $\text{CuFeS}_2$  de una forma rápida, eficiente, libre de contaminantes y que pueda producir las cantidades industriales que se producen en las plantas fundidoras y que demanda la sociedad moderna. El desarrollo del reactor prototipo propuesto es el primer paso en esta búsqueda.

Es importante señalar que el comportamiento activo/ pasivo/ transpasivo mostrado en las Figuras 1.2 y 1.4 ha sido observado en todos los concentrados de cobre en que se han hecho pruebas, hasta el momento más de 20 y de prácticamente todos los países productores de Cu, incluyendo USA, Australia, Canadá, Mongolia, México, Chile, etc. [Rivera Vásquez, B., et al. 2012].

De acuerdo a los antecedentes expuestos es posible disolver completamente en sólo unos minutos partículas de calcopirita provenientes de concentrados de minas actualmente en operación. Sin embargo todos los estudios de microelectroquímica que llevaron al descubrimiento fueron realizados conectando microelectrodos hechos de fibra de carbón a partículas individuales del mineral [Rivera Vásquez, B., et al. 2012].

Si se quiere llevar esto a una escala industrial prototipo, será necesario diseñar un reactor que mantenga un contacto eléctrico permanente con un conductor eléctrico y con muchas partículas de mineral, no solo una, al mismo tiempo que elimine el azufre residual que se va produciendo y recupere el electrolito resultante que contiene el cobre y el hierro extraídos para su posterior recuperación. Dicho reactor debe trabajar en continuo, es decir, alimentarse con concentrado de calcopirita fresco por una parte y por otra extraer la solución rica resultante que contiene el cobre.

La dependencia del potencial transpasivo en función de la temperatura y del pH de la solución acuosa ya ha sido estudiada [Viramontes, Gamboa, G., et al. 2006; Rivera Vazquez, B., et al. 2011]. El pH juega un papel mínimo, excepto a temperaturas cercanas a los 50 °C. La temperatura, al contrario del pH, juega un papel primordial, el potencial transpasivo es altamente dependiente de la temperatura, siendo más alto conforme la temperatura incrementa.

### **1.2.2 Nuevos procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de la calcopirita**

El tratamiento comúnmente utilizado para la recuperación del cobre a partir de sus minerales es el pirometalúrgico. No obstante, Peacey., et al. [2004] menciona que esta vía de extracción tiene serias desventajas que podrían resumirse en:

- i) Problemas medioambientales provenientes de importantes emisiones de  $\text{SO}_2$  a la atmosfera.
- ii) Problemas y limitaciones derivados de la presencia de ciertas impurezas muy perjudiciales como As (Arsenio), Sb (Antimonio) y Bi (Bismuto).
- iii) Saturación del mercado del ácido sulfúrico producido a partir del  $\text{SO}_2$ .
- iv) Altos costos de capital.

A consecuencia de lo anterior se han desarrollado procesos hidrometalúrgicos alternos con nuevas tecnologías, la mayoría de estos procesos se apoya en el tratamiento de minerales oxidados y de minerales secundarios sulfurados, como la covelina ( $\text{CuS}$ ),

calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), etc. En la mayoría de estos procesos para la lixiviación se utilizan pilas con una solución acuosa ácida, seguida de un extracción por solvente y terminando con un proceso de precipitación electrolítica, o en otros casos con electrorecuperación, obteniéndose un alto grado de pureza del metal requerido. Sin embargo, en la actualidad no hay ningún proceso a escala industrial que aborde el tratamiento de concentrados de calcopirita debido a que presenta pasivación al momento de someterla a condiciones de lixiviación oxidante [Hiroyoshi., et al. 2004].

Tabla 1. Procesos de lixiviación de concentrados de calcopirita [Tomado de Dreisinger. 2006].

Process	Status	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pressure (atm)	Regrind D80 ( $\mu\text{m}$ )	Special Conditions
Activox Process [3]	P	90-110	10-12	5-10	Fine grinding combined with high oxygen overpressure overcomes chalcopyrite passivation
Albion Process [16-17]	P	85	1	5-10	Atmospheric ferric leaching of very finely ground concentrate
Anglo American – University of British Columbia Process [11-14]	P	150	10-12	10-15	Modest regrind combined with surfactants for chalcopyrite leaching
Bactech/Mintek Low Temperature Bioleach [18]	P	35	1	5-10	Low T bioleach (35-50 C) requires very fine grind to overcome chalcopyrite passivation.
BIOCOP™ Process [7]	C	65-80	1	37	High T bioleach (65-80 C) uses thermophilic bacteria
CESL Copper Process [2]	D	140-150	10-12	37	Chloride catalyzed leach of chalcopyrite producing basic copper sulfate precipitate in the autoclave
Dynatec Process [19-21]	P	150	10-12	37	Chalcopyrite is leached using low grade coal as an additive
Mt. Gordon Process [4-5]	C	90	8	100	Pressure oxidation of chalcocite/pyrite ore or bulk concentrate in an iron sulfate rich electrolyte
PLATSOL Process [15]	P	220-230	30-40	15	Total pressure oxidation in the presence of 10-20 g/L NaCl. Precious metals leached at the same time as base metals
Sepon Copper Process [8]	P and soon C	80 – Copper 220-230 - Pyrite	Atm 30-40	100 50	Atmospheric ferric leach for copper from chalcocite. Pressure oxidation of pyrite concentrate to make acid and ferric sulfate for copper leach
Total Pressure Oxidation Process [6.9]	C	200-230	30-40	37	Extreme conditions of T and P designed to rapidly destroy chalcopyrite and other sulfides

(Status: P = Pilot Plant, D = Demo Plant, C = Commercial Facility)

Este fenómeno de autoprotección de la calcopirita ha intensificado la búsqueda de nuevas alternativas de lixiviación, como químicas y biológicas, para superar la pasivación de este concentrado [Hamalained, M., et al. 2003; Fleming, C. A., et al. 2001]. Algunos

de estos procesos están entrando ahora en la producción comercial o se están acercando a este estado.

Dreisinger [2006] destaca diferentes procesos para la extracción de cobre a base de concentrados, incluyendo los mecanismos subyacentes de lixiviación, seguido de una comparación de las ventajas y desventajas de las opciones del proceso seleccionado. Como puede verse en la Tabla 1, que muestra un resumen de su reporte.

### **1.2.3 Efecto del pH en la lixiviación transpasiva de calcopirita**

Diferentes estudios [Hiroyoshi., et al. 2007; Sequeira, C. A. C., et al. 2010] han mostrado que la lixiviación de la calcopirita en el rango activo de potenciales ( $E_{OCP} < E < 510$  mV, vs SCE) dependen del pH, siendo mejor a pH's bajos ( $0 < \text{pH} < 2.0$ ). Marcando una enorme diferencia, un estudio realizado por Becerril P. M. [2011] ha demostrado que el fenómeno de lixiviación transpasiva de calcopirita puede llevarse a cabo incluso con agua desionizada, sin la adición de ácido sulfúrico. Cuando la solución está a pH neutro se ha observado notoriamente que el azufre formado no es del todo transparente, debido a los precipitados formados sobre la superficie del azufre residual, que termodinámicamente podrían ser hidróxidos de cobre o hierro.

Concluimos esta revisión de literatura, resumiendo simplemente que existe una oportunidad de desarrollo de tecnología en el rango transpasivo de potenciales, que requiere ser explorada con la finalidad de definir la forma en que puede ser llevada a la aplicación industrial y que esta tesis es una exploración en esa dirección. En este trabajo se estudian posibles materiales de construcción, se profundiza en algunos aspectos del comportamiento electroquímico del mineral estudiados aquí por primera vez, y se construye una primera versión de un reactor prototipo.

## **1.3 OBJETIVOS**

Los objetivos de este trabajo de tesis son los siguientes:

### **1.3.1 Objetivo general**

Definir mediante estudios electroquímicos posibles materiales de construcción de un reactor electroquímico para la lixiviación transpasiva de calcopirita, así como realizar el estudio del comportamiento electroquímico de las partículas de calcopirita en el rango transpasivo de potenciales en contacto con dicho material de construcción, para en base a los resultados de dichos estudios poder diseñar, construir y probar un reactor electroquímico prototipo con la finalidad de producir cobre metálico puro a partir de concentrados de calcopirita de fuente geológica natural.

### **1.3.2 Objetivos Particulares**

1. Aprender los fundamentos científicos de fenómenos interfaciales entre sólidos y líquidos y la forma de estudiarlos experimentalmente mediante técnicas electroquímicas.
2. Realizar el estudio fundamental del comportamiento electroquímico de las partículas del mineral calcopirita para conocer su comportamiento activo/pasivo y sobre todo transpasivo.
3. Identificar los retos y problemas que deben superarse para escalar el comportamiento transpasivo de micropartículas individuales de calcopirita hasta una posible aplicación industrial.

## **1.4 ESTRUCTURA DE LA TESIS**

La tesis esta organizada en tres capítulos adicionales a este. El capítulo 1, lo conforma la introducción y los antecedentes. El capítulo 2, explica la metodología y procedimientos experimentales que se utilizaron en el desarrollo del trabajo. El capítulo 3, presenta los resultados y fenómenos importantes nuevos que fueron obtenidos. Finalmente el capítulo 4, cierra la tesis una exposición de las conclusiones.

# CAPÍTULO 2

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta una exposición detallada de la forma en que se realizaron los diferentes experimentos de esta tesis. Se describe primero la forma en que se fabrican los microelectrodos de fibra de carbón, de platino y de acero inoxidable, que sirven para estudiar el comportamiento electroquímico de micropartículas de calcopirita. Después se describe la forma en que se fabrican macroelectrodos de mineral y de aceros inoxidables, que son utilizados para el estudio de las propiedades electroquímicas de posibles materiales de construcción. Se prosigue con una descripción de la forma en que son realizados los experimentos y las técnicas y arreglos electroquímicas empleadas.

### 2.1 FABRICACIÓN DE MICROELECTRODOS

#### 2.1.1 Microelectrodos de fibra de carbón

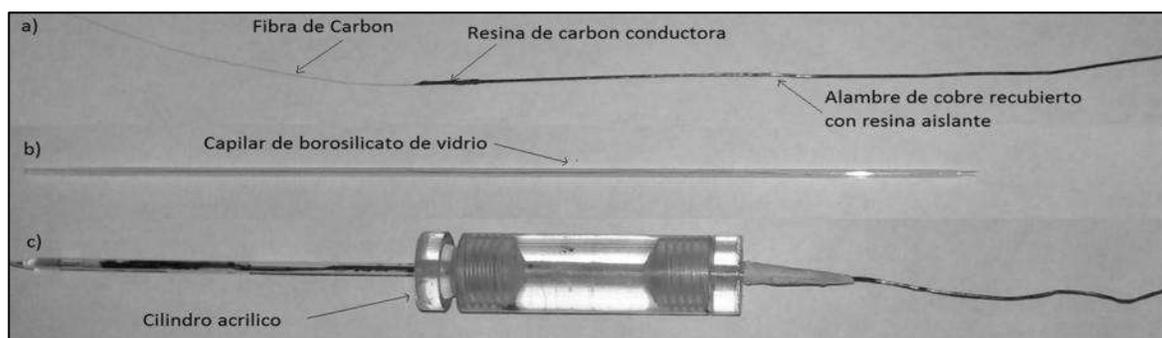
La fabricación de los microelectrodos de fibra de carbón fueron realizados en base a los diseños propuestos por Rivera, Vázquez, B., et al. [2012]. En los microelectrodos para este trabajo se utilizan 15 cm de alambre de platino de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro, al que en uno de sus extremos se le unió una fibra de carbón de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro (World Precision Instruments, Inc. # catálogo 03005) con resina epóxica conductora de carbón (World Precision Instruments, Inc. # catálogo 7335), tal como se muestra en la Figura 2.1.

El alambre de platino fue utilizado porque es un material altamente estable y no se oxida en presencia de vapores ácidos y humedad, este alambre también puede ser sustituido por alambre de cobre cubierto con resina aislante. La resina epóxica conductora de carbón (World Precision Instruments, Inc. # catálogo 7335), es utilizada

especialmente para construir los electrodos de fibra de carbón (World Presición Instruments, Inc. # catálogo 03005) por ser un conductor idóneo, además que proporciona una unión resistente. Esta resina esta formada por 2 soluciones sólidas, las cuales se mezclan en proporción 1:1, hasta formar una mezcla homogénea y manipulable para poder unir fácilmente el alambre de platino con la microfibra de carbón. Esta resina cura en 1 hr a 80 °C y 48 hrs a temperatura ambiente.

La Figura 2.1a muestra la forma en la que se unieron la microfibra de carbón y el alambre de cobre con la resina epóxica. Una vez unidos los extremos se introduce a lo largo de la microfibra de carbón un capilar de borosilicato de vidrio de 1.5 mm de diámetro externo, 860  $\mu\text{m}$  de diámetro interno y 10 cm de largo, (Figura 2.1b). Posteriormente se introduce a un electrodo de acrílico, los detalles de este electrodo se muestran en la Figura 2.1c. Consta de un cuerpo cilíndrico con un orificio a lo largo de todo su eje cuyo diámetro se ajusta perfectamente al del capilar de borosilicato.

En los extremos del cuerpo tubular se enroscan manualmente dos tuercas de acrílico, cada una de las cuales presiona 1 empaque con el objetivo de mantener fijo el capilar de borosilicato en su posición. El arreglo completo del microelectrodo de fibra de carbono, el capilar de borosilicato y el acrílico se observan en la Figura 2.1c.



**Figura 2.1** a) Unión de microfibra de carbon y alambre de cobre con resina epóxica conductora, b) Capilar de borosilicato de vidrio, c) Microelectrodo de fibra de carbón sujetado al cilindro de acrílico.

Posteriormente con ayuda de un estirador de micropipetas vertical (Sutter P-30), se estira el extremo libre del capilar de borosilicato hasta que se une con la microfibras de carbón, dejando una pequeña punta de microfibras libre, que será utilizada para hacer contacto eléctrico con las micropartículas minerales. El estirador es capaz de adelgazar los capilares de borosilicato hasta un diámetro de 30 nm, consta de tres controladores analógicos con los que se pueden controlar la temperatura del filamento de platino responsable de fundir el vidrio y la fuerza con la que será estirado.

El estirador está equipado con dos sujetadores, uno superior y otro inferior, a los cuales se sujetan los extremos del capilar de borosilicato y en medio de estos sujetadores está el filamento de platino. El sujetador inferior del estirador actúa primero jalado por la fuerza de gravedad conforme el borosilicato se funde, y al pasar por un sensor laser comienza a actuar un mecanismo electrónico automatizado que da forma a la punta estirada del capilar acorde a los parámetros que fueron especificados. Al finalizar el aparato se apaga automáticamente, este proceso dura tan solo de 5 a 10 s.

### 2.1.2 Microelectrodo de platino

El microelectrodo de platino se realiza con alambre de platino de 15 cm de longitud por 500  $\mu\text{m}$  de diámetro en la punta, el cual se introduce a lo largo un capilar de borosilicato de vidrio de 1.5 mm de diámetro externo, 860  $\mu\text{m}$  de diámetro interno y 10 cm de largo, y se sujeta de la misma manera que un electrodo de fibra de carbón en un electrodo de acrílico. El acrílico tiene como objeto ensamblarse en el micromanipulador y con esto manipular las micropartículas de calcopirita en el proceso de disolución.



**Figura 2.2** Microelectrodo de platino, sujeto al cilindro de acrílico.

### 2.1.3 Microelectrodo de acero inoxidable 304

Este microelectrodo se construye con alambre de acero inoxidable austenítico 304 de 3 cm de largo, en uno de sus extremos se desbasta hasta obtener una punta de alrededor de 30  $\mu\text{m}$  de diámetro, que será utilizada para hacer contacto eléctrico con las micropartículas de calcopirita.

El otro extremo, de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  de diámetro, se une un alambre de cobre de 15 cm de longitud y 500  $\mu\text{m}$  de diámetro cubierto de material aislante, como se puede ver en la Figura 2.3. Para unir estos metales se utiliza soldadura conductora de circuitería electrónica comercial. Finalmente el microelectrodo se ensambla al electrodo de acrílico para facilitar su manejo con el micromanipulador.



**Figura 2.3** Microelectrodo de acero 304.

## 2.2 ELECTRODOS MASIVOS

Para realizar los estudios planteados en este trabajo, fue necesario hacer electrodos masivos de aceros inoxidables 416, 304 y 316L, que se fabricaron con el objetivo de estudiar su comportamiento electroquímico a diferentes pH's, principalmente en el rango transpasivo de potenciales de la calcopirita, así como de disolver partículas del mineral de diferentes tamaños, que van desde las 40 a las 1000  $\mu\text{m}$ . El análisis fue de utilidad para elegir el material adecuado en el diseño y fabricación del reactor prototipo propuesto en la tesis.

Para su fabricación se cortaron cubos de diferentes aceros inoxidables (416, 304 y 316L) de 4 X 4 X 4 mm. Cada uno se unió a un alambre de cobre de 15 cm (cubierto de

plástico aislante, calibre 12) con soldadura de circuitería electrónica. Después, tanto la unión como el cubo metálico fueron recubiertos con resina epóxica no conductora, ideal para proporcionar su aislamiento y evitar el contacto con la solución electrolítica. Dicha resina consta de 2 soluciones líquidas, que se mezclan en proporción 60:40, 60% de resina base (CMP) y 40% de agente curante (Ancamine 2423 Curing Agente, Air Products) hasta formar una mezcla homogénea.

Para poner la mezcla de resina epóxica al electrodo se prepara previamente un molde, que consta de un recipiente cilíndrico de plástico hueco de 5 cm de longitud por 1.5 cm de diámetro, que se sumerge en parafina líquida a 80 °C aproximadamente, para dejar sobre sus paredes una capa de esta cera que facilitará la salida del electrodo. El cilindro se coloca sobre una pieza de madera, y se deja sobre ella hasta que se adhiere al solidificar la cera. Posteriormente se introduce el electrodo sobre el recipiente y se agrega la mezcla de la resina epóxica hasta cubrir una distancia de 1 a 1.5 cm de longitud del cilindro. Esta resina cura en 30 min. a 80 °C y 24 hrs a temperatura ambiente.



**Figura 2.4** a) Recipiente de plástico con parafina, b) Electroodos de aceros inoxidables 316, 304 y 316L.

Después de que la resina ha curado, se saca el electrodo del recipiente y se procede a lijar la superficie de metal que será estudiada en los experimentos electroquímicos, utilizando sucesivamente lijas de agua hasta lograr un pulido espejo con

la lija 1600. En la Figura 2.4a se muestran el recipiente cubierto de parafina y en la Figura 2.4b los electrodos de los aceros inoxidable.

## **2.3 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS Y ARREGLO EXPERIMENTAL**

### **2.3.1 Descripción de la celda electroquímica**

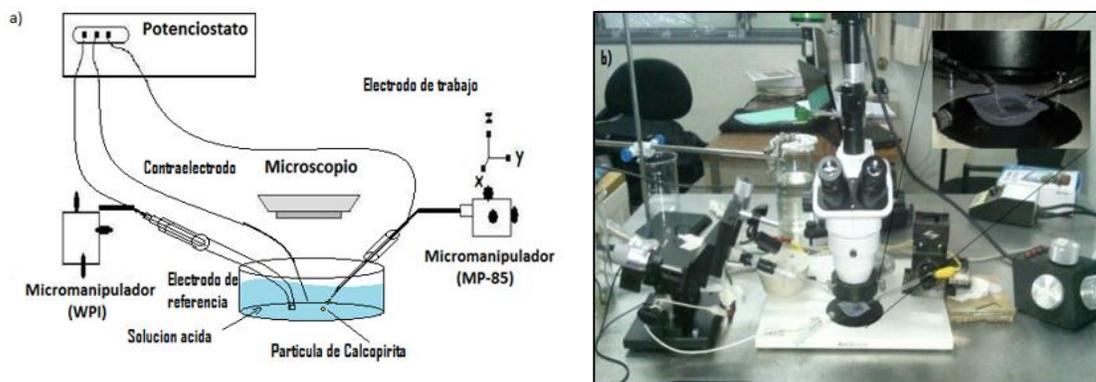
En esta tesis se hicieron básicamente cuatro tipos de experimentos electroquímicos esencialmente diferentes:

- i) Electroquímica de micropartículas individuales de calcopirita,
- ii) Electroquímica de micropartículas en contacto con aceros inoxidable y/ó platino,
- iii) Electroquímica de aceros inoxidable,
- iv) Electroquímica del reactor prototipo.

Para todos los experimentos, el arreglo se basa en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y un contraelectrodo.

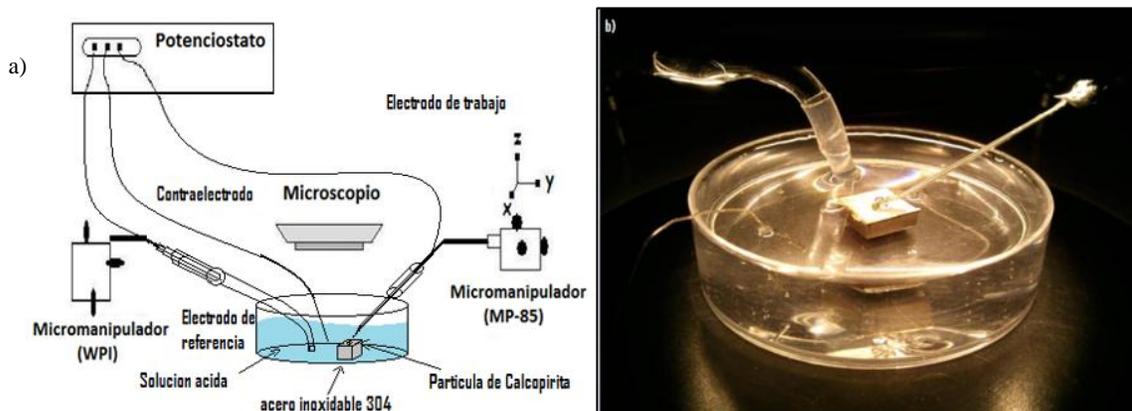
Para los experimentos de electroquímica de partículas individuales, i), el electrodo de trabajo es una micropartícula de calcopirita conectada al potencióstato mediante los diferentes microelectrodos de fibra de carbón, platino, y/ó acero 304.

En la Figura 2.5a se muestra un esquema del arreglo experimental montado con los tres electrodos y cada uno de los micromanipuladores utilizados, conectados en un circuito cerrado por medio del potencióstato. La Figura 2.5b es una fotografía real de todos los dispositivos utilizados para la adquisición de datos y la elaboración de los experimentos de electroquímica de minerales. Es importante señalar que en este diagrama se observa la presencia de partículas de calcopirita como electrodo de trabajo sin ninguna superficie conductora debajo de ella.



**Figura 2.5** a) Esquema de los tres electrodos, los micromanipuladores, el potenciostato y el microscopio. b) Imagen real del arreglo experimental disolviendo partículas del orden de 40 a 150  $\mu\text{m}$ .

En el segundo tipo de experimentos, ii), en donde se deseaba saber la respuesta electroquímica de micropartículas de calcopirita en contacto con diferentes materiales de construcción, el electrodo de trabajo es una combinación de micropartículas con acero 304 ó platino, que se encuentran en contacto directo.

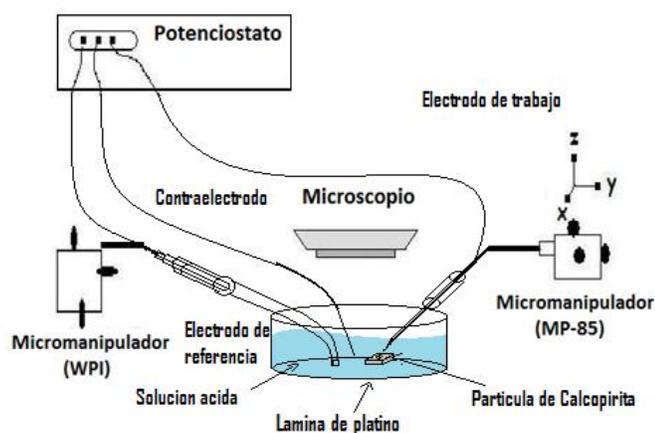


**Figura 2.6** a) Esquema del arreglo experimental de la lixiviación de micropartícula de calcopirita sobre superficie de acero inoxidable 304. b) Fotografía del montaje real.

En la Figura 2.6a se observa el diagrama de los tres electrodos montados. A diferencia del esquema anterior la partícula de calcopirita está sobre una superficie conductora de acero inoxidable 304 y presionando en la parte superior por el microelectrodo de alambre del mismo material. Este arreglo se montó de esta forma

porque con él se pretende simular el proceso de disolución de la partícula en contacto entre dos superficies de metal conductoras, que son pasivas al rango transpasivo de potenciales de la calcopirita (entre 1.2 y 1.4 V).

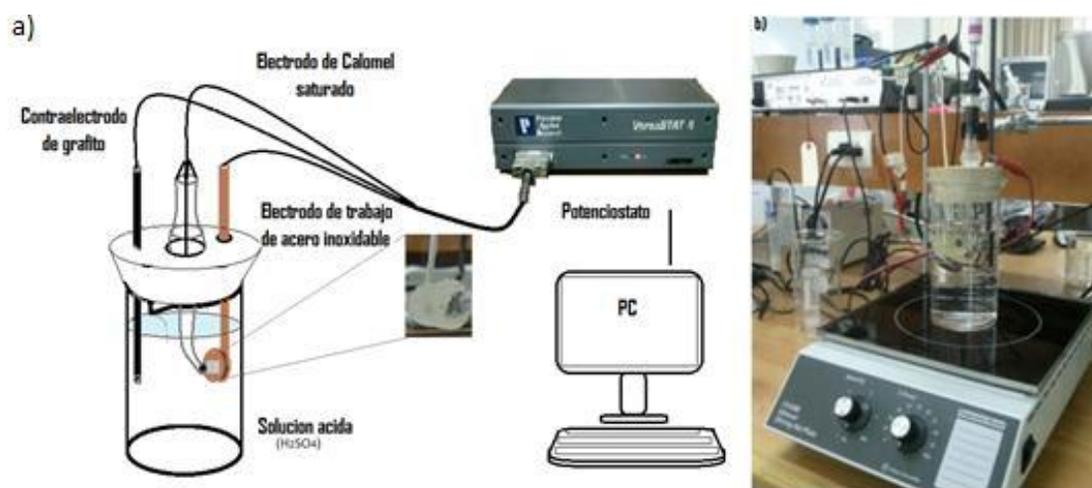
A diferencia de la Figura 2.6, en el siguiente arreglo experimental, Figura 2.7, se muestra la micropartícula de calcopirita sobre una lámina de platino de 0.40 x 0.40 mm y 200  $\mu\text{m}$  de grosor, esencialmente con el mismo arreglo electroquímico y electrolito a las mismas condiciones.



**Figura 2.7** Esquema de disolución de partículas de calcopirita sobre lámina de platino y electrodo de trabajo con alambre de platino

Cada uno de los experimentos anteriores se llevaron a cabo en una celda con 30 ml de solución a pH 2.5.

Para los experimentos de estudio de propiedades electroquímicas de materiales de construcción, iii), el electrodo de trabajo fue alguno de los macroelectrodos de los aceros inoxidables descritos en la sección anterior.

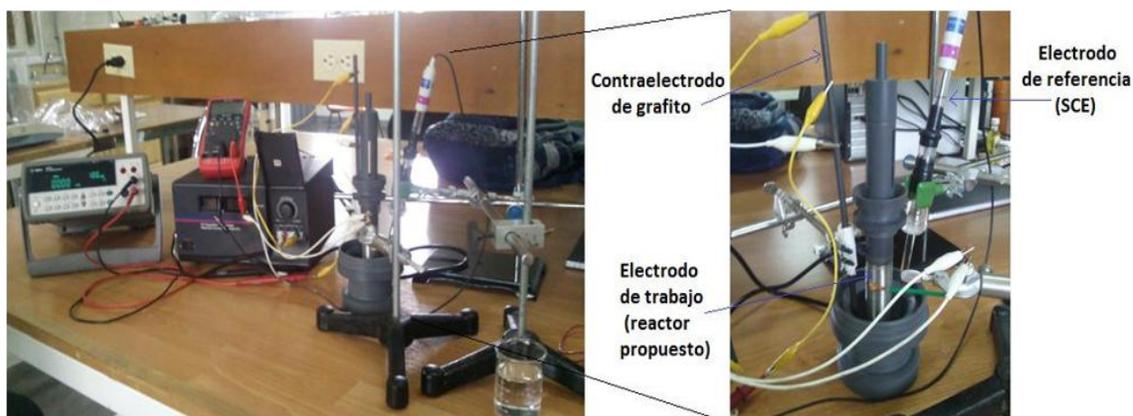


**Figura 2.8** a) Esquema del arreglo experimental para el estudio del comportamiento electroquímico de aceros inoxidable. b) Imagen real del experimento.

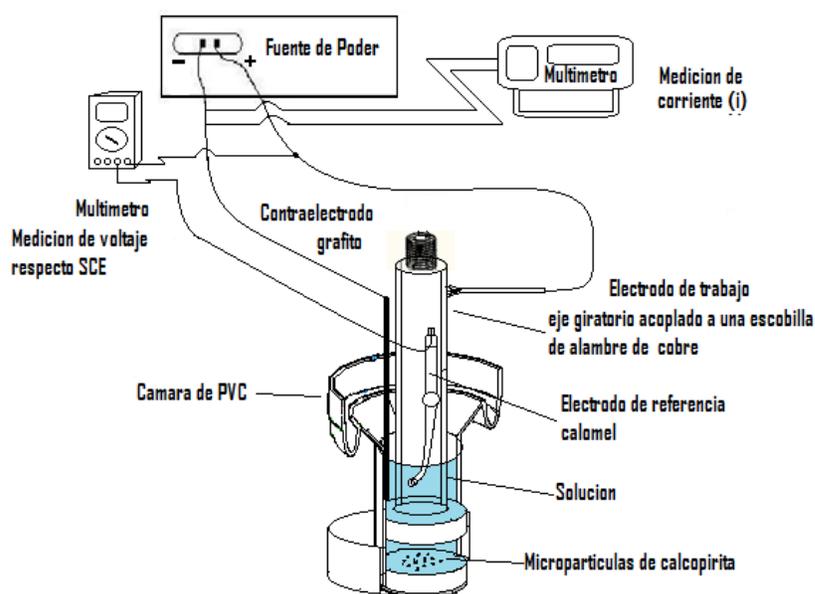
En la Figura 2.8, se muestra un esquema del arreglo experimental de los electrodos masivos de aceros como electrodos de trabajo. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como referencia el electrodo de calomel (SCE). Con este arreglo se analizó el comportamiento oxidativo de distintos aceros, utilizando la técnica de Voltametría Lineal, en una celda con 500 ml de solución acida a diferentes pH (0.5 a 3.0, con incrementos de 0.5).

Como fuente de voltaje para los experimentos i), ii) y iii) se utilizaron indistintamente un potenciostato VERSASTAT4 de Princeton Applied Research, o un Femtostato Gamry. El contraelectrodo fue un alambre de platino de 99.99% de pureza y el electrodo de referencia fue un Electrodo de Calomel Saturado (SCE, Accumet # 13-620-52), colocado dentro de un capilar de Luggin lleno de una solución de KCl saturada, que sirve como puente salino.

a)



b)



**Figura 2.9** a) Arreglo experimental de la lixiviación de concentrados de calcopirita con reactor electroquímico, utilizando una fuente de poder externa, b) Esquema del circuito eléctrico.

Para los experimentos iv), que involucran al reactor electroquímico prototipo, se utilizó un arreglo para la alimentación de voltaje especialmente construido para el reactor, Figura 2.9. Este consta de una fuente de voltaje variable (BK Precisión D. C. Regulated Power Supply Maximun Cumulative Current 28 A) cuyo polo positivo se conecta al electrodo de trabajo, que son las partes metálicas del reactor electroquímico prototipo en

contacto con las micropartículas de calcopirita, y el polo negativo al contraelectrodo, que era una barra de grafito de 30 cm de longitud por 0.6 cm de diámetro. La diferencia de potencial entre el polo positivo (el reactor) y un Electrodo Estandar de Calomel saturado se monitoreó continuamente con la ayuda de un multímetro digital comercial de 3 dígitos de precisión. La forma de controlar el potencial del reactor fue variando manualmente hasta que el potencial entre el reactor y el SCE era de 1.2 V. Este arreglo se hizo, como medida preventiva, pensando en que las corrientes producidas en el reactor electroquímico prototipo podrían ser mayores a la máxima corriente soportada por los potencióstatos, que es de 2.0 A, y evitar así su posible avería.

La solución (80 ml) que se utilizó como electrolito lixivante, para todos los experimentos, contenía únicamente agua desionizada a pH 2.5. Particularmente para los experimentos diseñados para estudiar la estabilidad de los diferentes aceros inoxidables, uno de los objetivos fue el estudio de su respuesta como función del pH, ya que como se verá en los resultados esta variable juega un papel crítico en la estabilidad de estos materiales.

### **2.3.2 Técnicas electroquímicas empleadas**

Para lograr entender el comportamiento electroquímico de los sistemas de interés para esta tesis, básicamente solo fue necesario utilizar dos técnicas:

**Voltametría Lineal**: Es un procedimiento mediante el cual se aplica a la interface una diferencia de potencial que varía linealmente con el tiempo a una velocidad controlada, los potenciales de inicio y final también son definidos por el usuario. Generalmente, en un experimento típico de voltametría lineal, primero se determina el potencial de circuito abierto y a partir de él se incrementa el potencial a la velocidad deseada, para nuestros experimentos fue típicamente de 10 a 50 mV/s, hasta que se alcanza el potencial máximo determinado.

Esta técnica es idónea para estudiar la estabilidad de los aceros inoxidable en los que estamos interesados, pues como resultado se obtiene la corriente eléctrica a través de la interface como función del potencial aplicado, que nos indica los potenciales a los cuales la interface es reactiva y a las que no lo es, así como la intensidad o magnitud de la reacción. A potenciales donde no se observa corriente, no hay electrones fluyendo a través de las interfases, y el sistema no está reaccionando. Cuando se observan picos de corriente a determinados potenciales interfaciales, a esos potenciales la interface reacciona y es inestable. Entre mayor es la corriente, mas inestable es el material del que está hecho el electrodo y más rápido se desintegra. Un análisis de voltametría lineal permite determinar el material mas adecuado para la fabricación del reactor.

**Experimentos de Potencial Estático:** Es una técnica electroquímica mediante la cual se aplica una diferencia de potencial constante en la interfase electrodo/electrolito (no cambia con el tiempo). Como información de respuesta se obtiene una gráfica de corriente eléctrica vs. tiempo, que utilizando la Ley de Faraday de la electroquímica, esencialmente nos da la cantidad de materia, en moles, que se está disolviendo del electrodo, como función del tiempo. Para el caso de la calcopirita, es posible observar in situ, con la ayuda de un microscopio óptico, la transformación de la calcopirita a azufre elemental sólido conforme los iones cobre y fierro contenidos en la red cristalina se disuelven y pasan a formar parte del electrolito.

Esta técnica también es la que se usa para aplicar al reactor prototipo propuesto el potencial transpasivo necesario para disolver las partículas.

Al aplicar estas técnicas electroquímicas, básicamente lo que se está haciendo es aplicar en la interface entre el electrolito y el material del que está hecho el electrodo (la partícula de calcopirita o los aceros), una diferencia de potencial controlada. Esta diferencia de potencial forma un campo eléctrico en la interfase del orden de  $10^9$  V/m, lo suficientemente fuerte como para inducir una transferencia de carga (electrones y/o iones metálicos) a través de la interface y desintegrar la materia en sus átomos constituyentes.

De esta manera el mineral reacciona químicamente disolviéndose total o parcialmente o bien se transforma en otros productos.

## **2.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

La secuencia general de pasos para llevar a cabo los experimentos electroquímicos es la siguiente:

- a) Dependiendo del experimento, se fabrican los electrodos a utilizar, como se describe en la sección 2.1.
- b) Se prepara una solución acuosa al pH deseado controlado con ácido sulfúrico. En los estudios de estabilidad de los aceros inoxidable se hace un análisis minucioso con soluciones a pH de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0, con el objetivo de analizar el papel que juega el pH en su estabilidad electroquímica.
- c) Si el experimento requiere de micropartículas de calcopirita, en un mortero cerámico o de ágata se tritura un pedazo del mineral a estudiar, de origen geológico natural, hasta que se alcanza un tamaño de partícula del orden de 20 a 150  $\mu\text{m}$ , o bien, de 500 a 100  $\mu\text{m}$ . Las muestras que se utilizaron en esta tesis provienen del distrito minero de la Junta, localizado en el estado de Chihuahua.
- d) En algunos experimentos, cuando las partículas son del orden de o menores a 100  $\mu\text{m}$ , estas se introducen a la solución con la ayuda de una pipeta de Pasteur. Debido a que el agua repele a los minerales sulfurosos, en los experimentos donde las partículas están por encima, o del orden de 200  $\mu\text{m}$ , solo es necesario utilizar una espátula de acero inoxidable.
- e) Con ayuda del micromanipulador motorizado de alta resolución se sujeta el microelectrodo, ya sea la microfibra de carbón, platino o el alambre de acero

inoxidable 304, conectado al potenciostato, para presionar la punta sobre la partícula del mineral, con el objetivo de lograr el contacto eléctrico. Con el micromanipulador manual de baja resolución se coloca el microelectrodo de referencia a una distancia de 100 a 300  $\mu\text{m}$  de la partícula mineral. Se conecta el contraelectrodo de alambre de platino o grafito. Todos los electrodos incluyendo la micropartícula deben de estar dentro de la solución ácida.

- f) Se enfoca con el microscopio la partícula sujeta con el microelectrodo y se pone en marcha el sistema de videomicroscopía, para grabar cambios físicos en color y forma que sufra la partícula conforme reacciona.
- g) Se aplica la técnica electroquímica deseada.
- h) Se llevan las partículas al microscopio electrónico de barrido para su análisis químico y morfológico.

## **2.5. MICROMANIPULACIÓN Y VIDEOMICROSCOPIA**

Debido a que las reacciones electroquímicas de la calcopirita estudiadas en esta tesis involucran cambios de fase que pueden identificarse de manera visual (la calcopirita inicialmente dorada se transforma a azufre transparente, blanco o amarillo). Se montó un sistema de videomicroscopía con el objetivo de grabar videos para su análisis posterior y comparación con datos cuantitativos de análisis químico y corriente eléctrica.

Se utilizó un microscopio estereoscópico de 10 a 230X (AmScope), con iluminación anular variable de 80 LED's, al que se le acopló una cámara CCD de 3 Megapixels que se puede controlar a través de un software para grabar los videos y tomar fotografías de los experimentos.

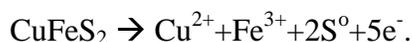
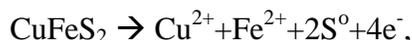
Para poder manipular las micropartículas en los experimentos que así lo requirieron, se utilizó un micromanipulador automatizado programable MP-285 con 40

nm de resolución (Sutter), el cual se puede mover en los tres ejes, a él se sujetan los microelectrodos de fibra de carbón, platino o acero 304 para su manipulación espacial. El electrodo de referencia se acerca a las micropartículas a una distancia del orden del tamaño de las micropartículas mismas (alrededor de 100  $\mu\text{m}$ ) con la ayuda de un micromanipulador manual 3D con resolución de 5  $\mu\text{m}$  (World Precision Instruments).

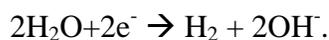
Tanto la adquisición de datos electroquímicos como la toma de fotografías y videos se realizan a través de los softwares que acompaña a los equipos.

## 2.6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL CIRCUITO DE PRODUCCIÓN

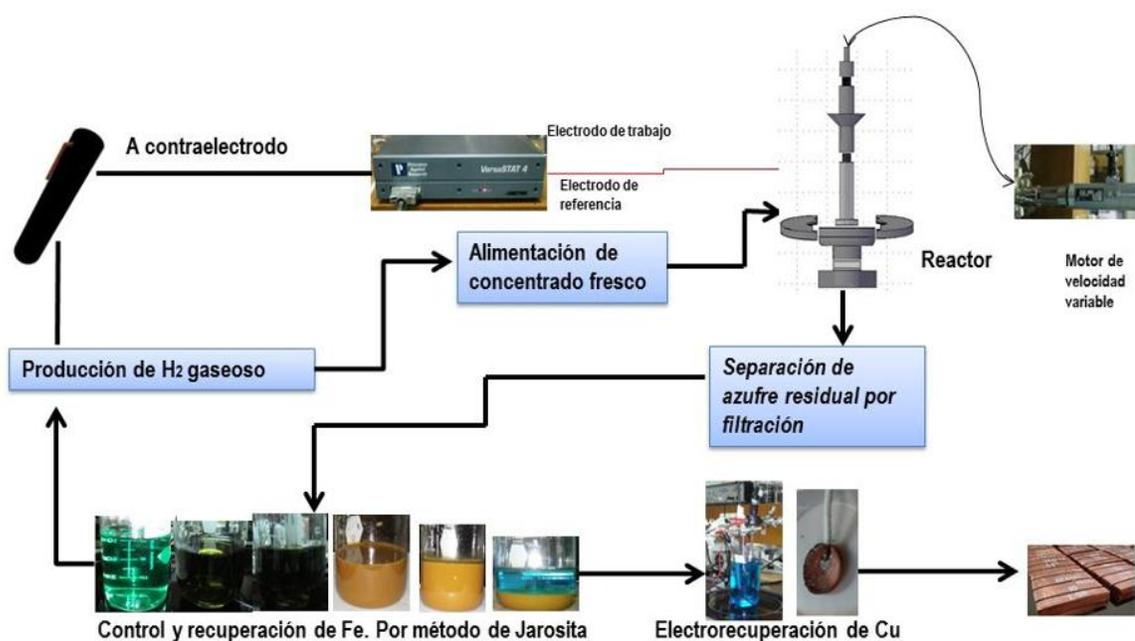
La disolución de la calcopirita a potenciales transpasivos es un proceso oxidativo, que se lleva acorde a alguna de las siguientes reacciones químicas (o su combinación):



Estas reacciones son inducidas por el potencióstato, que conectado al Eje Giratorio Polarizado principal lo polariza exactamente al voltaje necesario (1.2 V vs SCE) para que se de la reacción. Los electrones extraídos pasarán del mineral a los Discos de acero polarizados, de allí al potencióstato, el cual notifica y almacena los datos de la corriente que está fluyendo por el circuito, midiendo así la eficiencia del proceso simultáneamente. Posteriormente los electrones pasan al contraelectrodo en donde son consumidos mediante una reacción química de reducción. En caso de que el contraelectrodo este sumergido únicamente en la solución acida, esta reacción será la producción de hidrógeno gaseoso e iones hidróxido de acuerdo a:



Esto lleva al aumento del pH de la solución en la vecindad del contraelectrodo, así que si se decide por esta vía será necesario un monitoreo continuo del pH y estar ajustándolo continuamente con ácido sulfúrico. Parte del hidrógeno producido puede utilizarse para generar la energía eléctrica requerida por el potenciostato para inducir la reacción y parte recuperarse como un subproducto de valor comercial. Aunque la evolución de hidrógeno gaseoso será la opción que se tomará en esta tesis, ya en una aplicación industrial real hay una enorme cantidad de reacciones y procesos de producción que requieren fuentes de electrones que involucran reacciones de reducción, y que podrían ser acopladas al proceso de producción de cobre aquí propuesto, incluida por supuesto la electrorecuperación misma.



**Figura 2.10** Diagrama de flujo que muestra la dirección del proceso para la producción de Cu metálico mediante la disolución transpasiva de calcopirita.

En la Figura 2.10 se muestra un diagrama del proceso de producción de cobre. Inicia cuando al reactor es alimentado con concentrado fresco y solución acuosa de ácido sulfúrico a pH 2.5, polarizado a 1.2 V vs la referencia SCE, a la vez que gira simultáneamente a una velocidad óptima para extraer el máximo del Cu posible. El efecto

de la velocidad de rotación será uno de los parámetros más importantes a estudiar, la eficiencia del proceso depende de ella de una manera crítica. En los efluentes del reactor se recuperará el azufre y la ganga residual por medio de filtración. Dado que el azufre sólido es un producto con alto valor comercial puede ser separado de la ganga ya sea por flotación o fundiéndolo a su estado líquido.

La solución resultante del filtrado es una solución rica en Cu y Fe, ambos metales pueden recuperarse en su forma metálica sólida por electrorecuperación, o bien precipitar el fierro a jarosita mediante un aumento del pH y luego recuperar el Cu metálico únicamente.

En las plantas modernas generalmente el fierro se controla precipitándolo a jarosita, ya que su electrorecuperación resulta más cara que su producción por otros medios, no siendo así el caso del Cu. Después el flujo de solución pasa por un control de pH, y de ser necesario para la experimentación también de temperatura, para reajustar el estado de la solución a su valor de pH óptimo. Después el flujo pasará por la conexión al contraelectrodo del potencióstato donde se producirá hidrógeno gaseoso y con un nuevo ajuste de pH se reenvía la solución a la fuente de alimentación de concentrado fresco del reactor para cerrar el ciclo cerrado de producción en continuo.

Las variables críticas para el diseño de cualquier reactor serán:

- i) Diseño y tipo de cabezal
- ii) Material de construcción del cabezal
- iii) Velocidad de rotación de las partes móviles del cabezal
- iv) Flujo del electrolito

La eficiencia del reactor y el proceso en si está determinada por la cantidad de cobre que logre disolverse por unidad de tiempo y por unidad de masa de concentrado alimentando al reactor. Dicha cantidad puede ser medida por espectroscopía de absorción atómica. Así mismo, para el entendimiento completo del funcionamiento del reactor y el

proceso serán estudiadas por Rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción atómica, las muestras de concentrados y los efluentes obtenidos. Así se puede tener una caracterización completa de lo que entra y sale del reactor, así como de la pureza del cobre producido.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

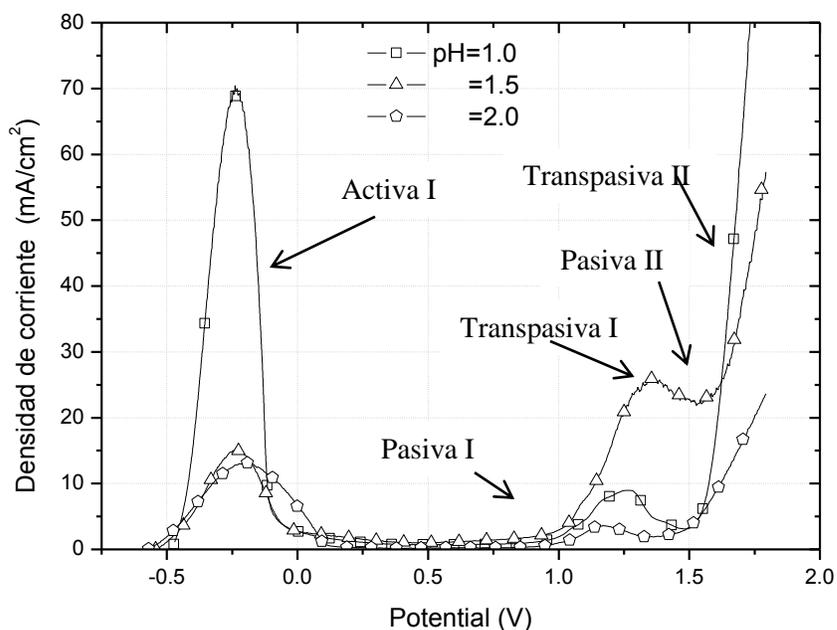
En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de este trabajo de investigación. Primero se presenta la discusión relacionada al estudio electroquímico de los posibles materiales de construcción, en donde se estudio el comportamiento de diferentes aceros inoxidable comerciales. Después se presenta el comportamiento electroquímico transpasivo de micropartículas de calcopirita cuando no están en contacto con materiales conductores, y cuando sí lo están, así como su comportamiento según el tamaño de la partícula. En la parte final se presenta el diseño y la construcción del reactor prototipo que se logró fabricar y los resultados de las pruebas que se hicieron con él.

### 3.1 ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE ACEROS INOXIDABLES

Los aceros que fueron seleccionados para este estudio son el 416, 304 y 316L. Estos aceros se caracterizan por presentar redes cristalinas de austenita, en la cual además del carbón, se tienen átomos de níquel, cromo, manganeso y molibdeno, como defectos intersticiales.

La concentración de estos elementos varía según los requerimientos de su uso en el mercado. Para nuestro objetivo se estudió su estabilidad y comportamiento electroquímico mediante Voltametrías Lineales, partiendo del potencial de circuito abierto en dirección positiva hasta 1.8 V. Recordamos que todos los potenciales se refieren al Electrodo de Calomel Saturado.

### 3.1.1 Acero 416



**Figura 3.1** Comportamiento anódico del acero inoxidable 416 a diferente pH y velocidad de barrido de 20 mV/s.

La Figura 3.1 muestra el comportamiento electroquímico oxidativo del acero inoxidable 416 a temperatura ambiente a tres pH's distintos: 1.0, 1.5 y 2.0. Los experimentos se realizaron en una celda de 500 ml de solución. El acero 416 muestra cuatro regiones de potencial donde su comportamiento es esencialmente diferente:

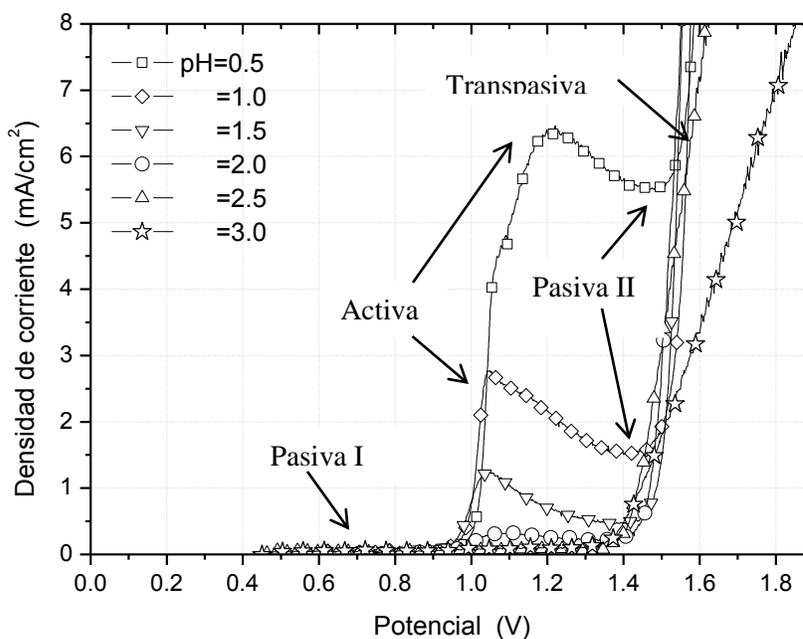
- i) La primera etapa se observa en el rango de potenciales que parte del potencial de circuito abierto, alrededor de -0.5 V vs SCE, hasta 0.0 V. Esta región es denominada la zona activa de potencial.
- ii) La segunda región distintiva va de 0.0 a 1.0 V, se caracteriza por ser la primera región de potencial donde el electrodo no reacciona, razón por la cual se le denomina Región Pasiva I.

- iii) Esta región es seguida por una ondulación en donde el electrodo reacciona nuevamente, el ancho exacto de la señal depende del pH, empezando aproximadamente para todos los pH en 1.0 V. Esta región se denomina transpasivación o transpasiva I.
- iv) Si se sigue aumentando el potencial hasta 1.4 V la corriente decrece formándose una zona de pasivación parcial, que denominaremos Región Pasiva II.
- v) Por último, alrededor de 1.6 V se observa un incremento abrupto en donde la disolución del acero es extremadamente sensible al potencial aplicado, disparándose hasta lograr velocidades de disolución miles y hasta millones de veces más rápidas que en todo el resto de potenciales. Esta región será denominada Región Transpasiva II.

La grafica muestra que de los tres valores de pH estudiados: 1.0, 1.5 y 2.0, en general las corrientes medidas son mayores conforme disminuye el pH, es decir, la concentración de ácido es mayor. Por ejemplo, en la Región Transpasiva I, a pH 1.0, 1.5 y 2.0 las densidades de corriente son de 25, 10 y 5 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Un punto importante del comportamiento del acero 416 es que su potencial de circuito abierto es del orden de -0.500 V. Tomando en cuenta que el potencial al cual el agua se descompone a hidrógeno gaseoso comienza alrededor de - 0.250 V, en cuanto se introduce el electrodo sobre su superficie comienza a descomponerse el agua rápidamente, y visualmente se observa como la superficie se cubre casi instantáneamente de burbujas de hidrógeno, aun cuando no se haya aplicado ningún potencial externo.

### 3.1.2 Acero 304



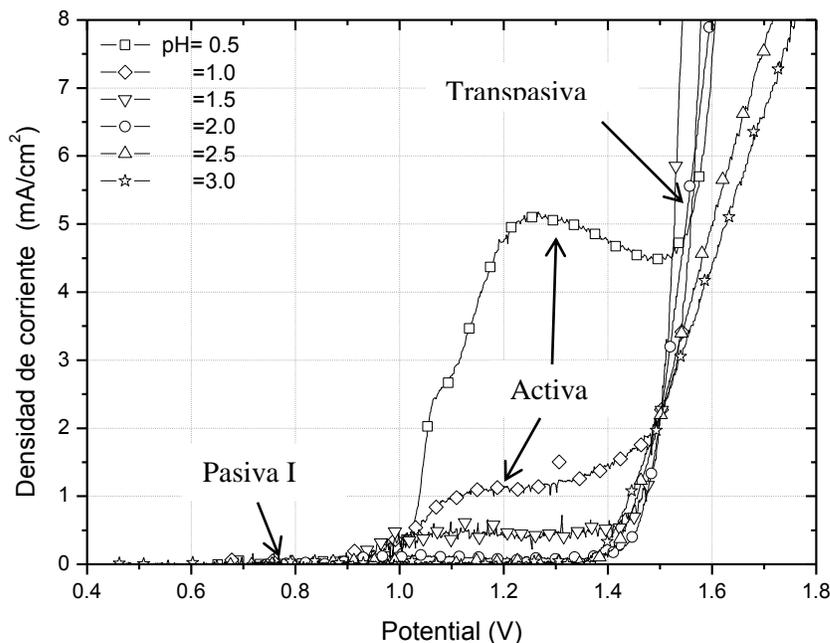
**Figura 3.2** Comportamiento anódico del acero inoxidable 304 a diferente pH y velocidad de barrido de 10 mV/s.

La Figura 3.2 muestra el comportamiento anódico del acero 304. Existe una diferencia notoria con el comportamiento del acero 416, y es el hecho de que el potencial de circuito abierto para este acero es del orden de 0.420 V, aunque posiblemente existe, no se observa en la Voltametría Lineal el pico de oxidación que sí se observa para el acero 416 entre -0.5 y 0.0 V. Al introducir este acero en la solución de forma natural y espontánea se encuentra dentro del rango pasivo de potenciales, por lo que no se observa la formación instantánea de burbujas de hidrógeno. Así, este acero sólo presenta cuatro regiones electroquímicas oxidativas distintas:

- i) Una zona pasiva I entre 0.420 y 1.0 V
- ii) Una zona activa entre 1.0 y 1.3 V
- iii) Una zona pasiva II entre 1.3 y 1.45 V

iv) La zona transpasiva a partir de 1.45 V.

Para este acero (304) se analizaron pH's de 0.5 hasta 3.0 en intervalos de 0.5 controlados con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Al igual que en el comportamiento del acero 416, a menores pH's la densidad de corriente aumenta. Se observa que en la ondulación entre 1 y 1.2 V a un pH 0.5 la densidad de corriente máxima alcanzada llega a 6.5 mA/cm<sup>2</sup>, y para pH's 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 se observan densidades de corriente de 2.7, 1.2, 0.5, 0.4 y 0.3 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 3.3** Comportamiento anódico del acero inoxidable 316L a diferente pH y velocidad de barrido de 10 mV/s.

### 3.1.3 Acero 316L

El comportamiento electroquímico del acero inoxidable 316L como función del pH y el potencial aplicado se muestra en la Figura 3.3. El potencial de circuito abierto que se

obtiene justo al introducir el electrodo a la solución es de 0.420 V, a este potencial el electrodo se encuentra naturalmente en la zona pasiva de potenciales y el electrodo no reacciona ni muestra burbujas como en el caso del acero 416.

En la Figura 3.3, se muestra el comportamiento para 6 valores de pH distintos, que van de 0.5 a 3, en incrementos de 0.5. Independientemente del pH se observa que del potencial de circuito abierto a 1.0 V el electrodo permanece en la zona pasiva de potenciales. En el rango de potenciales entre 1.0 y 1.4 V, el comportamiento si depende del pH, para valores entre 2 y 3 el electrodo permanece en la zona pasiva, mientras que para pH's entre 0.5 y 1.5 se observa un incremento notorio en la reactividad del electrodo. Entre más ácida la solución, mayor es la reactividad de la superficie, comportamiento observado también en los otros dos aceros estudiados. A partir de 1.4 V comienza la zona transpasiva para pH mayores a 1.0. Para pH 0.5, alrededor de 1.4 V se observa una depresión, que corresponde a la Región Pasiva II de los otros aceros, y la transpasividad comienza hasta 1.5 V.

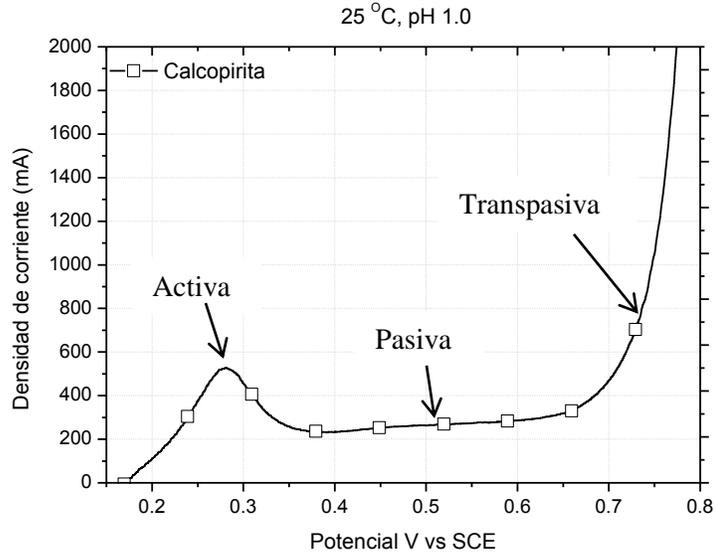
### 3.1.4 Comportamiento de la calcopirita

En la Figura 3.4, se muestra el comportamiento oxidativo de la calcopirita, donde se observan tres de los cuatro rangos de potencial que describen su comportamiento como han sido reportados en la literatura [Vazquez, Berny, R., et al. 2012], estos rangos son:

- i) Región de Tafel (o región activa), va del potencial de circuito abierto hasta los 290 mV.
- ii) Región Pasiva. Va de los 290 mV a los 700 mV, región donde se auto protege la calcopirita.
- iii) Región Transpasiva. Comienza a partir de los 700 mV hasta 1.5 V.

Si se aumenta el potencial por arriba de los 1.5 V el agua comienza a reaccionar, formando burbujas de oxígeno gaseoso de acuerdo a:



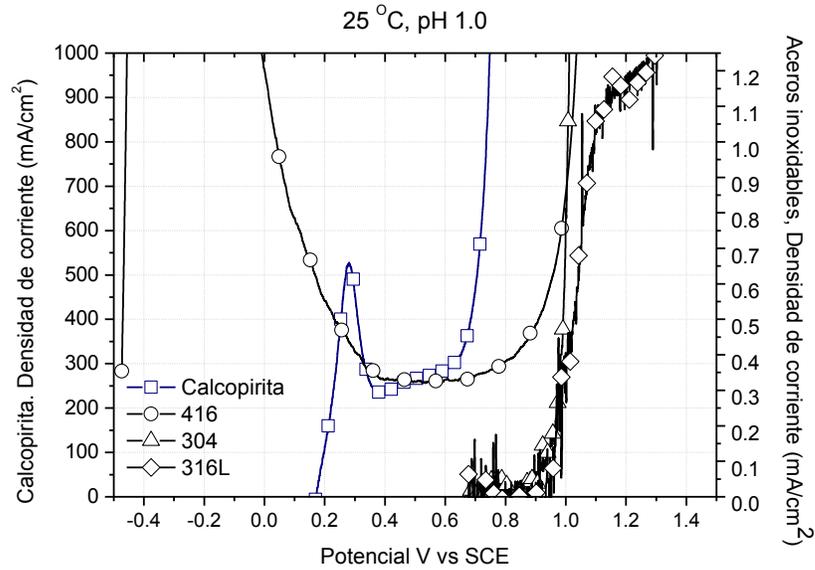


**Figura 3.4** Comportamiento anódico de la calcopirita y potencial de barrido de 1 mV/s

### 3.1.5. Comparación del comportamiento de aceros inoxidables vs. calcopirita

Para propósitos comparativos la Figura 3.5 muestra el comportamiento de los aceros 416, 304 y 316L, junto con el comportamiento de la curva de la calcopirita. En la gráfica se observan dos escalas distintas para las densidades de corriente, en el eje “y” de la derecha las densidades de corriente pertenecen a la curva de la calcopirita y va de 0 hasta los 1000 mA. En el eje “y” de la izquierda se pueden apreciar las densidades de corriente de los aceros inoxidables y va de 0 a 1.25 mA. El comportamiento de las curvas tanto de los acero como de la calcopirita se obtuvieron con una solución a pH 1.0,

La curva que describe a la calcopirita esta descrita con cuadros, la del acero 416 con círculos, la del 304 con triángulos y para el 316L con rombos. Como se había mencionado anteriormente, tanto los aceros como la calcopirita presentan el comportamiento activo, pasivo y transpasivo. El objetivo de la gráfica es mostrar que la calcopirita despliega lixiviación transpasiva en la región de potenciales donde los aceros inoxidables presentan la ondulación que hemos llamado Transpasiva I y la región Pasiva II. Estos potenciales van de 1.0 a 1.4 Volts.



**Figura 3.5** Comportamiento anódico de la calcopirita y los aceros inoxidables 416, 304 y 316L.

Comencemos comparando el comportamiento de la curva del acero 416 y la calcopirita. El 416 como se ve en la Figura 3.1, en su zona activa muestra una corriente máxima de 70 mA, comenzando en potenciales negativos de -0.5 mV y se extiende hasta 0, la corriente va disminuyendo conforme aumenta el potencial, pero nunca se hace 0, por el contrario toma una corriente mínima de 0.3 mA en el potencial 0.5 V, como se muestra en la Figura 3.5. Conforme aumenta el potencial las corrientes nuevamente comienzan a incrementar, indicando que la oxidación para este material nunca se detiene. A pesar de que la calcopirita en su zona pasiva muestra una corriente mínima cercana a 230 mA, para el acero 416 es de 0.38 mA. Por lo tanto este acero no muestra ser un candidato viable para la construcción del reactor.

En la Figura 3.5, también se muestran los comportamientos de los aceros 304 y 316L donde las corrientes mínimas que presentan son casi 0 (0.05mA) en el rango de potencial de 0.7 a 0.9 V, incluso en el potencial transpasivo de la calcopirita de 1.2 V, donde las corrientes no son mayores a 1.5 mA. Por el contrario para la calcopirita a este potencial la corriente es de mil a millones de veces mayor. Esto puede verse si se comparan los dos ejes de las densidades de corriente.

De acuerdo con lo anterior se puede concluir que los acero 304 y 316L son materiales potenciales para construir el reactor electroquímico. Sin embargo el costo del 316L es 18 veces mayor que el acero 304. Por lo tanto la mejor opción es el 304, además de ser un material fácil de encontrar en el mercado.

Los resultados de la Figura 3.5 son claves para esta tesis, pues demuestran que es posible usar estos aceros inoxidable como material de construcción del reactor. Si bien el desgaste por fricción comprende un estudio aparte, estos aceros aseguran resistencia a la corrosión química a los potenciales transpasivos de la calcopirita.

### **3.1.6 Comportamiento de la corriente vs pH del acero 304 y 316L**

En la figura 3.6 se muestra la corriente vs el pH para potenciales que van de 0.9 a 1.4 V para el acero 304. En ella se observa que para pH's de 2.5 a 3 la corriente tiende a 0, para todos los potenciales. Particularmente a 1.2 V y pH 2.5, las corrientes están por debajo de 1.5 mA, incluso para pH 3.0 la corriente es de 1.0 mA. Sin embargo se debe considerar que a pH's iguales o mayores a 3.0 comienza a haber precipitados de fierro por lo que no conviene operar un reactor a pH tan altos. Por otra parte, nótese que la línea con triángulos (girados 90 grados a la derecha) del potencial de 1.4 V, exactamente en el pH 2.5 la corriente es de 35 mA, 28 veces mayor al potencial de 1.2. Esto indica que es importante tomar en cuenta la dependencia del potencial y el pH de 2.5 en el reactor con el acero 304. En la Figura 3.5 se muestra una gráfica insertada, es una ampliación de la escala de pH 1.5 a 3.0 y de 0 a 50 mA de la corriente en el eje “y”, con ella se puede observar a detalle el decremento de las líneas de potencial en la corriente vs pH.

De acuerdo a la Figura 3.5 las mejores condiciones para un reactor construido con acero 304 es operarlo a pH 2.5 o mayores y polarizarlo a 1.2 V, ya que a estas condiciones el acero es mas resistente y la calcopirita se encuentra en las condiciones transpasivas idóneas.

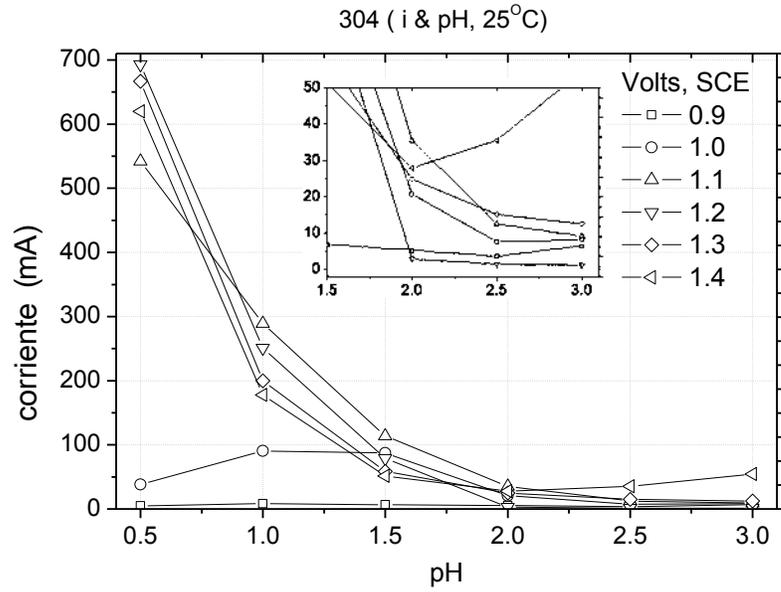


Figura 3.6. Corriente vs pH del acero 304.

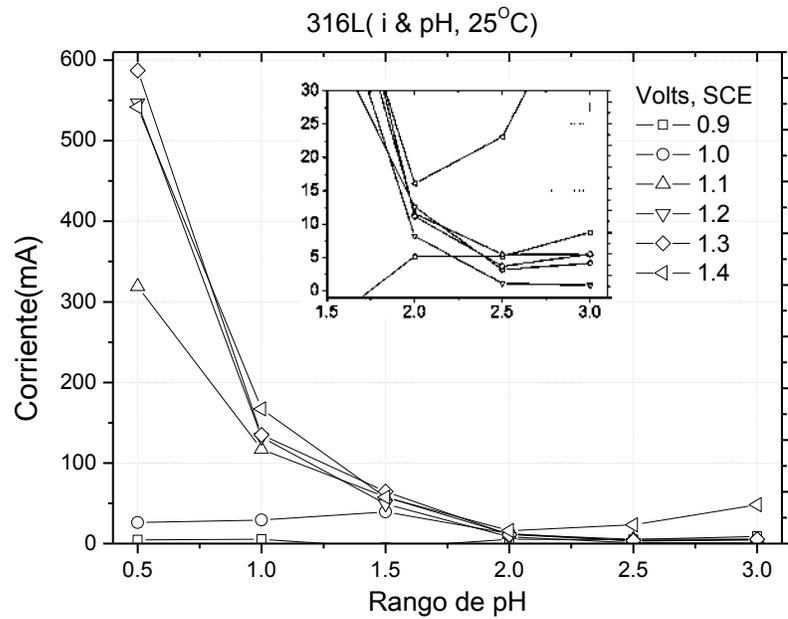


Figura 3.7 Corriente vs pH del acero 316L.

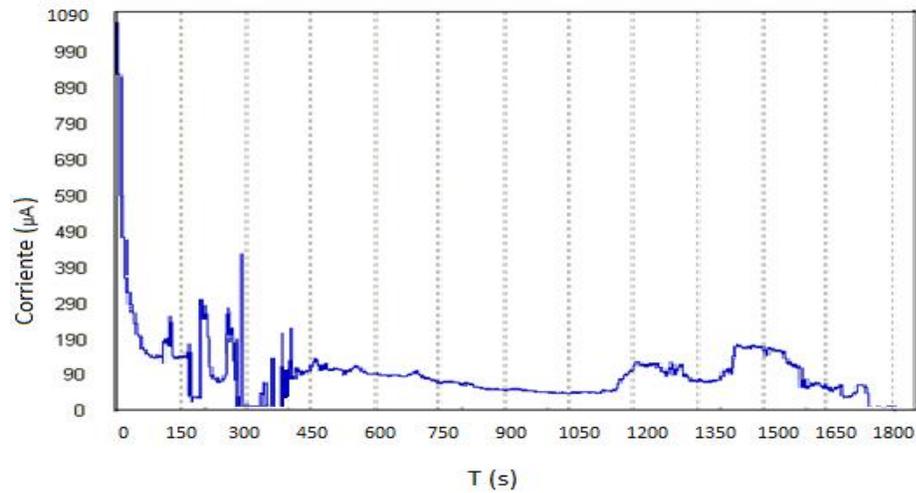
En la figura 3.7 se muestra la gráfica de la corriente vs el pH para el acero 316L. Para pH 2.5 y potencial 1.2V, la corriente es de 1.1 mA. Para pH 3.0 la corriente es de 0.9 mA. La línea con triángulos (girados 90 grados a la derecha) de 1.4 V muestra una corriente de 23 mA a pH 2.5. Nótese que en esta figura se muestra una grafica insertada, amplificada de los rangos de pH 1.5 a 3.0 y de 0 a 50 mA, donde se observa a detalle el decaimiento de las curvas de potencial. Por otra parte las corrientes para los potenciales mencionados a pH 2.5 del 316L no difieren mucho con los del 304. Coincidiendo con el pH 2.5 y el potencial a 1.2 V. De hecho, los comportamientos de ambos aceros son en términos prácticos, muy similares.

### **3.2 ELECTROQUÍMICA DE PARTÍCULAS EN CONTACTO ELÉCTRICO CON ACERO 304 Y PLATINO**

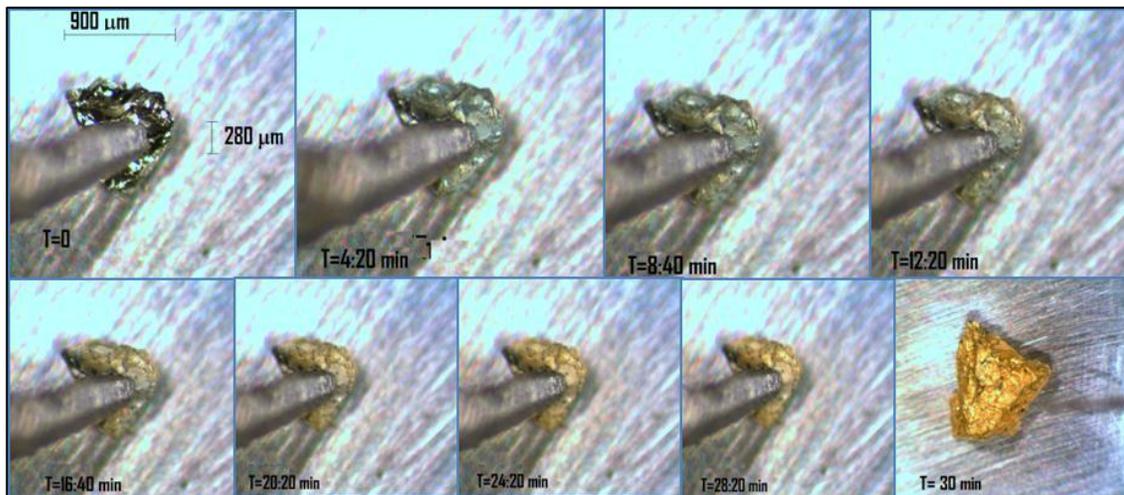
En esta sección se mostrará el comportamiento electroquímico de micropartículas de calcopirita que se encuentran en contacto directo con el acero 304 y el platino, que es un material inerte en soluciones acuosas de ácido sulfúrico. Este estudio se realizó con el objetivo de identificar posibles diferencias en el comportamiento electroquímico de la calcopirita cuando la partícula esta en contacto con superficies no conductoras, reportadas ya en la literatura [Viramontes, Gamboa, G, et al. 2006, 2007; Rivera, Vázquez B., et al. 2012] y superficies conductoras.

En los siguientes apartados se describirá el comportamiento de partículas de calcopirita sobre superficies conductoras, aplicando el potencial estático a 1.2 V. Se muestra gráficas de corriente vs tiempo y videos in situ que muestran el proceso de la disolución de la calcopirita.

a)



b)



**Figura 3.8** a) Curva de corriente vs tiempo, aplicando 1.2 V, a una partícula de calcopirita de 900  $\mu\text{m}$ , en contacto con microalambre de acero 304 y superficie de acero 304 b) Cronología de disolución de la partícula.

### 3.2.1 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con acero 304

En la Figura 3.8 se muestra el comportamiento oxidativo de una partícula de calcopirita de 900  $\mu\text{m}$  al aplicarle un potencial estático de 1.2 V.

En la Figura 3.8a se muestra que la corriente inicial es de  $1050 \mu\text{A}$ , que decrece conforme aumenta el tiempo hasta llegar a  $1800 \text{ s}$ . Este decaimiento de la corriente se asocia a la disolución física de la partícula por la acción del potencial aplicado. Nótese que la formación de la primera capa de azufre elemental se forma en solo 5 minutos, envolviendo completamente a la partícula.

La fluctuación de la gráfica entre los  $250$  a  $400 \text{ s}$ , se debe a la pérdida de contacto eléctrico entre la calcopirita y la punta del microalambre. Con el simple hecho de remover la punta del alambre se recupera el contacto eléctrico, el cual reactiva la disolución y la corriente regresa al valor que tenía al momento de perder el contacto, cerca de los  $90 \mu\text{A}$ , y se mantiene hasta los  $1050 \text{ s}$ . La capa de azufre elemental en este tiempo es más gruesa conforme avanza la disolución, cambiando a un color amarillo opaco. En el tiempo a  $1200$  y  $1500 \text{ s}$ , se observan dos aumentos de corriente de  $150$  y  $190 \mu\text{A}$ , respectivamente, estos aumentos de corriente se deben a un mejor contacto eléctrico entre el microalambre y la superficie de la partícula, De la misma manera se asocia al azufre formado sobre la partícula un color amarillo mas intenso.

En la Figura 3.8b se observa un conjunto de fotos de la lixiviación de la partícula de calcopirita durante 30 minutos, donde se observa el cambio de color y la descomposición de  $\text{CuFeS}_2$  en sus elementos constituyentes; como iones cúpricos, férrico/ferroso y azufre elemental de color amarillo. Un análisis de microscopía electrónica de barrido, confirma que la superficie de la partícula es transformada en azufre elemental.

En la Figura 3.9a se muestra la curva de la corriente vs tiempo de una partícula de  $70 \mu\text{m}$ , a la que se le aplica  $1.2 \text{ V vs SCE}$ , y que está en contacto con el microalambre de acero 304 en su parte superior y la superficie de acero 304 en su parte inferior. En esta curva se muestra una corriente inicial de  $165 \mu\text{A}$ , que decrece a  $15 \mu\text{A}$  en un periodo de  $50 \text{ s}$ , indicando la rápida disolución de la calcopirita. En este lapso de tiempo se observa la formación gradual de una capa de azufre que va impidiendo el contacto eléctrico. A  $150 \text{ s}$ , la corriente aumenta a  $50 \mu\text{A}$ , indicando que la disolución se activa. En este

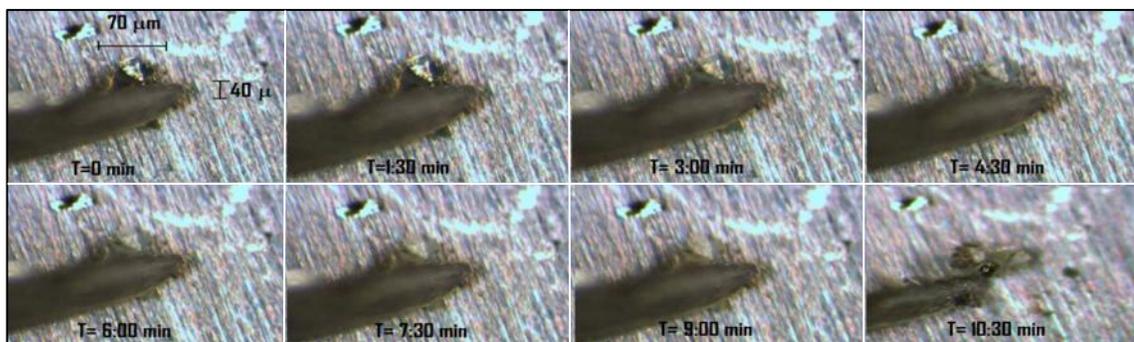
periodo la mayor parte de la partícula se ha transformado a azufre elemental. Posteriormente la corriente comienza a decrecer hasta llegar a cero en un tiempo de 10:30 minutos aproximadamente, dos veces menos a una partícula de 900  $\mu\text{m}$ , indicando físicamente que la partícula se ha disuelto.

En la Figura 3.9b se observan cronológicamente los cambios físicos que toman lugar en la superficie de la partícula disuelta en un periodo de 10:30 minutos. Conforme va aumentando el tiempo se observa el cambio de color de dorado a blanco tenue, indicando la formación de azufre plástico residual, donde los iones de  $\text{Cu}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  son extraídos de la red cristalina del mineral quedando disueltos en la solución.

a)



b)



**Figura 3.9** a) Curva de corriente vs tiempo. b) Secuencia cronológica de la lixiviación de calcopirita de 70  $\mu\text{m}$  a 1.2 V vs SCE,

### 3.2.2 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con alambre de platino y acero 304

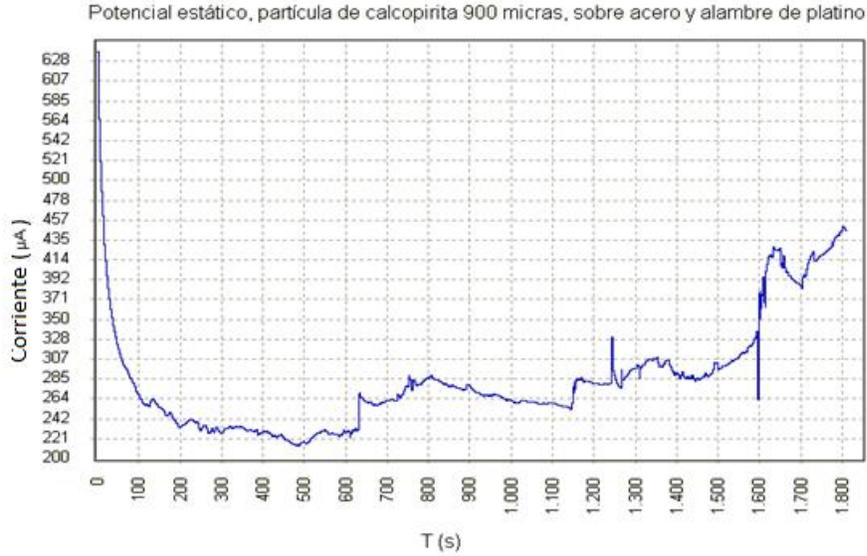
La Figura 3.10 muestra el comportamiento oxidativo de una partícula de calcopirita de 900  $\mu\text{m}$ , al ser lixiviado utilizando como electrodo de trabajo alambre de platino sobre la partícula de calcopirita y debajo del mineral una superficie de acero inoxidable 304, aplicando 1.2V vs SCE.

La Figura 3.10a muestra la curva de corriente vs tiempo, donde la corriente inicial es de 630  $\mu\text{A}$ , que disminuye a 220  $\mu\text{A}$  en un periodo de 600 s, tiempo donde la formación de azufre elemental a cubierto a toda la partícula. Visualmente se observa su desintegración en iones de cobre y férrico/ferroso. El color de la partícula cambia de dorado a blanco opaco. Al remover ligeramente la punta del alambre de platino sobre la partícula la corriente incrementa paulatinamente hasta permanecer a 300  $\mu\text{A}$  en promedio, en un periodo de 1550 s. A partir de este tiempo se observa un cambio de color del azufre elemental de blanco opaco a amarillo. Estos cambios de color indican una transición de azufre plástico a azufre ortorrómbico cristalino. El aumento de la corriente a partir de 600 s se debe a que el potencial aplicado, además de la partícula de calcopirita, está también sobre el acero, formando pits de corrosión sobre su superficie justo donde está el mineral. Esto explica porque la corriente no tiende a cero en la curva de corriente vs tiempo, por el contrario va en aumento. A los 1600 s la corriente llega a 430  $\mu\text{A}$ , y no muestra una disminución. Si se dejara intencionadamente el potencial aplicado por un periodo de tiempo mayor a 30 minutos el tamaño del pit de corrosión en la superficie seguramente aumentaría.

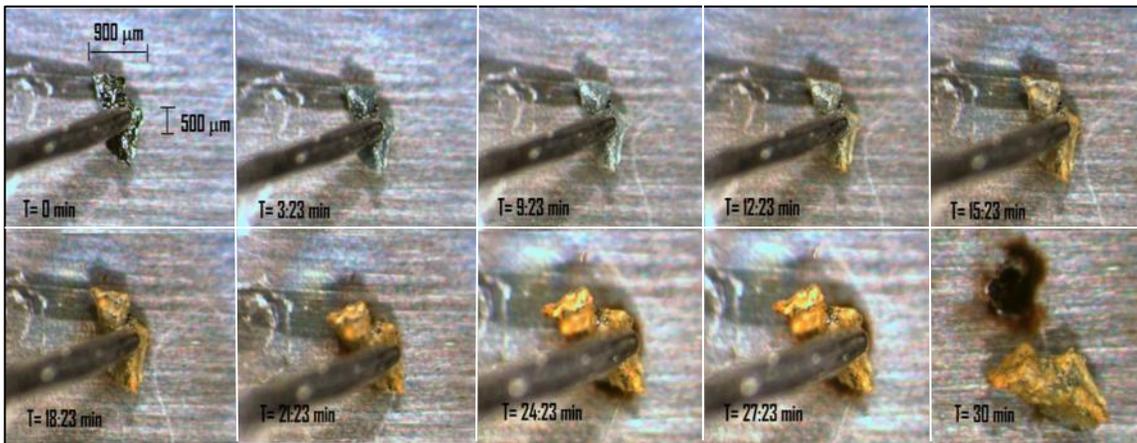
En la Figura 10b se muestra una secuencia fotográfica de la lixiviación de la partícula de 900  $\mu\text{m}$ . El periodo de lixiviación tomado fue de 30 minutos, con el alambre de platino sobre el mineral. La superficie de acero comienza a disolverse, como se observa a partir de la sexta fotografía y hasta al final de la secuencia de la Figura 3.10b. Esto se debe a que la partícula se desintegra antes de 30 minutos, y el potencial comienza

a aplicarse sobre la superficie de acero. En la superficie del acero, se forma un precipitado color café oscuro que rodea el pit de corrosión y que pueden ser óxidos de hierro, níquel o cromo, que son los iones que se liberan al disolverse el acero y que se precipitan como óxidos a pH 2.5.

a)



b)

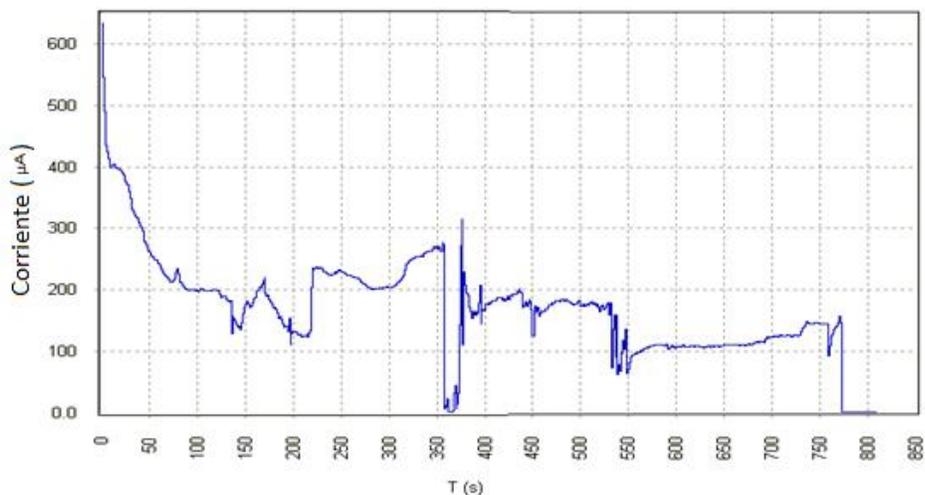


**Figura 3.10** a) Curva de corriente vs tiempo a 1.2V vs SCE, b) Secuencia cronológica de la lixiviación de una partícula de calcopirita de 900 µm.

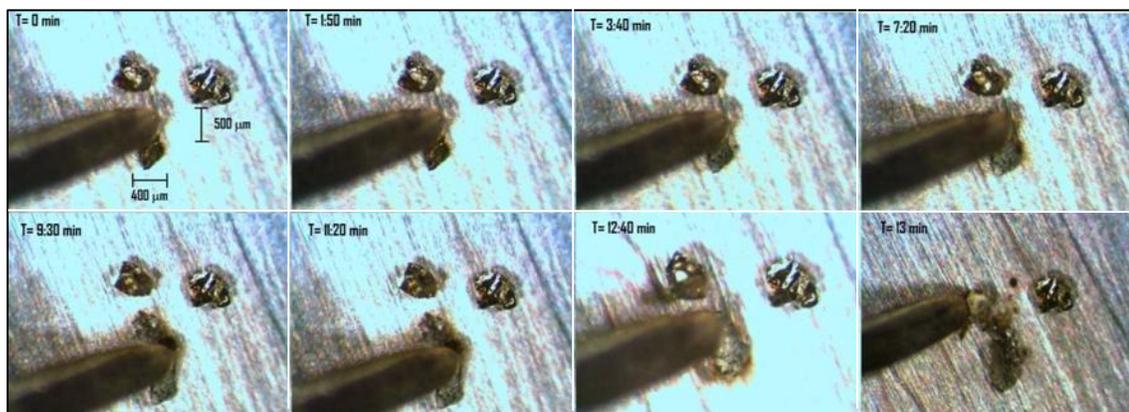
En la Figura 3.11 se observa la lixiviación de una partícula de 400 µm, en contacto eléctrico con alambre de platino en su parte superior y acero 304 en su parte inferior,

aplicando 1.2 V, donde se muestra que el tiempo de disolución es del orden de 13 minutos.

a)



b)



**Figura 3.11** a) Curva de corriente vs tiempo, a una partícula de 400 µm, aplicando 1.2V  
b) Secuencia fotográfica de la videograbación.

La Figura 3.11a muestra la curva de la corriente vs tiempo, con una corriente que inicia a 600 µA y decrece conforme aumenta el tiempo hasta llegar a 200 s. A este tiempo se observan los primeros cambios de color de esta partícula de dorado a un blanco opaco, indicando la formación de azufre plástico elemental. La caída de corriente mostrada a los

350 s se debe a la pérdida de contacto del alambre sobre la partícula, el cual se restablece al remover ligeramente la punta del alambre sobre el mineral hasta su lixiviación total, indicada por la disminución de la corriente a 0 Amperes a los 775 s. Al finalizar solo queda como residuo el azufre, que se comporta como un polímero gelatinoso. Puede también observarse que el tiempo requerido para la disolución total de esta partícula es menos de la mitad que para una partícula de 900  $\mu\text{m}$ .

La Figura 3.11b muestra las fotografías del cambio físico que sucede sobre la superficie de la calcopirita al aplicar 1.2 V y el proceso de formación del azufre en forma de un polímero de color blanco tenue. En los primeros 2 minutos, la formación de este azufre elemental se hace cada vez mayor conforme aumenta el tiempo, hasta que la corriente se hace 0.

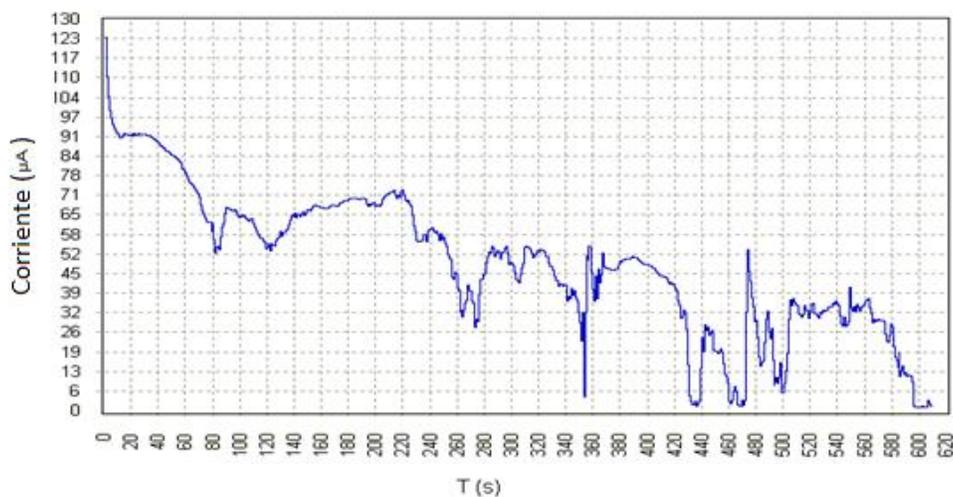
### **3.2.3 Partículas de calcopirita en contacto eléctrico con platino**

La Figura 3.12 muestra el comportamiento oxidativo de la calcopirita al ser lixiviada, utilizando como electrodo de trabajo alambre de platino sobre una partícula de calcopirita de 300  $\mu\text{m}$  y debajo de esta partícula una superficie de platino de 3 mm x 3 mm y 200  $\mu\text{m}$  de grosor aplicando 1.2V vs SCE.

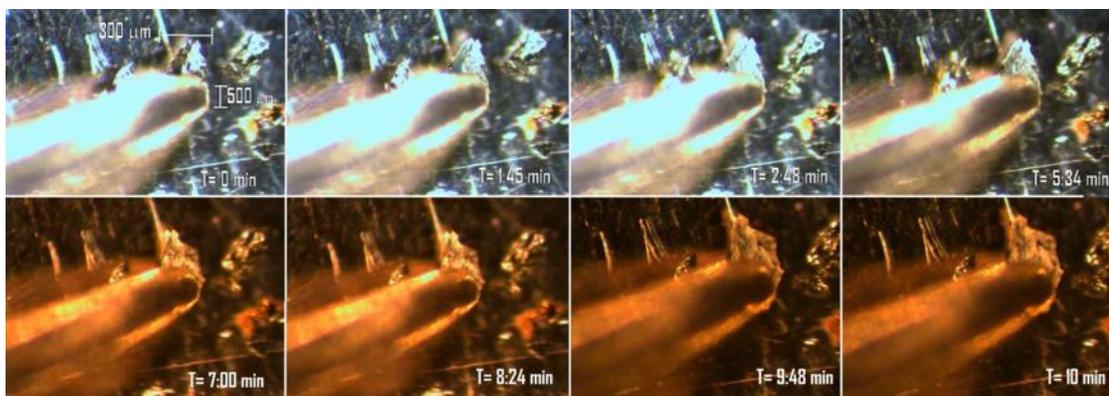
La Figura 3.12a muestra la curva de la corriente vs tiempo, durante 600 s, tiempo suficiente para disolver toda la partícula de calcopirita, sobre lamina de platino. En esta gráfica se observa un comportamiento con magnitudes de corriente que alcanzan valores considerables de hasta 70, 50 y 30  $\mu\text{A}$  en los picos más altos, conforme aumenta el tiempo. La superficie de esta partícula se está disolviendo y responde positivamente al potencial transpasivo. Las disminuciones de corriente se deben a pérdidas momentáneas del contacto eléctrico entre el alambre de platino y la micropartícula. Para recuperar dicho contacto simplemente se aplica un ligero aumento de presión del alambre de platino con la ayuda del micromanipulador, y es entonces que se observan los picos en los que la corriente aumenta.

Nótese que la corriente inicial es de  $130 \mu\text{A}$ , 6 o 7 veces menor para partículas de  $900 \mu\text{m}$  utilizando superficies de acero 304, incluso esta corriente inicial es menor cuando se disolvió la partícula de  $70 \mu\text{m}$  donde su corriente inicial fue de  $170 \mu\text{A}$ . Por otra parte el tiempo de disolución fue de 10 minutos. Menor a los experimentos mencionados en la sección 3.2.1 y 3.2.2.

a)



b)



**Figura 3.12** a) Curva de corriente vs tiempo, b) Secuencia cronológica durante la lixiviación de la partícula de  $300 \mu\text{m}$  a  $1.2 \text{ V vs SCE}$ .

La Figura 3.12b, muestra un conjunto de fotos continuas tomadas de la videograbación cuando se aplica el potencial estático sobre la partícula de calcopirita,

observándose que el platino no sufre ningún daño causado por la acción del potencial, como en el caso de la superficie de acero de la Figura 3.10. Al transcurrir 95 s se observa la aparición de azufre elemental de color blanco en toda la partícula, la formación de este residuo aumenta conforme se sigue aplicando el potencial. Ya se ha mencionado que este azufre tiene una estructura polimérica, pues no se disuelve en  $CS_2$ .

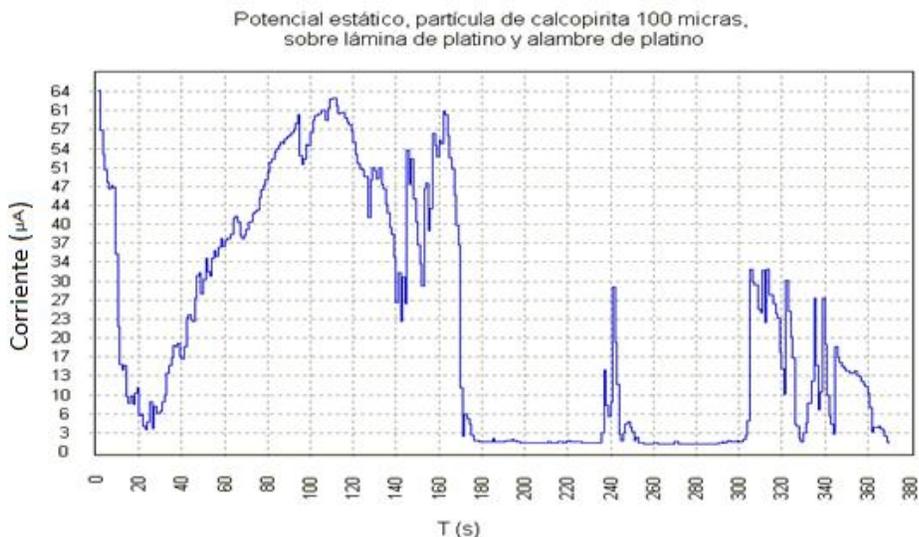
La Figura 3.13 muestra la disolución de una partícula de calcopirita de 100  $\mu m$  aplicando 1.2 V vs SCE, presionada con alambre de platino y debajo de la partícula una superficie de platino.

La Figura 3.13a muestra la curva de corriente vs tiempo, durante 6 minutos. La corriente inicial alcanzada es de 64.5  $\mu A$ , dos veces menor a la de una partícula de 70  $\mu m$  lixiviada con alambre y superficie de acero 304.

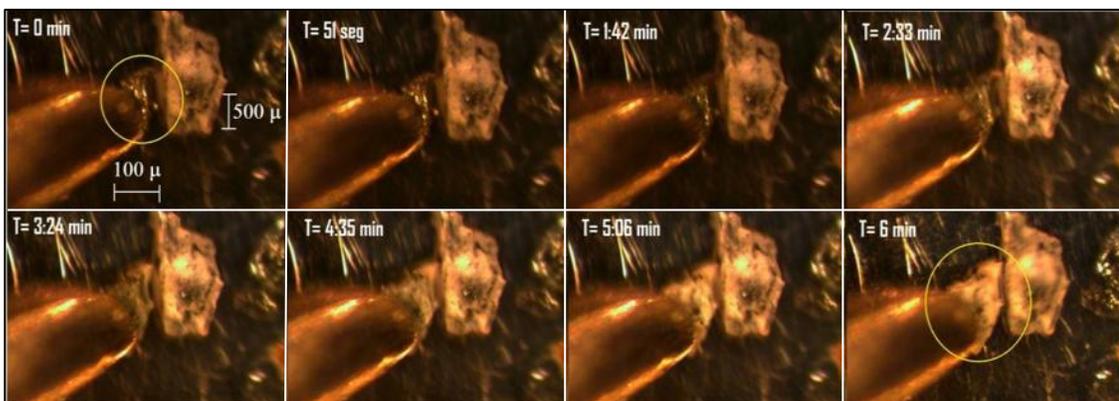
En la gráfica se observa que la corriente decae de 64  $\mu A$  a 3.4  $\mu A$ , en los primeros 27 s, posterior a esto se muestra un comportamiento con interrupciones continuas y magnitudes de corriente máxima que alcanzan valores 60, 62, 51, 47 y 61  $\mu A$ , en el intervalo de tiempo de 20 a 170 s. Posterior a estos picos de corriente, se observan dos interrupciones en la corriente de 50 s (de 170 a 230 s y 250 a 300 s), que se deben a la pérdida de contacto eléctrico entre la punta del alambre de platino y la micropartícula. A partir de los 5 minutos se puede ver que el contacto se recupera y solo lleva 1 minuta más para disolver totalmente la partícula. La corriente inicial de esta partícula es 3 veces menor al compararla con la partícula de 70  $\mu A$ , lixiviada con acero 304,

El platino en cierta medida muestra ser un material con mejor flujo de corriente eléctrica a diferencia del acero, debido a su singularidad de soportar un ambiente corrosivo, como el caso de la solución con ácido sulfúrico.

a)



b)



**Figura 3.13** a) Curva de corriente vs tiempo, de una partícula de 100 b) Imagen de la partícula de 100 µm aplicando el potencial estático a 1.2 V vs SCE.

La Figura 3.13b muestra la secuencia de fotos durante la disolución, en ellas se observa el cambio de color de la partícula de calcopirita al estarse formando el azufre residual de color blanco. Durante los 2 primeros minutos es muy notoria la formación de la capa de azufre en forma de saco aislante, que no solo impide el flujo de electrones, sino que también obstaculiza la libre difusión de los iones de la partícula a la solución. El color blanco del saco aislante va tomando forma conforme aumenta el tiempo

apreciándose con claridad, después de los primeros 2 minutos. Al término de los 6 minutos es muy clara la formación de este azufre elemental.

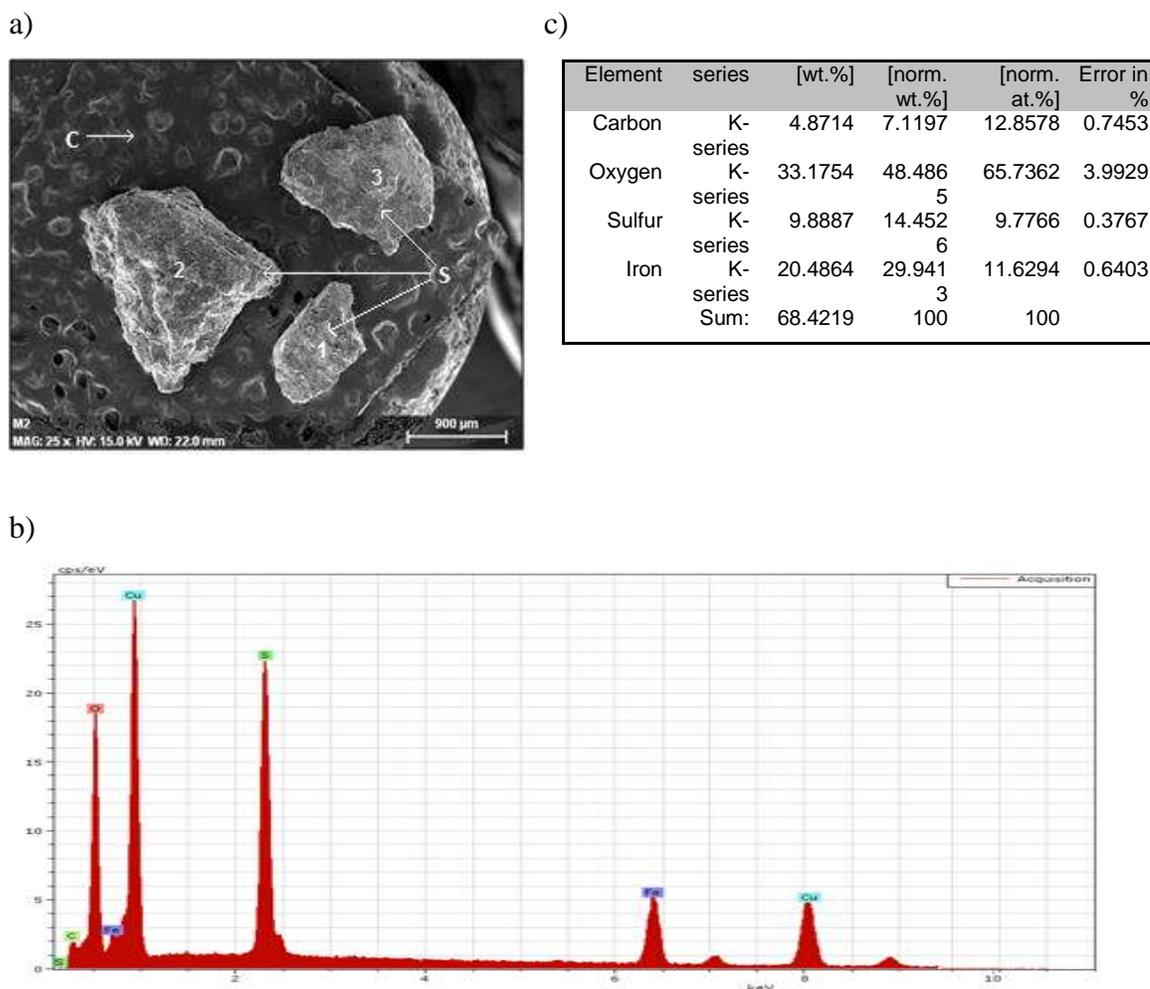
En las secciones 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3 se mostraron resultados típicos de las curvas de corriente vs tiempo y las secuencias fotográficas de partículas que fueron lixiviadas al aplicarles potenciales estáticos de 1.2 V. En la primera sección se mostraron los comportamientos oxidativos de dos partículas, de 900 y 70  $\mu\text{m}$ , respectivamente, lixiviadas con ayuda de un microalambre de acero 304 sobre la partícula y debajo de ella una superficie de acero 304. En las curvas de corriente vs tiempo, las corrientes iniciales fueron de 1090  $\mu\text{A}$  para la de 900  $\mu\text{m}$  y 170  $\mu\text{A}$  para la de 70  $\mu\text{m}$ ., con tiempos de lixiviación de 30 y 10:30 minutos respectivamente.

En los resultados de la sección 3.2.2, las partículas fueron de 900 y 400  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Se disolvieron utilizando alambre de platino sobre la partícula y debajo de ésta, una superficie de acero 304. En las curvas respectivas de corriente vs tiempo las corrientes iniciales fueron de 630  $\mu\text{A}$  para la de 900  $\mu\text{m}$ , con tiempos de disolución de 30 y 13 minutos. Existió una diferencia muy marcada al utilizar alambre de platino sobre la partícula de 900  $\mu\text{m}$ , en comparación al caso en que se utilizó el microalambre de acero 304. Con el alambre de platino se observó que después de pasar 15 minutos aplicando el potencial, se comienza a formar un pit de corrosión en la superficie del acero 304, justo debajo de la partícula.

Por otra parte, en los resultados de la sección 3.2.3 la curva de corriente vs tiempo mostró que la corriente inicial para la partícula de 300  $\mu\text{m}$  fue de 123 mA, 10 y 6 veces menor que para una de 900 lixiviadas con los otros materiales en contacto eléctrico. Para la partícula de 100  $\mu\text{m}$  la corriente inicial fue de 64 mA, casi 3 veces menor que para partículas de tamaño similar. El tiempo de lixiviación con el platino también resultó ser mucho menor.

### 3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En la Figura 3.14, se observan algunas de las micropartículas que fueron lixiviadas. La Figura 3.14a, muestra la micrografía obtenida con microscopía electrónica de barrido (SEM), en la cual se ve la morfología de 3 partículas cubiertas de azufre residual, marcadas con número: 1, 2 y 3, que fueron obtenidas a partir de la disolución con los distintos materiales de contacto. La partícula marcada con el número 2 fue obtenida con alambre y la superficie de acero 304, la número 1 y 3 con alambre de platino y la superficie de acero 304.



**Figura 3.14** a) SEM de partículas de calcopirita lixiviadas a 1.2 V, pH 2.5 y condiciones ambientales, b) Espectro EDX de la partícula de calcopirita con los cationes mayoritarios, c) Análisis químico de los elementos encontrados en la partícula 2.

En la Figura 3.14b se aprecian el espectro EDX tomado de la partícula marcada con el número 2, donde los elementos con mayor dominio existentes en la muestra son el azufre, oxígeno y hierro. El pico que describe el elemento de cobre se debe a la preparación de la muestra, ya que antes de meterla a la cámara de vacío del microscopio electrónico de barrido se recubrió con una monocapa atómica de material conductor. Puede ser carbón, plata, oro o cobre. Para este análisis se utilizó cobre.

En Figura 3.14c se muestra el microanálisis químico cuantitativo de la partícula 2, donde se observan el porcentaje en peso existente y el porcentaje atómico. Para el caso del azufre, que es el elemento de mayor importancia, es de 14.45 % en peso y 9.77 % en porcentaje atómico, También se muestran en la tabla los porcentajes de los elementos de Carbono, Oxígeno y Hierro.

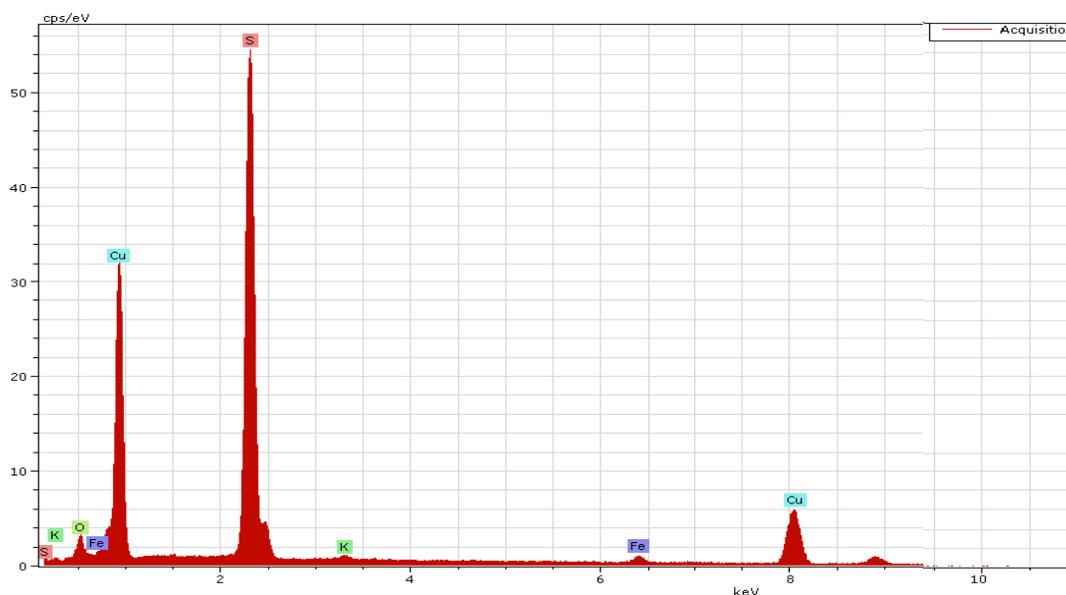
En la Figura 3.15 se pueden observar los resultados obtenidos de las partículas lixiviadas con alambre de platino y acero 304 (partícula 1 de la Figura 3.14a). La Figura 3.15a, muestra los porcentajes atómicos y en peso existentes de los elementos encontrados. De azufre se obtuvo el 46.00 % correspondiente al total de la muestra, así como el porcentaje atómico, de 33.29 %.

Para el caso de la Figura 3.15b se observa el espectro EDX de la partícula 1, se observó que los elementos mayoritarios son Azufre, Cobre y Oxígeno, junto con otros elementos como: Potasio y Hierro. El potasio posiblemente aparece por contaminación, el porcentaje que aparece es muy pequeño, tan solo del 0.087 % en peso.

a)

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Oxygen	K-series	18.794	42.734	61.988	3.204
Sulfur	K-series	20.232	46.005	33.296	0.741
Potassium	K-series	0.087	0.198	0.117	0.031
Iron	K-series	4.866	11.064	4.598	0.185
Sum:		43.978	100	100	

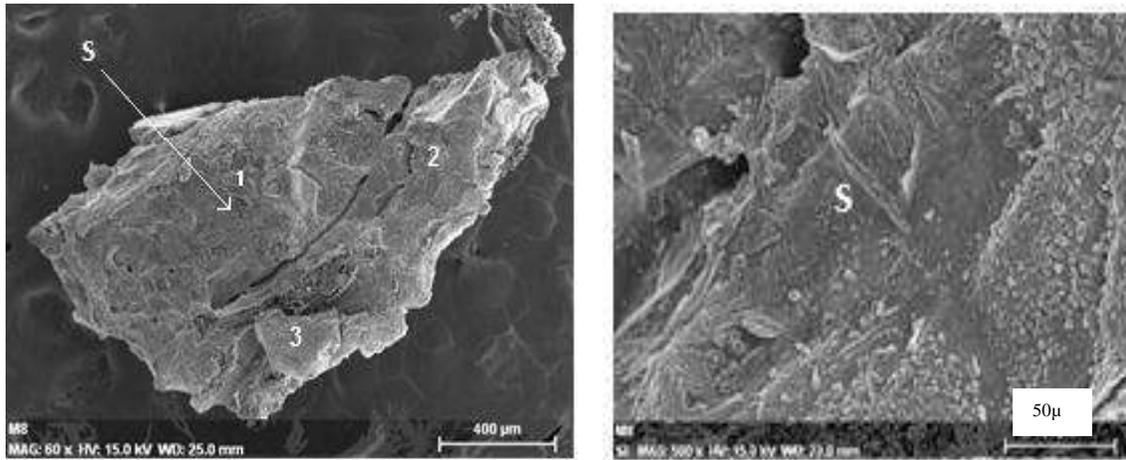
b)



**Figura 3.15** a) Microanálisis químico de los residuos de la partícula de calcopirita de 400  $\mu\text{m}$ , b) espectro EDX del residuo.

La Figura 3.16 muestra los resultados obtenidos con SEM de una partícula de 300  $\mu\text{m}$  que fue lixiviada sobre la lamina de platino y utilizando alambre de platino como electrodo de trabajo. La micrografía, Figura 3.16a, muestra el residuo de esta partícula dividida en tres zonas con números 1, 2 y 3. Se hicieron análisis químicos en las tres zonas para confirmar la presencia del azufre elemental. Los resultados del análisis químico mostraron similitud en la composición de los elementos mayoritarios. Por lo tanto se muestran los resultados de la zona 2, donde se obtuvo el 50.22 % en peso y 37.29 %, en porcentaje atómico del azufre.

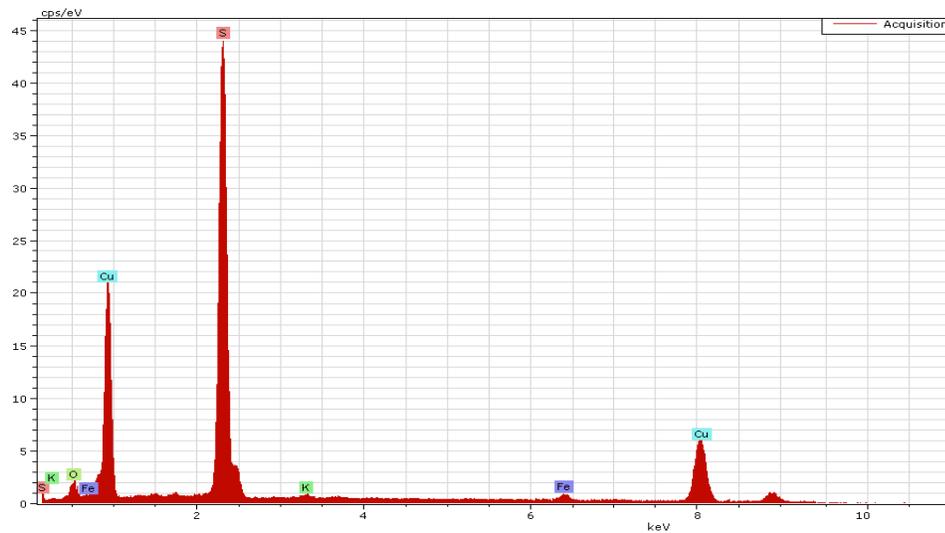
a)



b)

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Oxygen	K-series	18.824	38.9606	57.9826	2.8771
Sulfur	K-series	24.266	50.2224	37.2930	0.8829
Potassium	K-series	0.298	0.6161	0.3752	0.0382
Iron	K-series	4.929	10.2009	4.3492	0.1858
Sum:		48.316	100	100	

c)



**Figura 3.16** a) Micrografía del residuo formado al lixiviar la partícula de calcopirita, b) Microanálisis de la partícula en la región 2, c) espectro EDX de la zona 2 de la partícula.

La Figura 3.16b. A diferencia de los análisis químico de las partículas lixiviadas con materiales de acero 304 y la combinación de acero y platino, en esta partícula donde se utilizó solo platino, se obtuvo una mayor cantidad de azufre residual, en gran medida a la naturaleza del platino que es un elemento puro e inerte al medio corrosivo.

La Figura 3.16c muestra el espectro EDX de la zona 2. En ella se puede apreciar los elementos de mayor relevancia, como: el Azufre, Cobre y Oxígeno, así como los de menor porcentaje de la muestra, como Potasio y Hierro.

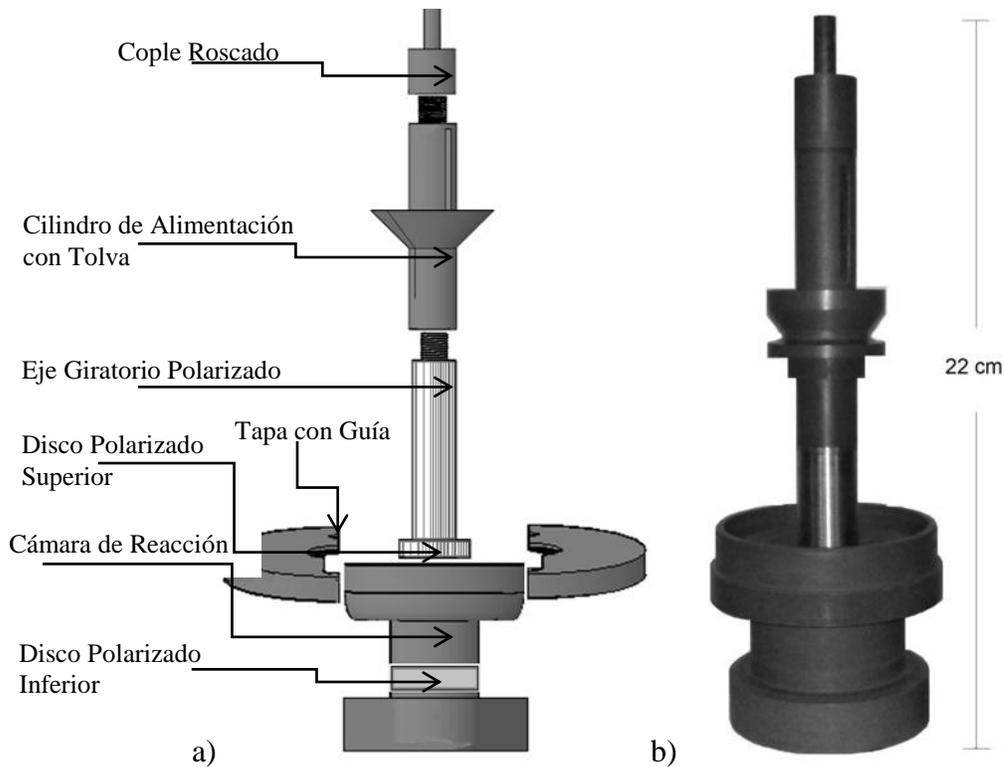
Estos análisis químicos con SEM, han demostrado que efectivamente, la lixiviación transpasiva de calcopirita deja como residuo azufre elemental. Este azufre se formó en todos los experimentos de microelectroquímica realizados en la tesis, se observa cuando la partícula está en contacto con un material inerte no conductor, se observa cuando está en contacto con un material conductor inerte como el platino y también se observa cuando la calcopirita está en contacto con un materia conductor como el acero 304. De estos estudios se concluye que la lixiviación transpasiva de la calcopirita es viable si se lleva a cabo en un reactor electroquímico construido de acero 304.

### **3.4 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL REACTOR ELECTROQUÍMICO**

El diseño del reactor electroquímico es uno de los objetivos más importantes en esta tesis y esencialmente está fabricado por partes, debido a que fue diseñado para adaptarlo a las condiciones para lixiviar cierta cantidad de partículas de calcopirita. Está compuesto de 7 partes, cuatro son de PVC, material que se eligió para evitar que estas piezas se polaricen al aplicar potenciales externos, además de ser partes que se fabricaron por separado para poder ser remplazadas en su momento por desgastes o deterioro. Las otras tres piezas son elaboradas de acero inoxidable 304 austenítico, y fueron fabricadas también de forma individual, con el mismo objetivo de poder remplazar una vez que se desgasten.

En la Figura 3.17a se muestra un esquema completo del reactor, donde se visualizan todas las piezas que lo componen. En la Figura 3.17b, se muestra el reactor en forma real.

En seguida se describen a talle las dimensiones y funciones de cada una de las partes del reactor. Con referencia a la Figura 3.17, las piezas se irán describiendo de arriba a abajo.

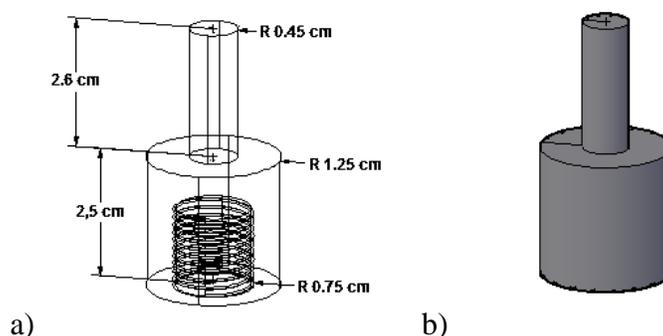


**Figura 3.17** a) Bosquejo de ensamble de las partes del reactor,  
b) Fotografía del reactor en forma real

En la Figura 3.18, se muestra en 3D el Cople Roscado del reactor; es una pieza que se diseñó en PVC con el fin de embonar el reactor a un motor de velocidad variable, modelo Lightnin G2U05R de 115 Volts, 1600 RPM con control de velocidad. Es crucial que esta pieza sea de material aislante para separar eléctricamente el motor del reactor.

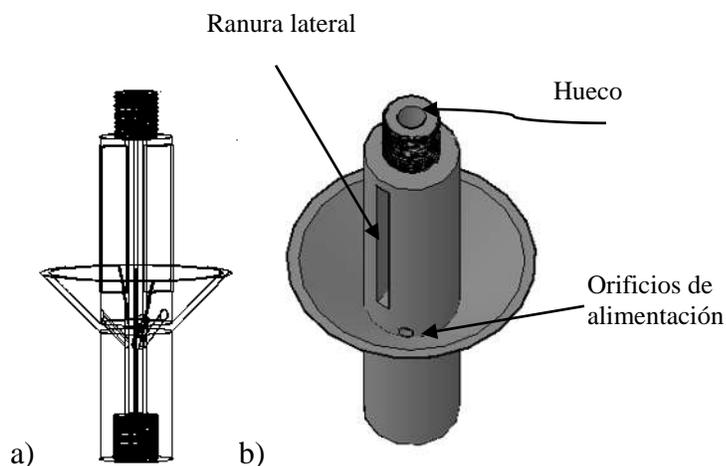
En su parte inferior el Cople Roscado también se ensambla con el Cilindro de Alimentación con Tolva del reactor. En su parte superior está diseñado para adaptarse a las medidas del motor. La Figura 3.18 muestra dos perfiles de esta pieza:

- i) Perfil interior. Es un dibujo tridimensional con vista tipo alambre, donde se observa la rosca interior con sus respectivas dimensiones en cm.
- ii) El perfil exterior. Muestra un esquema con características sólidas como se ve en forma real.



**Figura 3.18** Cople roscado. a) Perfil interior, b) Perfil exterior.

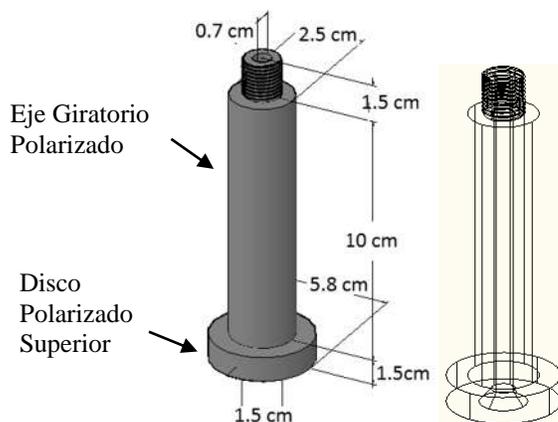
En la Figura 3.19 se observa el Cilindro de Alimentación con Tolva del reactor, que está construida de PVC. En el extremo superior tiene una rosca externa de 1.5 cm de diámetro por 1.5 cm de longitud, que embona con la parte inferior del Cople Roscado. En el extremo inferior tiene una rosca interna con las mismas dimensiones, que permite acoplar el Eje Giratorio Polarizado. Esta pieza tiene un conducto hueco interno de 0.7 cm de diámetro, que la recorre de extremo a extremo. Existe un par de ranuras simétricas laterales de 0.43 cm de espesor por 4 cm de largo. Estas pequeñas ranuras fueron diseñadas para introducir un pistón en forma de “T” que sirve para bajar las partículas de calcopirita que son alimentadas mediante la tolva cónica. Al fondo del cono de alimentación existen 3 orificios de 0.4 cm de diámetro con 55° de inclinación, a través de los cuales pasa la calcopirita pulverizada desde el cono de alimentación al hueco interno de la pieza. La tolva tiene un diámetro de 6 cm y una altura de 2 cm, y 55° de inclinación.



**Figura 3.19** Cilindro de Alimentación con tolva. a) Perfil interior y b) Perfil exterior.

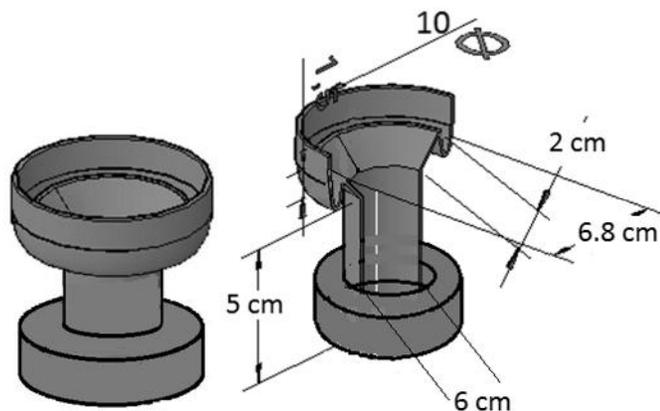
En la Figura 3.20 mostramos el Eje Giratorio Polarizado ya acoplado al Disco Polarizado Superior del reactor. Estas piezas serán, juntas con el mineral, el electrodo de trabajo, puesto que son las partes a las que se les aplicará la diferencial de potencial transpasiva. El Eje Giratorio Polarizado, es un cilindro de acero inoxidable 304 austenítico de 11 cm de longitud. Tiene dos roscas en ambos extremos. La rosca superior mide 1.5 cm de diámetro por 1.5 cm de longitud. La rosca inferior tiene 1.5 cm de diámetro por 1 cm de longitud. Ambas piezas tienen un orificio interno cilíndrico de 0.7 cm de diámetro, que es continuación del hueco interno del Cilindro de Alimentación con Tolva.

El Disco Polarizado Superior mide 5.8 cm de diámetro por 1.5 cm de espesor. Esta pieza embona con el Eje Giratorio y también es fabricada de acero 304. Juntas se observan como una sola pieza. Este Disco Superior se diseñó teniendo en mente que es una pieza que está en continuo contacto con el mineral y se prevé se desgaste con el uso por fricción. Diseñarla como una sola pieza separada permite que sea fácilmente reemplazada por otra igual o de mayor duración. En la parte inferior de esta pieza existe un pequeño cono invertido centrado de 1.55 cm de diámetro que está diseñado para recibir las partículas de mineral que cae desde la Tolva de Alimentación, permitiendo el continuo suministro de materia prima entre los dos Discos Polarizados.



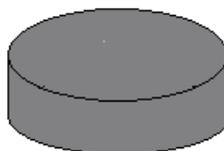
**Figura 3.20** Eje Giratorio Polarizado y Disco Polarizado Superior.

En la Figura 3.21 se observa la Cámara de Reacción, fabricada también de PVC. En ella se deposita la solución acuosa y se introducen todos los electrodos correspondientes. Esta pieza fue elaborada de PVC porque contiene soluciones ácidas, y el PVC es uno de los materiales más resistentes al ácido además de ser económico, permitiendo que la celda no se disuelva. Además de ser un material aislante y la cámara preferentemente no debe de ser conductora. En la parte superior de la Cámara de Reacción existe un cono extractor de 10 cm de diámetro por 1.5 cm de alto, que tiene la función de recuperar la solución ácida salpicada por la acción del Eje Giratorio Polarizado, tiene un orificio de salida de 3 mm, por donde saldrá la solución para que sea recuperada en continuo con un recipiente externo.



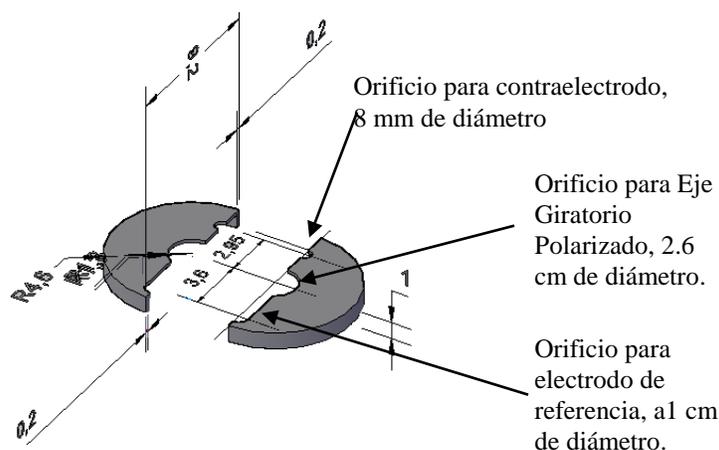
**Figura 3.21** Cámara de Reacción.

La Figura 3.22 muestra el Disco Polarizado Inferior del reactor, sus dimensiones son de 6.02 cm de diámetro por 1 cm de espesor y está fabricada de acero 304. Está ensamblado a presión al fondo de la Cámara de Reacción y puede ser remplazado una vez que se haya desgastado por el uso. Las partículas de calcopirita serán presionadas entre los dos Discos Polarizados, a través de los cuales se aplicarán 1.2 V para disolverlas.



**Figura 3.22** Disco Polarizado Inferior.

En la Figura 3.23 se observa la Tapa con Guía de la Cámara de Reacción, fabricada de PVC. Esta tapa permite cubrir la parte superior de la Cámara para evitar la salpicadura de la solución hacia el observador. Tiene dimensiones de 10.4 cm de diámetro por 0.4 cm de espesor, presenta tres ranuras internas para introducir los electrodos: el de trabajo, contraelectrodo de grafito y de referencia de calomel.



**Figura 3.23** Tapa con Guía.

Cada una de las piezas mostradas del reactor electroquímico fue diseñada utilizando el software AutoCAD 2009, y fabricado en un torno modelo TL-1236 marca TITANIUM de la facultad de Ingeniería Mecánica de la UMSNH.

En el apartado anterior se ha descrito cada una de las piezas que forman el reactor electroquímico, sus dimensiones y la función que cada una de ellas tiene. Por otra parte el motor que se acopla al Cople Roscado, es un motor de velocidad variable de 1600 rpm (LIGHTNIN LABMASTER serie G2U05R), que induce movimiento angular al Disco Polarizado Superior, al momento de comenzar el proceso de lixiviación de las partículas de calcopirita. La velocidad de este motor es monitoreada a fin de optimizar la eficiencia de la disolución.

El diseño del reactor es un primer prototipo que en el futuro se irá modificando a fin de eficientar la obtención de la mayor cantidad de cobre metálico puro posible.

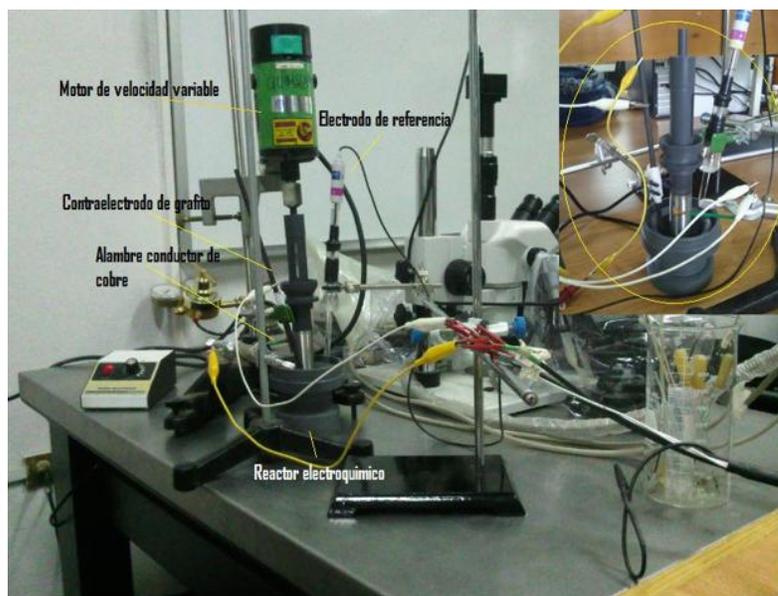
### **3.5 LIXIVIACIÓN DE PARTÍCULAS DE CALCOPIRITA CON EL REACTOR ELECTROQUÍMICO**

En los experimentos realizados para la disolución de partículas de calcopirita con el reactor electroquímico propuesto, se utilizó un gramo de partículas del mineral del orden de 100-1000  $\mu\text{m}$  en la primera prueba, en pruebas posteriores se utilizaron partículas del orden de 70- 200 $\mu\text{m}$ .

Las partículas fueron depositadas sobre la superficie del Disco Polarizado Inferior, distribuyéndolas homogéneamente en toda su superficie. Una vez que las partículas del mineral se depositaron, se procedió a presionarlas con el Disco Polarizado Superior. Posteriormente se llenó la cámara del reactor con 80 ml de solución con ácido sulfúrico a pH 2.5. El Eje Polarizado se conecta a la fuente de voltaje mediante un alambre de cobre con punta en forma de escobilla, para aplicarle el potencial. Las piezas de acero inoxidable y las partículas prensadas entre los dos Discos funcionan como el electrodo de trabajo, polarizando a 1.2 V.

En la parte superior del Cople Roscado se monta el motor de velocidad variable, que tiene como función hacer girar el Disco Polarizado Superior durante el proceso de lixiviación, las pruebas se hicieron a 115 rpm. El motor se sujeta con firmeza a un soporte de varillas, para evitar vibraciones indeseables. El electrodo de referencia que se utiliza es

el calomel, se sujeta con pinzas y se coloca cerca de las piezas de acero 304, a una distancia aproximada de 300  $\mu\text{m}$ . Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de 30 cm de largo por 6 mm de diámetro, esta barra de grafito también se sujeta con pinzas. En la Figura 3.24, se observa el arreglo experimental.



**Figura 3.24** Arreglo experimental para la disolución de partículas de calcopirita con el reactor electroquímico.

### 3.5.1 Lixiviación transpasiva de las partículas de calcopirita en el reactor electroquímico

El reto más importante a vencer después de haber estudiado y comprobado la disolución de manera individual de las micropartículas de calcopirita con diferentes materiales, es precisamente el poder lixiviarlas por miles, contenidas en el reactor electroquímico construido.

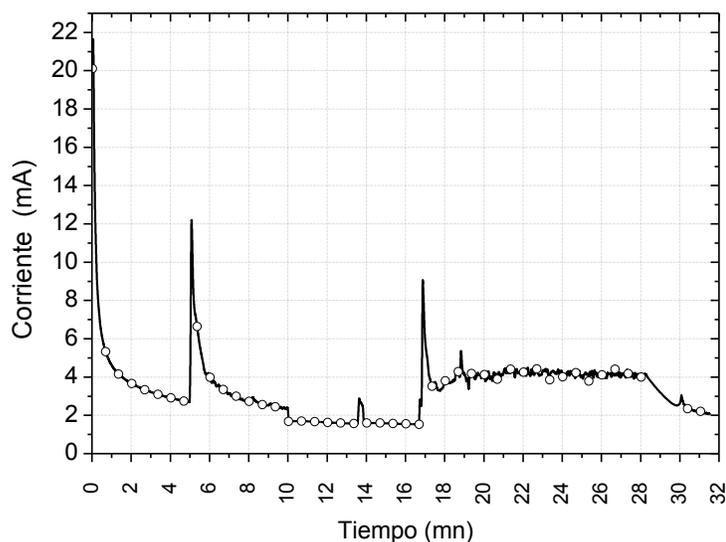
La técnica utilizada para este proceso fue aplicar un potencial estático de 1.2 V sobre el eje metálico del reactor, de tal forma que los electrones liberados al disolverse las partículas fluyen desde el Disco Polarizado Superior hasta la fuente de Voltaje.

En el momento en el que el potencial es aplicado y los Discos Polarizados Superior e Inferior presan las partículas de calcopirita comienza la disolución del mineral.

La curva de corriente vs tiempo obtenida a partir de la lixiviación de las partículas de calcopirita en el reactor electroquímico propuesto, muestra información rica sobre el comportamiento oxidativo del mineral, las piezas de acero del reactor y la velocidad angular ejercida por el motor sobre las piezas giratorias.

En la Figura 3.25 se muestra la curva de corriente vs tiempo típica, obtenida al aplicar 1.2 V. En ella se puede observar una serie de picos que reflejan los acontecimientos ocurridos durante el proceso de disolución.

Primeramente se establece una corriente inicial transitoria de 22 mA, sin rotar el sistema ni adicionar las partículas de calcopirita. Transcurridos 4 minutos la corriente disminuye a 3 mA. Esta corriente transitoria es una corriente no Faradaica y refleja el proceso de formación de la doble capa eléctrica, durante el tiempo que toma formarse, el reactor no está reaccionando ni disolviendo nada. A los 5 minutos se hace girar el motor a 115 rpm y la corriente aumenta a 12 mA. A los 10 minutos la corriente decae a 2 mA. Intencionalmente a los 13:50 minutos se hace girar el motor a su máxima velocidad, 1600 rpm, la gráfica muestra un aumento de corriente a 3 mA, posterior a estos la corriente disminuye y permanece constante a 2 mA. A los 17 minutos se introducen 2.50 gr de partículas de calcopirita por la tolva del reactor, inmediatamente la corriente aumenta a 10 mA aproximadamente. A partir de este instante las partículas reaccionan como respuesta del potencial aplicado y decrece a 5 mA, permaneciendo constante. Después de los 28 minutos, la corriente comienza a decrecer a cero, indicando que han dejado de reaccionar las partículas que se estaban lixivando.



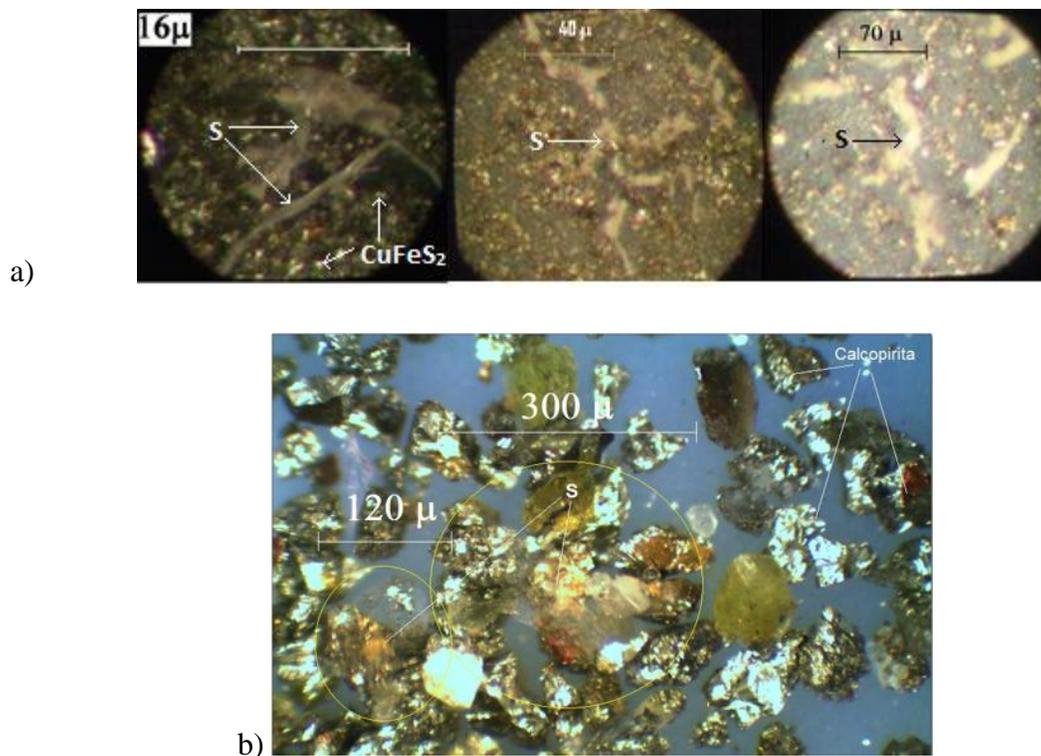
**Figura 3.25** Curva de corriente vs tiempo a 1.2 V vs SCE en una solución de 80 ml a un pH 2.5, durante 32 min, en el reactor.

### 3.5.2 Azufre residual estudiado por Microscopía Óptica

Una vez que las partículas se sometieron a 1.2 V en el reactor electroquímico, tanto las partículas como los residuos fueron filtrados al vacío para separarlos de la solución. Después se analizaron los sólidos con el microscopio óptico y se observó la existencia de partículas de azufre residual. Debido a la rotación del Disco Polarizado Superior los residuos de azufre toman una forma de cuerpos alargados en forma de “cilindros”, como se observa en la figura 3.26a.

La Figura 3.26b muestra un residuo polimérico gelatinoso que fue extraído inmediatamente después de la lixiviación, de acuerdo a los estudios de Rivera, Vázquez, B. [2011] y Rivera, Vázquez B., et al. [2012], estas estructuras de azufre no son solubles en  $CS_2$ , lo cual indica que al comienzo la formación de la capa residual está lejos del equilibrio termodinámico y que son estructuras de azufre plástico. La solubilidad de este residuo polimérico aumenta con el tiempo, después de 24 horas es soluble, lo que implica un proceso de relajación lenta de la estructura interna del azufre. Fenomenológicamente se puede observar que el azufre es muy suave, gelatinoso y pegajoso. Después de tres

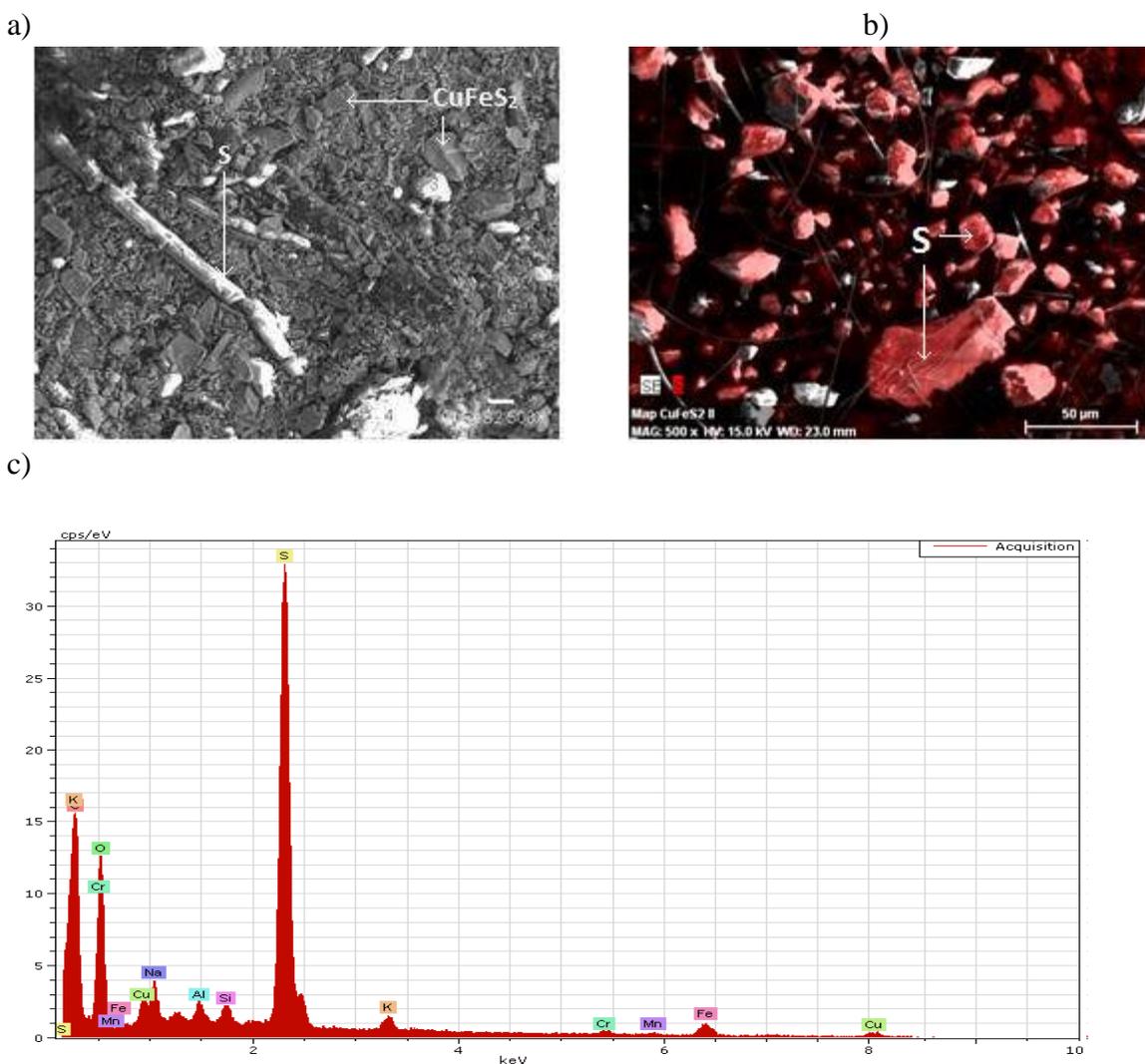
horas, la estructura se comporta como el vidrio, basta aplicar poca presión para que se rompa en muchos pedazos.



**Figura 3.26** a) Estructura de azufre residual formado en la lixiviación con el reactor electroquímico, del orden de 16 a 70 μm, b) Partículas residuales del orden de 120-300μm.

### 3.5.3 Azufre residual y Microscopía Electrónica de Barrido

Las partículas residuales obtenidas después de haberse lixiviado en el reactor fueron llevados a microscopía electrónica de barrido, para realizar microanálisis químico. Con estos resultados del SEM se confirmó efectivamente la formación del azufre residual elemental. Esto indica que el reactor si es capaz de lixiviar los concentrados de cobre.



**Figura 3.27** a) Micrografía de azufre residual en forma de cilindros sólidos, b) Micrografía que muestra el azufre contenidos en las partículas, c) Espectro EDX de la muestra, que confirma que las estructuras observadas son de azufre.

En la Figura 3.27a se muestra residuos de azufre elemental en forma de cilindros alargados. En la Figura 3.27b se muestran múltiples partículas de azufre elemental de color rojo existentes en la muestra analizada. La Figura 3.27c, muestra el espectro EDX de los principales elementos encontrados en la muestra, los picos mas sobresalientes (de mayor a menor) indican la existencia de; Azufre, Potasio, Oxígeno, Cromo, Sodio, Hierro, entre otros.

En la Tabla 2 se muestra el resultado del microanálisis químico, en las cuales se indica la existencia porcentual de azufre en 12.83 % del peso total de la muestra, y el 10.12 % en peso atómico. En la tabla también se muestra los valores de cada uno de los elementos encontrados.

**Tabla 2.** Microanálisis de la muestra.

Element	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Carbon	K-series	22.77533134	22.99943849	48.4247074	2.640320859
Oxygen	K-series	9.875334948	9.972507325	15.76266376	1.520747748
Aluminium	K-series	0.784719835	0.792441405	0.742727274	0.064280979
Silicon	K-series	2.618841997	2.644611159	2.381269781	0.136428783
Sulfur	K-series	12.71373825	12.83884025	10.12534782	0.475556115
Calcium	K-series	3.80560317	3.843049951	2.424928505	0.142386007
Chromium	K-series	1.209443106	1.221343913	0.594014382	0.066832776
Iron	K-series	24.59073	24.8327005	11.24483359	0.755414247
Copper	K-series	20.65185468	20.85506701	8.299507486	0.703987034
	Sum:	99.02559733	100	100	

De los estudios de lixiviación de calcopirita en el reactor se puede resumir lo siguiente:

- i) El reactor sólo lixivia partículas por unos segundos y rápidamente se detiene.
- ii) Se detecta la formación de azufre plástico residual en forma de estructuras alargadas, lo que indica que efectivamente se están lixiviando las partículas de calcopirita.
- iii) La eficiencia de lixiviación es mas baja de lo esperado, ya que la mayoría de las partículas no parecen haber sido afectadas de forma considerable.

### 3.6 FORMACIÓN DE BURBUJAS DE OXÍGENO

De acuerdo a los resultados mostrados en la sección anterior, el reactor electroquímico comienza a disolver las partículas, pero se detiene rápidamente como lo muestra la Figura 3.25. Se procedió a entender el por qué se detiene el proceso de lixiviación. Para ello fue necesario diseñar y montar un experimento que permitiera ver lo que pasaba en el interior del reactor, es decir, en el espacio entre los dos Disco Polarizados. Para ello se fabricó un electrodo de acero 304 de 1 x 1 x 0.5 cm, para presionar con él micropartículas de calcopirita colocadas sobre una pieza de acero de las mismas dimensiones, como se muestra e la Figura 3.28. Para poder ver lo que sucede en el espacio entre las dos caras de acero que presionan a las partículas, el microscopio se puso en una posición horizontal. En la Figura 3.28, las caras lateral superior e inferior de acero están en contacto con una pared vertical de vidrio transparente, que forma parte de la celda en el que se hizo el experimento. La presencia de este vidrio evita que las micropartículas de calcopirita sean expulsadas por el flujo que se forman cuando el electrodo superior se baja para presionarlas.

En los estudios electroquímicos sobre las partículas de calcopirita lixiviadas a potenciales externos transpasivos del orden de 1.2 V sobre materiales no conductores, no se observa la formación de burbujas gaseosas. En la práctica cuando las moléculas del agua llegan a romperse por la acción de un potencial externos muy positivos (a partir de 1.3 V) se forman moléculas de oxígeno gaseoso, por el contrario cuando se aplican potenciales por debajo de -250 mV, se forma hidrógeno gaseoso.

Cuando la naturaleza de dos materiales es diferente y están en contacto directo, la electroquímica de dicho sistema se ve afectado por un fenómeno conocido como pares galvánicos. El par galvánico es un fenómeno electroquímico en el cual, al estar dos metales de diferente potencial electroquímico en contacto directo en un medio electrolítico, el metal menos noble (ánodo) tiende a disolverse [A. M. Pujar., et al. 2008].

Con el arreglo de la Figura 3.28, podemos observar y estudiar parte de lo que sucede dentro del reactor electroquímico.

En los experimentos potencioestáticos realizados durante la lixiviación transpasiva de las partículas de calcopirita (de 150 a 200  $\mu\text{m}$ ), en medio de las dos superficies conductoras metálicas de la Figura 3.28, se observa la formación abundante de burbujas de oxígeno gaseoso, cuando se aplica 1.2 V vs SCE.

En la secuencia fotográfica de la Figura 3.28 se observa en el primer cuadro una burbuja de oxígeno sobre la cual se han adherido las micropartículas de calcopirita debido a la hidrofobicidad de la superficie del mineral. Aunque no se muestra en la Figura, las burbujas comienzan a formarse en la triple interface *calcopirita/ acero 304/ electrolito*. El segundo cuadro muestra como las burbujas formadas se expanden en el espacio entre los dos aceros arrastrando consigo las micropartículas minerales.

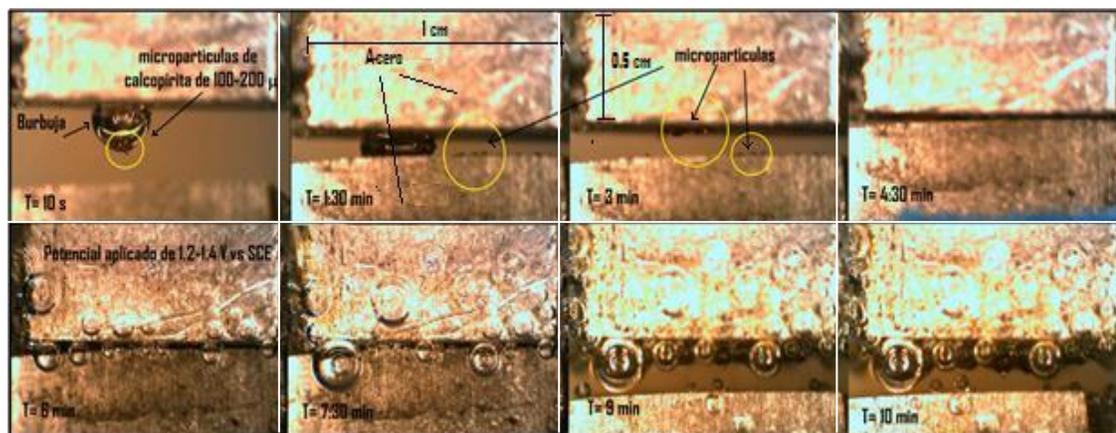
Las burbujas que se observa a  $T = 6$  min, se formaron al dejar de aplicar el potencial externo del electrodo superior de acero, mientras presionaba las partículas de calcopirita.

En las fotografías a partir de  $T = 7:30$  min las burbujas que se observan se produjeron cuando el potencial aplicado es del orden de 1.3 a 1.4 V. Estas burbujas se forman instantáneamente y en abundancia. Cuando se aplican exactamente 1.2 V vs SCE, las burbujas dejan de producirse, estando o no en contacto las superficies del acero con las partículas de calcopirita. Sin embargo con este experimento pudo verse también que si el potencial aplicado está por debajo de 1.1 V, la calcopirita no se disuelve.

Con experimentos como el mostrado en la Figura 3.28, pudimos constatar que en el espacio entre los dos Discos Polarizados del reactor se forman muchas burbujas de oxígeno, lo que explica la causa de la poca lixiviación de calcopirita. Las burbujas de oxígeno, que se forman son las responsables que desplazan la solución, deteniendo así la reacción química.

Para poder superar este problema existen distintas opciones posibles:

- i) Realizar recubrimientos al acero 304.
- ii) Cambiar de material de construcción.
- iii) Implementa un sistema de flujo a presión que saque las burbujas conforme se están formando y que deje a las partículas presionadas entre los dos discos.
- iv) Diseñar un control de potencial mas preciso que el sistema de control manual que utilizamos en esto experimentos.



**Figura 3.28** Secuencia cronológica de las partículas de calcopirita al ser lixiviadas entre dos superficies de acero 304.

### 3.7 DISCUSIÓN

Los resultados mostrados referentes a la lixiviación transpasiva de micropartículas de calcopirita en contacto directo con acero inoxidable muestran que, en términos generales, tienen el mismo comportamiento que el mostrado cuando las micropartículas están en contacto con materiales inertes (Viramontes, Gamboa, G., et al. [2007] y Rivera, Vázquez, B., et al. [2012]), ya que se pueden lixiviar a la misma velocidad dejando solo azufre plástico elemental como único residuo. Sin embargo, existe una diferencia notoria

e importante, cuando las micropartículas están en contacto con acero inoxidable, en la triple interface *calcopirita/acero 304/solución ácida* en algunas ocasiones el agua tiende a reaccionar formando burbujas de oxígeno gaseoso. En algunos experimentos también se observó la formación de pits de corrosión sobre la superficie del acero inoxidable, que se forman justo en donde hace contacto con la micropartícula de calcopirita.

En los experimentos que se realizaron lixiviando a potenciales transpasivos partículas del orden de 500 – 1000  $\mu\text{m}$ , se observa que el azufre residual formado difiere del que queda al lixiviar partículas del orden de las 20 – 150  $\mu\text{m}$ . En este último caso el azufre es gelatinoso, transparente, no soluble en  $\text{CS}_2$ , lo que indica que es azufre plástico polimérico. En el primer caso, el azufre no es ni transparente, ni flexible, sino amarillo cristalino, lo que indica que es azufre cristalino ortorrómbico. De hecho, se ha mencionado ya que en el transcurso de unas horas el azufre plástico formado al lixiviar micropartículas tiende a estabilizarse a azufre cristalino ortorrómbico.

En lo referente al comportamiento electroquímico de los aceros inoxidables, se ha demostrado que un buen candidato para la construcción de un reactor electroquímico es el acero inoxidable 304. Sin embargo, al construir y probar el reactor, se encontró que sólo es capaz de lixiviar las micropartículas por unos segundos, y que se detiene rápidamente. Al diseñar algunos experimentos para poder ver que sucedía dentro del reactor se encontró que la causa de este problema son las burbujas de oxígeno, que se forman y desplazan la solución, deteniendo así la reacción química. Estudios de microscopía óptica realizados sobre la superficie de los discos de acero 304 que comprimen a las micropartículas de calcopirita dentro del reactor, no mostraron la formación de los pits de corrosión que sí se observaron en los estudios de electroquímica de micropartículas individuales sobre superficies de acero.

Aunque el reactor construido no resultó tener la eficiencia esperada, los estudios de electroquímica básicos realizados tanto sobre los aceros como sobre el mineral, demuestran la viabilidad de un reactor como el propuesto. Sin embargo, es necesario evitar la formación de las burbujas de oxígeno, que fueron la causa principal de que en el reactor se detengan las reacciones químicas para las que fue diseñado. Aunque no se logró hacer en esta tesis, creemos que este problema es soluble ya que dichas burbujas no se forman cuando las micropartículas están en contacto con platino. Desgraciadamente no es posible hacer un reactor de platino, ya que es un material muy caro, sin embargo puede optarse por hacer recubrimientos del acero con una aleación adecuada que evite la formación de las burbujas.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES

En esta tesis primero se realizaron una serie de estudios electroquímicos encaminados a entender el comportamiento anódico oxidativo básico tanto de micropartículas de calcopirita como de tres aceros inoxidable distintos, con el objetivo de ver si es o no viable la construcción de un reactor electroquímico capaz de lixiviar a potenciales transpasivos concentrados de calcopirita.

Los aceros inoxidable 416, 304 y 316L fueron estudiados mediante la técnica de Voltametría Lineal, básicamente para analizar su comportamiento anódico y encontrar, de ser posible, las condiciones a las cuales estos aceros permanecen pasivos a los potenciales transpasivos de la calcopirita, que es de 1.2 V vs SCE. Como resultado principal de esta parte de la tesis se encontró que:

- i) El comportamiento electroquímico oxidativo de estos aceros muestra una fuerte dependencia con el pH. Entre más ácido el electrolito, más inestables son los aceros a 1.2 V.
- ii) En la triple interface *calcopirita/acero 304/solución acida* en algunas ocasiones se observó la formación de burbujas de oxígeno gaseoso.
- iii) Los aceros más adecuados para la construcción del Reactor Electroquímico fueron el acero 304 y el 316L, quedando descartado totalmente el 416.
- iv) Debido a que el acero 316L es del orden de 18 veces más caro que el 304, se optó por escoger el 304 como material de construcción.

Por otra parte, se realizaron estudios electroquímicos sobre partículas de calcopirita de diferentes tamaños con electrodos de acero 304 y alambre de platino, sobre superficies de estos mismos materiales. Estos estudios se realizaron para ver si el comportamiento transpasivo de la calcopirita reportado en la literatura, se mantiene si las micropartículas

están en contacto directo con materiales no inertes. Los estudios esencialmente fueron Polarizaciones Potencioestáticas a 1.2 V vs SCE con las partículas sumergidas en soluciones acidas de ácido sulfúrico. Se encontró que:

- i) Independientemente del material que haga contacto con partículas del orden o mayores a 900  $\mu\text{m}$ , estas se disuelven en su totalidad en 30 minutos o menos, dependiendo de su tamaño, formando como residuo azufre elemental cristalino ortorrómbico de color amarillo opaco.
- ii) La disolución de partículas de tamaño  $< 300 \mu\text{m}$  solo tarda 10 minutos o menos, y en cambio como residuo forman azufre plástico elemental, flexible y pegajoso. Esto se observa independientemente del material de contacto.
- iii) Para el caso de partículas grandes, del orden de 900  $\mu\text{m}$  o mayores, que se disolvieron a 1.2 V con electrodos de alambre de platino o alambre de acero 304, colocadas sobre superficie de acero 304, en algunas ocasiones se observó la formación de pits de corrosión sobre la superficie del acero 304.

Los resultados mostraron la viabilidad de la construcción de un Reactor Electroquímico con posibilidades de poder disolver concentrados de calcopirita. Así que en la segunda parte de la tesis se procedió al diseño y construcción en acero inoxidable 304 de un prototipo de dicho reactor electroquímico. Las pruebas de lixiviación que se hicieron con él mostraron que sólo lixivia por unos segundos el mineral, y que rápidamente se detienen las reacciones químicas. Para estudiar el porqué de este comportamiento, fue necesario diseñar y montar un conjunto de experimentos electroquímicos en los que pudiera verse que estaba pasando dentro del reactor, conforme se aplicaba el potencial. Se encontró que la causa por la cual se detienen las reacciones químicas dentro del reactor, es la formación de microburbujas de oxígeno gaseoso entre los dos discos de acero 304 que presionan el concentrado de calcopirita. Este gas desplaza al electrolito lixivante deteniendo así toda reacción química.

De acuerdo a los estudios realizados, creemos que es posible superar el problema creado por las burbujas de oxígeno evolvente mediante dos mecanismos posibles. Uno es filtrar el electrolito a presión a través de los poros del concentrado, y la segunda es recubriendo los discos de acero con una aleación sobre la que no se forme oxígeno gaseoso. Para implementar la primera opción, será necesario añadir al diseño actual del reactor un sistema que forcé al electrolito a fluir a presión entre los poros, diseñado de tal modo que el flujo arrastre a las burbujas que se están formando y las saque fuera del espacio de reacción formado entre los dos Discos Metálicos Polarizados del reactor.

Para la segunda opción, será necesario recubrir las caras de los Discos Polarizados con una aleación sobre la que no evolucione oxígeno a las condiciones, muy particulares, a las cuales opera el reactor. Es posible que dicha aleación se encuentre ya desarrollada, o posiblemente no, en cuyo caos el reto es aun mayor, pues habría que desarrollarla.

Para llevar hasta la realidad funcional un Reactor Electroquímico capaz de disolver a nivel industrial concentrados de calcopirita a potenciales transpasivos, y proveer una tecnología alternativa a la Pirometalurgia como método de producción de cobre, deben vencerse aun muchos retos técnicos, ingenieriles y de diseño, que van mas allá de lo que puede hacerse en una tesis de maestría. El valor del estudio realizado en esta tesis, radica en demostrar que de acuerdo al comportamiento electroquímico básico, tanto de los materiales de construcción como de la calcopirita, la construcción de dicho reactor es viable. Si bien, el prototipo construido en esta tesis tubo problemas causados por la formación de oxígeno gaseoso, creemos que este problema es soluble enriqueciendo el diseño del reactor.

## REFERENCIAS

- Ahonen, L. and O. H. Tuovinen. *Redox potential-controlled bacterial leaching of chalcopyrite ores*. In: Biohydrometallurgical Technologies, Editors: A.E. Torma, J.E. Wey, and V. L. Lakshmanan. The Minerals, Metals & Materials Society. Vol. I, 571-578 (1993).
- Ballester, A, and E. Córdoba. *Hidrometalurgia de la calcopirita*. In *Hydrocopper 2005, Proceedings of the 3rd International Copper Hydrometallurgy Workshop*, Santiago, Chile, J.M. Menacho, J.M. Casas de Prada, Editors, pp. 19–41 (2005).
- Becerril-Piña, M.. *Microelectroquímica de la Calcopirita*. Tesis de Lic. UMSNH. México. pp. 60 (2011).
- Corrans, I. J. Angove, J. E, *Activation of a Mineral Species*, US Patent **5**, pp. 232,491 (1993).
- Diomidis. N., J. P. Celis. P. Ponthiaus. F. Wenger. *Fretting corrosion of stainless steel in sulfuric acid: Identification of corrosion-wear components and the effect of contact area*. (2010).
- Dreisinger, D. *New developments in hydrometallurgical treatment of copper concentrates*, Engineering and Mining Journal, **205**, pp. 32-35 (2004).
- Dreisinger, D. *Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper*. Hydrometallurgy, V83, **N1-4**, pp 10-20 (2006).
- Eghbalnia, M. *Electrochemical and raman investigation of pyrite and chalcopyrite oxidation*. Tesis Doctoral. University of British Columbia Vancouver. pp. 220 (2012).
- Everett, P. K. *Development of the INTEC Copper Process by an International Consortium*. Presented at the Hydrometallurgy 1994 Symposium, organized by IMM/SCI, Cambridge, UK, (1994).
- Fleming, C. A., D. B. Dreisinger., P. T. O'Kane. *Oxidative Pressure Leach Recovery Using Halide Ions*. US Patent **6**, pp. 315,812 (2001).

- Fuamba-Tshilombo. A. *Mechanism and Kinetics of Chalcopyrite Passivation and Depassivation During Ferric and Microbial Leaching*. pp.180 (2005).
- Gerald. V. *Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology*. Il Jergensen Editor. (1999).
- Hackl, R. P., D. B. Dreisinger, E. Peters, and J. A. King, *Hydrometallurgy*, **39**, 25 (1995).
- Hämäläinen, M., O. Hyvärinen, M. Jyrälä, *Solution Purification in the Outokumpu Hydrocopper Process*. Proceedings of Hydrometallurgy, TMS, Warrendale, pp. 545-553 (2003).
- Hiroyoshi, N., S. Kuroiwa, H. Miki, M. Tsunekawa, T. Hirajima. *Effects of coexisting metal ions on the redox potential dependence of chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions*. Hydrometallurgy **87** pp.1-10 (2007)
- Hunter, C. J. *Method for the bacterially assisted heap leaching of chalcopyrite*. US Patent 7,022,504 (2006).
- Jones, D. L, *CESL Copper Process*. A.L.T.A. Copper Hydrometallurgical Forum, Brisbane, Australia, October, 1996, A.L.T.A. Metallurgical Services Australia (1996).
- Kametani, H. and A. Aoki. *Effect of suspension potential on the oxidation rate of copper concentrate in a sulphuric acid solution*. Met. Trans. B, **16B**, pp. 695-705 (1985).
- McCormick, W. R. *Production of Cobalt, Nickel and Copper at the Fredericktown Metals Refinery*. Presented to the Mid America Minerals Conference of AIME in St. Louis, Missouri, pp. 23-25 (1958).
- Mitchell, J. S, *Cobalt Pressure Leaching and Reduction at Garfield*. J. of Metals, **3** pp. 343-345. (1957).
- Pinches M. A. Gericke, and J.V. van Rooyen. *A method of operating a bioleach process with control of redox potential*. International Patent WO01/31072 A1 (2001).
- Pinches P.J. A., Myburgh, C. van der Merwe. U.S. Patent 6,277,341 B1 (2001).

- Pujar A. M. N., Parvathavarthini, R. K. Dayal and H. S. Khatak. *Assessment of Galvanic Corrosion in Galvanic Couples of Sensitized and Nonsensitized AISI Type 304 Stainless Steel in Nitric Acid*. Int. J. Electrochem. Soc., **3** pp 44–55 (2008).
- Rivera-Vazquez, B. *Electrochemical and leaching studies of chalcopyrite and enargite*. PhD Thesis. University of British Columbia (2011).
- Rivera-Vazquez, B., G. Viramontes Gamboa and D. G. Dixon. *Transpassive Electrochemistry of Chalcopyrite Microparticles*. J. Electrochemical Soc. **159**, C8-C14 (2012).
- Sand. W., T. Gehrke, P. G. Jozsa. and A. Schippers. *Biochemistry of bacterial leaching - direct vs indirect bioleaching*. Hidrometallurgy **59**, pp. 159-175 (2001).
- Sequeira, C. A. C. and D. M. F. Santos. *Transient film formation on chalcopyrite in acidic solutions*. J. Appl. Electrochem. **40** pp.123-131 (2010).
- Steudel, R. *Liquid Sulfur*. Topics on Current Chemistry. **81** pp. 230 (2003).
- Stikma, J., M. J. Collins, P. Holloway, I. M. Masters, G. J. Desroches. *Process Development Studies by Dynatec for the Pressure Leaching of HBMS Copper Sulfide Concentrates*. CIM Bulletin, **93** pp. 118-123 (2000).
- Stott, M. B., and D. C. Sutton, H.R. Watling, and P.D. Franzmann. *Comparative leaching of chalcopyrite by selected acidophilic bacteria and archaea*. Geomicrobiology Journal, **20**, pp. 215-230 (2003).
- Viramontes-Gamboa, G., B. F. Rivera-Vasquez, and D.G. Dixon. *The active-to-passive transition of chalcopyrite*. ECS Transactions, **2** pp. 165-175 (2006).
- Viramontes-Gamboa, G. B.F. Rivera-Vasquez, and D.G. Dixon. *The active-to-passive transition of chalcopyrite*. J. Electrochem. Soc., **3** pp. 299-311 (2007).
- Warren, G. W. and M. E. Wadsworth. *El-Raghy*, Met. Trans. B, **13B**, pp. 571 (1982).