



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA



***Estudio de la Fisicoquímica de Micropartículas de Calcopirita
Bajo la Influencia de Potenciales Eléctricos Transpasivos***

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA FÍSICA**

PRESENTA:

Ingeniero Químico Jorge Pavel Victoria Tafoya

ASESOR:

Doctor en Física Gonzalo Viramontes Gamboa

CO-ASESOR:

Doctor en Física Donato Valdez Pérez

Morelia, Michoacán, febrero de 2015

RESUMEN

El estudio de la explotación de los minerales, siendo estos, una de las principales fuentes naturales para la obtención de materiales valiosos para hombre, es de vital importancia desde la antigüedad.

El grupo de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, se ha percatado de un nuevo fenómeno donde micropartículas de calcopirita modifican claramente su estructura cristalina y química para formar distintos minerales, presentándose a ciertas condiciones durante el proceso de lixiviación. Este fenómeno se presenta colocando micropartículas de calcopirita (de 30 μm a 200 μm) sobre una película fina de grafito pirolítico altamente ordenado que se encuentra adherida a una placa circular de acero inoxidable con ayuda de cinta adhesiva de carbono, todo este montaje se encuentra inmerso en una solución de ácido sulfúrico a $\text{pH} \sim 1$ y aplicando un potencial estático eléctrico transpasivo (~ 1.2 V vs Electrodo estándar de Calomel, SCE) con la ayuda de un microelectrodo de carbono presionando una micropartícula de calcopirita. Las micropartículas son expuestas al potencial de forma estática por periodos de 5 horas, presentando cambios de color, pasando del color dorado (color natural de la calcopirita) por naranja, rojo, morado, azul y verde. Muestras de micropartículas de los distintos colores son tomadas a diferentes tiempos del experimento, esto para caracterizar las fases coloridas con las técnicas de microscopía electrónica de barrido para obtener su estequiometría y espectroscopía de Raman para identificar las posibles fases con espectros Raman característicos de los posibles minerales formados.

Palabras Clave: Calcopirita, potencial, eléctrico, transpasivo, fases, lixiviación, microelectroquímica, oxidación, cobre, fierro, azufre.

ABSTRACT

Research on the exploitation of minerals, been them, the fundamental natural source for obtention of valuable materials for mankind, it's vital since ancient ages.

Physical Chemistry group of the Faculty of Sciences Physical Mathematics of the University of Michoacán has noticed a new phenomena, where microparticles of chalcopyrite clearly modifies its crystalline structure and chemistry, forming different minerals during lixiviation. This phenomenon manifests by placing chalcopyrite microparticles (30 – 200 μm) above a thin layer of high ordered pyrolytic graphite, with its paste to a round metallic probe with carbon scotch tape, all this immerse in an acidic solution of sulfuric acid pH ~ 1 , and applying a static transpassive potential of ~ 1.2 V vs Standar Calomel Electrode with a carbon microelectrode. Microparticles are exposed to static potential for periods of five hours, presenting color changes, from golden (natural color of chalcopyrite), to orange, red, purple, blue and green, then samples of microparticles of each color were extracted for their characterization with scanning electron microscopy and Raman spectroscopy.

DEDICATORIA

A mis Padres.

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres y Familia;

A mis Amigos;

A mis Asesores de tesis;

A mis Profesores durante el periodo de estudios de Maestría;

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo;

A la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas “Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”, UMSNH;

Al Laboratorio de Fisicoquímica de la FCFM - UMSNH;

Al Instituto de Física y Matemáticas, UMSNH;

Al Laboratorio de Biofísica del IFM - UMSNH;

Al Laboratorio de Química de Superficies, IM - UASLP,

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de posgrado a nivel maestría,

A todos los mencionados con anterioridad agradezco el apoyo para la realización de la presente tesis y llevar a buen fin ésta etapa de mi formación profesional.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
ÍNDICE	v
NOMENCLATURA	vii
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 Generalidades	2
1.2 Objetivos Generales	4
1.3 Objetivos Particulares	4
1.4 Justificación	5
1.5 Alcance	6
1.6 Hipótesis	6
2 ANTECEDENTES	8
2.1 Generalidades	8
2.2 Propiedades físicas y químicas generales de la calcopirita	9
2.3 Comportamiento químico de la calcopirita durante el proceso de lixiviación	10
2.4 Comportamiento termodinámico de la calcopirita	16
2.5 Comportamiento electroquímico de la calcopirita	21
2.6. Espectroscopía Raman	24
2.6.1 Antecedentes Históricos	25
2.6.2 Teoría Básica	25
2.6.3 Tipos de vibraciones moleculares	28
2.6.4 Interpretación	30
2.7 Microscopía Electrónica de Barrido	30
2.7.1 Fuentes de electrones	32
2.7.2 Fuentes termiónicas	33
2.7.3 Fuentes de emisión de campo	34
2.7.4 Señales y Detección	35
2.7.5 Interacciones elásticas de los electrones primarios con el volumen de interacción	37
2.7.6 Interacciones inelásticas de los electrones primarios con el volumen de interacción	38
2.7.7 Electrones secundarios	39
2.7.8 Electrones retrodispersados	40
2.7.9 Rayos-X generados	41
3 MATERIAL Y MÉTODO	45
3.1 Material	45
3.2 Método	46
3.2.1 Fabricación del microelectrodo de carbono	46

3.2.2 Exposición de las micropartículas de calcopirita al potencial eléctrico transpasivo	49
3.2.3 Caracterización con microscopía electrónica de barrido	54
3.2.4 Caracterización con espectroscopía Raman.....	55
4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES	57
4.1 Resultados	57
4.1.1 Resultados obtenidos durante el experimento electroquímico.....	57
4.1.2 Resultados de la microscopía electrónica de barrido	59
4.1.3 Resultados de la espectroscopía Raman	64
4.2 Conclusiones	74
4.3 Propuestas para trabajos futuros	76
Anexo 1	77
Contenido Atómico de los Minerales	77
Anexo 2	79
Anexo 2.1 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Cu-S	79
Anexo 2.2 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Fe-S	82
Anexo 2.3 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Cu-Fe-S	85
Referencias Bibliográficas	87

NOMENCLATURA

GPAO – Grafito Pirolíticamente Altamente Ordenado.

MEB – Microscopía Electrónica de Barrido o bien Microscopio Electrónico de Barrido

pH – Potencial Hidrógeno.

SCE – Por sus siglas en inglés “Standar Calomel Electrode”, en español Electrodo Estándar de Calomel, cuyo potencial estándar contra el electrodo estándar de hidrógeno es 0.2415 V.

rpm – Revoluciones por minuto.

SHE – Por sus siglas en inglés “Standar Hydrogen Electrode”, en español Electrodo Estándar de Hidrógeno, cuyo potencial estándar es considerado cero.

SX – Extracción por solventes.

Capítulo 1

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

En el primer capítulo de ésta tesis, se discute de forma muy general el problema abordado en el presente trabajo de investigación, exponiendo de forma muy abierta la importancia del problema, además del método para realizar la investigación, y de forma más concreta los objetivos e hipótesis que se plantean.

1.1 Generalidades

El cobre elemental (Cu^0), es un metal no muy comúnmente encontrado de esta forma en la naturaleza; mayoritariamente se encuentra formando parte de la estructura de distintos minerales como la covelita (CuS), calcocita (Cu_2S), digenita (Cu_9S_5), anilita (Cu_7S_4), estanita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), djeulerita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$) por mencionar algunos. Siendo la de mayor abundancia en la naturaleza la calcopirita.

A causa del gran número de aplicaciones y la demanda de Cu^0 a nivel mundial, sobre todo por su ductilidad y maleabilidad, además de su escasez en su forma elemental en la naturaleza, es que cobra importancia el estudio de la extracción química de este metal de la estructura de los distintos minerales en los que se encuentra naturalmente.

El grupo de trabajo de Fisicoquímica ha observado un nuevo fenómeno, no reportado con anterioridad en la literatura, relacionado con el comportamiento electroquímico de la calcopirita. Este fenómeno consiste que si durante el proceso de lixiviación electroquímica aplicando un potencial eléctrico transpasivo sobre micropartículas de calcopirita soportadas sobre un sustrato catalítico, por periodos de exposición de 5 horas, las micropartículas de calcopirita comienzan a presentar cambios de color perceptibles visualmente iniciando con el dorado (color natural de la calcopirita) pasando consecutivamente y en el orden siguiente por el naranja, rojo, morado, azul, verde y plateado, comenzando a presentarse estos cambios en periodos no mayores a una hora de exposición del sistema al campo eléctrico inducido.

Estos colores de las micropartículas percibidos visualmente, cambian conforme avanza el tiempo de aplicación del potencial, pudiendo así generar la hipótesis que estos cambios de color corresponden a la transformación de la calcopirita en otros minerales cuyo contenido atómico e identificación estequiométrica es necesaria e importante determinar. Adicionalmente, debido a su comportamiento de estabilidad por periodos cortos de tiempo durante la aplicación del potencial, llamarlos estados transitorios del mineral o posiblemente estados metaestables.

El proceso utilizado en esta tesis para extraer el cobre en forma iónica es, aplicando un potencial eléctrico transpasivo, sobre partículas de 30 a 200 μm del mineral, promoviendo así, la oxidación del Azufre y extraer de forma iónica el Hierro y Cobre de la estructura del mineral, aplicando un potencial transpasivo positivo. Específicamente, en el presente trabajo se estudia la fisicoquímica del sistema electroquímico montado para la extracción del Cu y Fe en su forma iónica, de la estructura de la calcopirita a un potencial estático transpasivo de ~ 1.2 V vs. SCE., todo esto, para identificar las distintas fases que se presentan durante el proceso de lixiviación en un sistema electroquímico montado con un microelectrodo de trabajo de calcopirita, un contraelectrodo de Platino-Iridio, un electrodo de referencia SCE, montando las micropartículas de calcopirita sobre una placa circular de acero inoxidable 316L, al cual se le adhiere cinta adhesiva de carbono, y sobre la superficie de la cinta, una capa delgada de GPAO, todo este sistema inmerso en una solución de ácido sulfúrico a pH 1, por tiempos de exposición al potencial de 5 horas; el esquema del sistema es mostrado en la Figura 1.1 a continuación:

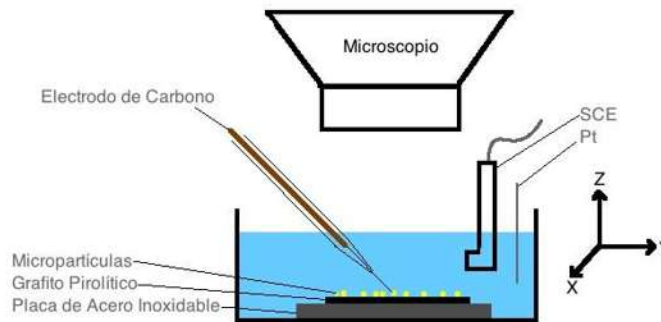


Figura 1.1 – Esquema del Experimento

1.2 Objetivos Generales

Como objetivos del trabajo se plantean los siguientes:

- Identificar la naturaleza y estequiometría de las fases minerales formadas y que fenomenológicamente se manifiestan con cambios de color.
- Determinar si las fases formadas corresponden a la estequiometría de minerales estables y conocidos.
- Determinar las condiciones bajo las cuales el grafito pirolítico altamente ordenado tiene influencia sobre el proceso de lixiviación de la calcopirita.

1.3 Objetivos Particulares

Como objetivos particulares de la tesis se plantean los siguientes en congruencia con los objetivos generales, para la identificación y caracterización de las fases

correspondientes a los distintos cambios de color que se presentan durante el proceso de lixiviación electroquímica de la calcopirita a las condiciones experimentales:

- Aprender la técnica de potencial estático para el experimento de lixiviación electroquímica de la calcopirita a temperatura ambiente y pH ácido;
- Aprender a analizar muestras con los distintos tipos de detección como Emisión de Rayos-X Característicos y Detección de Electrones Retrodispersados, con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, e interpretar los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización;
- Aprender la técnica de caracterización de Espectrometría de Raman, e interpretar los resultados obtenidos con esta técnica de caracterización.

1.4 Justificación

El Cobre elemental, Cu^0 , es un metal muy apreciado en la actualidad por la sociedad en general, se utiliza de forma cotidiana en los hogares e industria, debido a sus características como buen material conductor del calor y la electricidad. Principalmente se encuentra en la naturaleza contenido en la estructura cristalina de un mineral conocido como Calcopirita, de fórmula química CuFeS_2 ; actualmente los métodos de explotación de este mineral, para extraer el Cu y Fe de su estructura son procesos pirometalúrgicos, dichos procesos se caracterizan por tener una eficiencia de extracción muy alta pero tener costos muy elevados y además de ser muy contaminantes.

El grupo de Fisisicoquímica de la presente Facultad ha identificado potenciales eléctricos a los cuales la lixiviación electroquímica de cobre iónico de la calcopirita se puede llevar a cabo, sin embargo hace falta estudiar los fenómenos que se presentan durante la lixiviación electroquímica variando condiciones del proceso como temperatura, pH, tiempo de exposición al potencial eléctrico transpasivo, presencia de catalizadores, etc., para poder implementar un proceso tecnológica y económicamente viable para la explotación de la calcopirita a nivel industrial.

1.5 Alcance

El presente trabajo fue desarrollado en el periodo de mayo de 2013 a octubre de 2014, en el Laboratorio de Fisicoquímica de la presente Facultad, delimitando el estudio del fenómeno a la síntesis y caracterización de los estados transitorios y posiblemente metaestables de la calcopirita, al estar expuesto este mineral a potenciales eléctricos transpasivos durante el proceso de lixiviación electroquímica.

1.6 Hipótesis

Para el presente trabajo, se plantea la siguiente hipótesis:

Es posible sintetizar y caracterizar los distintos estados, posiblemente metaestables, de la calcopirita generados durante la aplicación de un potencial estático transpasivo sobre las micropartículas del mineral para explicar los mecanismos químicos y físicos de este nuevo fenómeno y posibles aplicaciones.

Capítulo 2
Marco Teórico

2 ANTECEDENTES

Es siempre importante hacer una revisión del fundamento para cualquier trabajo de investigación, el objetivo primordial del presente capítulo es presentar el estado del arte relacionado con el problema abordado, además del fundamento teórico experimental para lograr los objetivos planteados.

2.1 Generalidades

La calcopirita (CuFeS_2), es el mineral que contiene cobre de mayor abundancia en la naturaleza (Dutrizac, 1989; Dutrizac, 1978; Dutrizac, 1969), conteniendo alrededor del 70% de las reservas mundiales de este metal. En los procesos metalúrgicos, la calcopirita es explotada principalmente por vía pirometalúrgica, después de ser concentrada mediante un proceso de flotación. En este sentido, la hidrometalurgia se presenta como una alternativa que presenta importantes ventajas, tales como la posibilidad de explotar distintos minerales con procesos muy similares, así como el fácil control sobre los desechos industriales, con los beneficios al ambiente. Sin embargo, la calcopirita es altamente refractaria bajo condiciones hidrometalúrgicas, debido principalmente, a transformaciones en su superficie, lo que resulta en una gran estabilidad de la estructura del mineral. Por lo tanto, cualquier intento por desarrollar un proceso hidrometalúrgico económicamente viable para el tratamiento de la calcopirita, debe tomar en cuenta y tratar de entender la causa de estos fenómenos, para poder así dilucidar los aspectos químicos y electroquímicos que gobiernan su lixiviación (Cordoba, 2008a; Cordoba, 2008b).

En la actualidad, entre el 80 y 85% del cobre se obtiene mediante la vía pirometalúrgica. No obstante, este porcentaje hace 30 años era prácticamente del 100%. Hoy en día, se han desarrollado distintas tecnologías que, aunque han resuelto varios problemas presentes durante el proceso de explotación hidrometalúrgica de la calcopirita, no se han podido ofrecer resultados económicos comparables a los de la pirometalurgia (Ballester A., Ballester, & Córdoba, 2005).

2.2 Propiedades físicas y químicas generales de la calcopirita

La calcopirita, de fórmula química CuFeS_2 , es un mineral sulfurado de cobre y fierro, con una composición másica de ~34.63% Cobre, ~30.43% Fierro y ~34.94% Azufre. Además de ser el mineral de cobre más abundante en la naturaleza (Dutrizac, 1989; Dutrizac, 1978; Dutrizac, 1969), conteniendo alrededor del 70% de las reservas mundiales y es el principal mineral de cobre en los depósitos. Este sulfuro de cobre primario se encuentra, generalmente asociado a otros tipos de minerales tales como: pirita (FeS_2), sulfuro de zinc (ZnS), galena (PbS), pentlandita ($[\text{Fe,Ni}]_9\text{S}_8$), cuarzo (SiO_2), fluorita (CaF_2), sulfato de bario (BaSO_4), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), calcita (CaCO_3), u otros sulfuros de cobre como calcosina (Cu_2S), covelina (CuS) y bornita (Cu_5FeS_4).

El mineral de calcopirita es de color dorado, tiene una densidad medida promedio de 4.1 a 4.3 kg m^{-3} y una densidad calculada de 4.18 kg m^{-3} , y posee una dureza de entre 3.5 a 4 en la escala de Mohr. Se trata de un semiconductor tipo n cuya resistividad a temperatura ambiente varía entre 2×10^{-4} y $9 \times 10^{-3} \Omega\text{m}$. Su punto de fusión es aproximadamente 880 °C (Gautier Hill, 2009).

La estructura cristalina de la calcopirita es principalmente tetragonal como se muestra en la Figura 2.2.1, con parámetros de celda $a = 5.289\text{\AA}$. y $c = 10.423\text{\AA}$, sin embargo, en la literatura se reportan tres tipos (fases) de calcopirita (Ferreira & Burkin, 1978):

- α -calcopirita, que es de estructura tetragonal y que se encuentra en la naturaleza en estado natural, cuya fórmula molecular es CuFeS_2 .
- β -calcopirita, que posee una estructura cúbica y cuya fórmula molecular es $\text{CuFeS}_{1.82}$,
- γ -calcopirita, con fórmula molecular es CuFeS_{2-x} , en donde x puede tomar un amplio rango de valores.

Otro aspecto interesante de mencionar son los estados de oxidación de los cationes de la calcopirita los cuales han sido objeto de bastante controversia. Para

algunos autores los estados son: $\text{Cu}^+\text{Fe}^{+3}(\text{S}^{-2})_2$ (Mikhllin, 2004; Kimball, 2010) y para otros son: $\text{Cu}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{S}^{-2})_2$ (Yévenes, 2009).

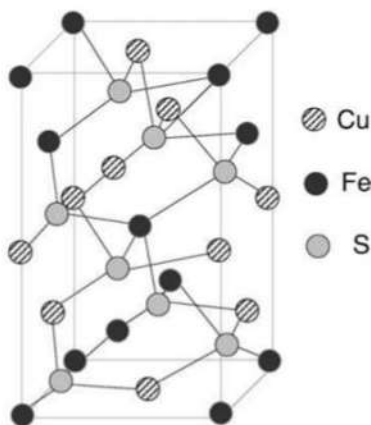


Figura 2.2-1 – Red Cristalina de la Calcopirita (Cordoba, 2008a).

La calcopirita puede ser sintetizada a partir de sus elementos constituyentes. Para esto, se mezclan completamente cantidades estequiométricas de cobre, hierro y azufre, para luego calentar durante un periodo de tiempo determinado. Otra forma de sintetizar calcopirita es, mezclando cantidades equimolares de sulfuro cúprico y sulfuro ferroso, calentadas en ausencia de oxígeno. Una tercera forma es mezclar óxido cuproso y óxido férrico, calentando a una temperatura moderada, en una atmósfera sulfhídrica (Gautier Hill, 2009).

2.3 Comportamiento químico de la calcopirita durante el proceso de lixiviación

La calcopirita es el sulfuro de cobre más abundante en el mundo y la pirometalurgia la principal vía de producción de cobre desde este mineral, y esto es en parte gracias al hecho de que la calcopirita presenta un comportamiento refractario bajo condiciones hidrometalúrgicas. Sin embargo, la necesidad de generar rutas alternativas de procesamiento capaces de tratar minerales de baja ley ha llevado a muchos investigadores a buscar y comprender mecanismos químicos de lixiviación de calcopirita. No obstante, los complejos convencionales de fundición y refinerías recuperan entre un 98 a 99% del contenido de cobre en la alimentación de concentrado, es por esta razón que cualquier

proceso industrial de lixiviación debe alcanzar una recuperación equivalente en tiempo semejantes para poder generar un interés dentro de la industria minera.

Los procesos de lixiviación se pueden clasificar de acuerdo al medio lixivante utilizado. Los medios lixiviantes más utilizados son: cloro, amonio, nitrato y sulfato. El ácido sulfúrico en conjunto con otros agentes oxidantes, tales como el oxígeno y el ion férrico han recibido gran atención debido principalmente a su bajo costo, mínimos problemas de corrosión y a la posibilidad de regenerar el ácido sulfúrico en la etapa de electro-obtención. Sin embargo, este medio de lixiviación presenta una gran desventaja: La cinética de lixiviación de calcopirita es más lenta en el medio de sulfato que en cualquier otro medio.

A continuación se describen los medios lixiviantes más utilizados y sus principales características:

Medio Sulfatado ($[\text{SO}_4]^{-2}$)

- Altos rendimientos de azufre
- Recuperación de metales preciosos desde residuos
- Se puede aplicar electro-obtención
- Fácil recuperación de metales asociados

Medio Clorado (Cl^{-1})

- Altos rendimientos de azufre
- Posibilidad de recuperar metales preciosos
- Electro-obtención muy compleja
- Alta corrosión

Medio Nitrado ($[\text{NO}_3]^{-1}$)

- Bajos rendimientos de azufre
- Baja recuperación de metales preciosos

- Materiales convencionales de construcción
- Electro-obtención después de SX

Medio Amonio ($[\text{NH}_4]^{+1}$)

- Azufre se convierte en sulfato
- Dificultad de recuperar metales preciosos
- Materiales convencionales de construcción
- Posible reducción del agua a H_2

De los medios lixiviantes mencionados con anterioridad, los más utilizados son los medios sulfatados, puntualmente con sulfato férrico, esto debido a su bajo costo y su simplicidad de manejo durante la operación (Nazari & Dixon, 2011).

La velocidad de dilución de la calcopirita ha sido estudiada y reportada encontrando que aumenta directamente con la concentración del agente oxidante añadido o bien, con el aumento de temperatura. Es bien conocido que la temperatura es un factor determinante en la cinética de dilución de la calcopirita. El tipo de agitación, la velocidad de agitación, tamaño de partícula, pH, agentes oxidantes, densidad de la solución, son otras variables importantes a considerar.

Antonijevic & Bogdanovic (2004), reportaron que la velocidad de oxidación de la calcopirita en medio ácido utilizando H_2SO_4 y adicionándole iones Fe^{3+} , es independiente de la velocidad de agitación, sugiriendo que la etapa que controla la velocidad de oxidación no es la de difusión. A diferencia de Sokic et al. (2009), que reportó un tenue decremento en la velocidad de lixiviación al aumentar la velocidad de agitación de 100 a 450 rpm, en un sistema con H_2SO_4 y NaCl , para lo que propone que el decremento es debido al menor contacto entre las partículas de calcopirita y el agente oxidante.

Aydogan et al. (2006), estudiaron un sistema para lixiviar calcopirita en medio ácido, H_2SO_4 con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y encontraron que la velocidad de lixiviación aumentaba conforme

se aumentaba la velocidad de agitación hasta las 400 rpm, para valores mayores, encontraron que la velocidad de lixiviación disminuye rápidamente. La velocidad de lixiviación más grande encontrada a valores altos de agitación es a 500 rpm, encontrada en un estudio hecho por Harmer (2002).

Nicol (2010), observó que en una solución ácida de HCl, la velocidad de lixiviación del Cu es más grande mediante la agitación magnética, que con agitación mecánica, utilizando un impulsor de titanio en el reactor de lixiviación.

La energía de activación de para la reacción de lixiviación de Cu de la estructura de la calcopirita puede ser obtenida midiendo la dependencia de la constante de velocidad de lixiviación con respecto a la temperatura, ésta es usada también para determinar la etapa dominante en el mecanismo de reacción de la lixiviación de la calcopirita. Para procesos químicos controlados, la velocidad de lixiviación puede ser mejorada al aumentar la temperatura sólo unos cuantos grados. Si la influencia de la temperatura es débil en conjunto con el efecto de la velocidad de agitación, se puede inferir que la cinética de la lixiviación es controlada por la etapa de difusión en vez de la etapa de oxidación del mineral. Es importante indicar que estudios realizados han indicado que para valores de energía de activación mayores a 40 kJ/mol, se lleva a cabo una lixiviación cuya etapa dominante es la oxidación del mineral, llamada “lixiviación lineal”, mientras que para valores menores a 40 kJ/mol, se lleva a cabo una lixiviación cuya etapa dominante es la difusión de los iones, llamada “lixiviación parabólica” (Dreisinger & Abed, 2003).

Un incremento significativo en la velocidad de reacción utilizando medios ácidos de HCl es obtenido al incrementar la temperatura de reacción de 60 °C a 70 °C; mientras que entre 70 °C a 90 °C, la velocidad se mantuvo constante (Dreisinger & Abed, 2003). Sokic et al. (2009), encontró que la lixiviación es mejorada de un porcentaje de extracción de Cu de un 28% a un 70% en 240 min con utilizando una solución de concentración 1.5 M de H₂SO₄ cuando la temperatura se incrementa a 90 °C. Cordoba et al. (2008a), también han observado efectos significativos con el cambio de temperatura en el proceso de

lixiviación en el rango de 35 °C a 68 °C, donde el porcentaje de Cu extraído aumenta de un 3% a más del 80% con una energía de activación obtenida de 130.7 kJ/mol. Padilla et al. (2008), encontraron que el porcentaje de Cu extraído aumenta hasta un porcentaje mayor al 90% en condiciones entre 120 °C a 150 °C y 1 216 kPa de presión manométrica generada con una atmósfera de O₂ (Li, Kawashima, Li, Chandra, & Gerson, 2013).

El tamaño de partícula es un aspecto, como se mencionó con anterioridad, importante a considerar para la lixiviación de la calcopirita, modelos relacionando el tamaño de partícula con la cinética de la lixiviación han sido establecidos con el tiempo, como el establecido por Antonijevic & Bogdanovic (2004). La selección del rango tamaño de partícula apropiado para uso industrial es importante, debido a que éste es un factor importante a considerar para el diseño del reactor, el consumo de energía y los procesos previos a la lixiviación (Dreisinger & Abed, 2003).

La dependencia de la velocidad de lixiviación con el tamaño de partícula se hace de importancia cuando la velocidad de reacción se ve controlada por la etapa de difusión a través de una capa de productos de la reacción, a éste fenómeno también se le llama etapa de transporte. En este caso, la velocidad de difusión es siempre inversamente proporcional a la raíz cuadrada del radio de la partícula inicial (Dreisinger & Abed, 2003). Como es de esperarse, entre menor sea el tamaño de partícula, será más rápida su lixiviación (Nico, 2010; Sokic, M., Markovic, B., Zivkovic, B., 2009); aunque existen investigadores que declaran que en medios ácidos clorados y sulfatados, en presencia de K₂Cr₂O₇, el aumento de área superficial no impacta la lixiviación (Aydogan, Ucar, & Canbazoglu, 2006; Dutrizac, 1989).

El efecto del pH en la cinética química en general, es una variable a investigar y determinar dependiendo del sistema de reacción, esto porque determina directamente parámetros de control del proceso de lixiviación además de la economía del mismo. Adicionalmente, los valores de pH bajos minimizan la hidrólisis y precipitación de los iones Fe³⁺ (Dreisinger & Abed, 2003).

El H_2SO_4 es por mucho, el medio lixivante más empleado para la extracción del Cu de la calcopirita mediante un proceso hidrometalúrgico. Para la lixiviación del Cu, se ha encontrado que al aumentar la concentración H_2SO_4 , se aumenta el porcentaje de extracción de Cu. Un rango razonable de concentración de iones H^+ ha sido sugerido, entre 0.1 a 1.0 M (Dreisinger & Abed, 2003).

Adicionalmente, varios agentes oxidantes han sido utilizados para el estudio de la lixiviación de Cu de la calcopirita, tales como el O_2 , H_2O_2 , NaNO_3 , iones Cu^{2+} , Cr^{6+} con Fe^{3+} , entre otros, siendo los antes mencionados, los más utilizados (Li, Kawashima, Li, Chandra, & Gerson, 2013).

Nicol (2010), encontró que con una cantidad pequeña de Cu^{2+} ($[\text{Cu}^{2+}] < 0.1 \text{ g/L}$) se mejora la velocidad de extracción del Cu en una solución clorada, pero a concentraciones mayores no se aprecia ningún cambio significativo en la velocidad de extracción.

Antoijevic et al. (2004), observaron que al incrementar la concentración de H_2O_2 se incrementa significativamente la velocidad de oxidación de la calcopirita en un ácido con H_2SO_4 .

Rivera Vasquez (2010) reportó la cinética de la lixiviación de la calcopirita bajo la influencia de potenciales en las regiones activa, pasiva y transpasiva, además de valores de pH ácidos, las curvas de velocidad de lixiviación se muestran en las figuras 2.3-1 y 2.3-2:

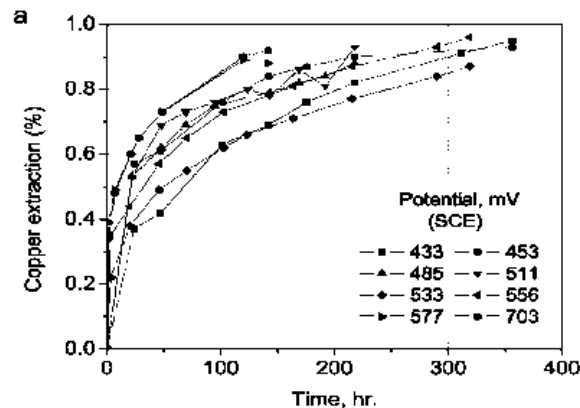


Figura 2.3-1 Porcentaje de extracción de Cobre contra el tiempo aplicando distintos potenciales estáticos (Riviera Vasquez, 2010).

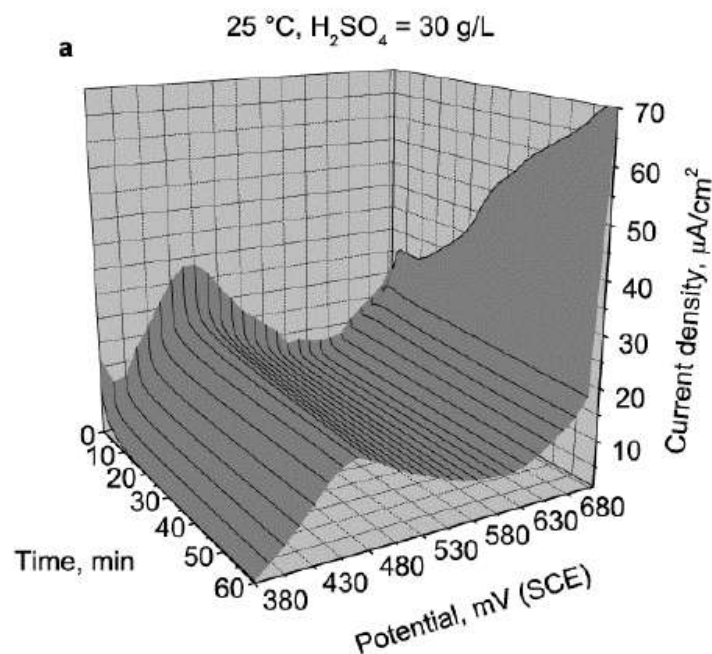


Figura 2.3-2 Superficie de la cinética electroquímica de la lixiviación de calcopirita a 25°C (Riviera Vasquez, 2010)

2.4 Comportamiento termodinámico de la calcopirita

Para poder establecer las condiciones apropiadas de la disolución de calcopirita, es necesario recurrir a los diagramas Eh-pH o diagramas de Proubaix. Son éstos los que nos ayudarán a identificar las especies predominantes en solución y las fase sólidas

intermediarias presentes en el equilibrio, con respecto al potencial de reducción y a la concentración de hidrógeno. Sin embargo, el diagrama Eh-pH no puede establecer la vía de lixiviación más apropiada para la disolución de calcopirita ni la cinética de las principales reacciones involucradas en ésta, debido principalmente a que este tipo de diagramas representa sólo una condición de equilibrio y no refleja el comportamiento de este mineral durante su lixiviación en soluciones ácidas. Para L.V. Yévenes (2009) esto se debe a la alta estabilidad termodinámica del ion sulfato, relativa a otras especies de azufre presentes en la solución.

Según L.V. Yévenes (2009) la mayoría de los diagramas en la literatura para sulfuros metálicos incluyen sulfato como especie estable. Sin embargo, para este autor la introducción de sulfato a estos diagramas no refleja la química de esos sistemas en soluciones ácidas. Es por esto que construye un diagrama parcial de Eh-pH (Figura 2.3-1), centrándose en los minerales sulfurados de cobre y en ausencia de cualquier ligando complejante de los iones metálicos. Además el azufre elemental es metaestable en este diagrama, sin embargo, éste es un producto bien conocido de la oxidación de dichos minerales en soluciones ácidas.

Del diagrama de la Figura 2.4-1, se aprecia que la calcopirita es inestable a bajos potenciales, con respecto tanto a la calcosita (Cu_2S) como a la covelita (CuS). Es por esto que se podría esperar que se produzca, al menos, covelita como un producto intermedio de la oxidación de la calcopirita, especialmente a potenciales cercanos a ~ 0.6 V, bajo las condiciones elegidas en dicho diagrama (Yévenes, 2009).

El diagrama de Proubaix de la Figura 2.4-2, muestra el sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Cordoba, 2008a). Como se puede apreciar la disolución de calcopirita en medio ácido toma lugar a través de la transformación sólida en distintos sulfuros intermedios (Cu_5FeS_4 , CuS , Cu_2S) aumentando su contenido en cobre. De acuerdo a este diagrama, para poder disolver a la calcopirita se requiere un pH menor a 4 y un potencial redox mayor a ~ 400 mV vs. SHE.

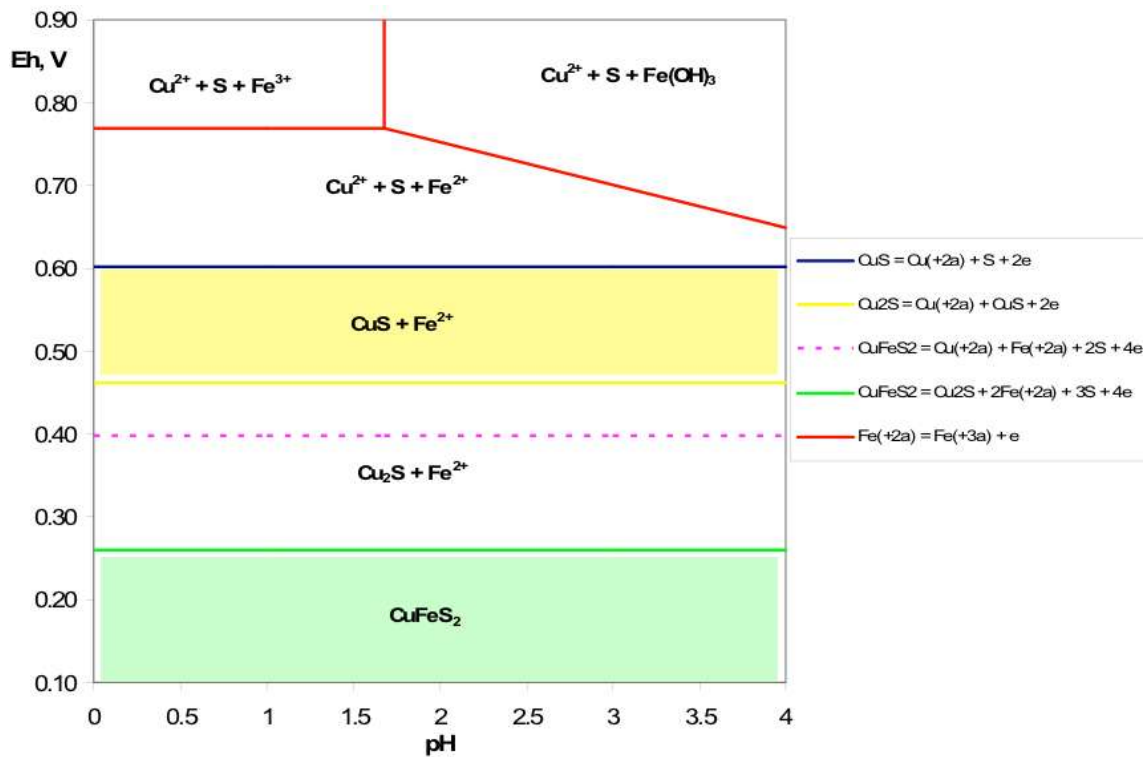


Figura 2.4-1 – Diagrama de Pourbaix parcial para el sistema CuFeS_2 – Agua a 25°C (Yévenes, 2009).

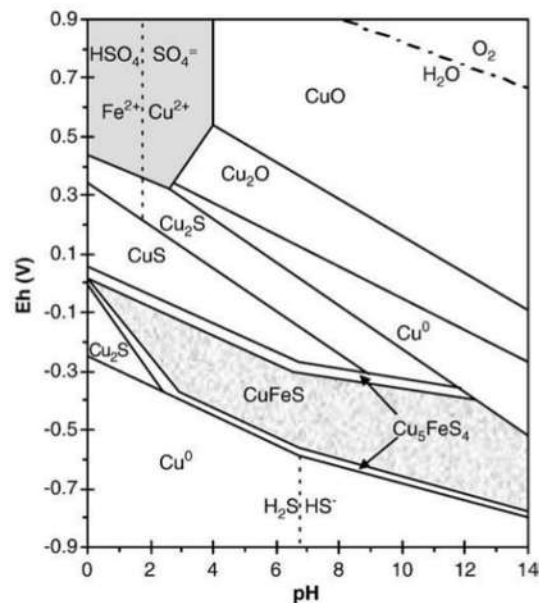
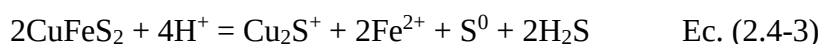
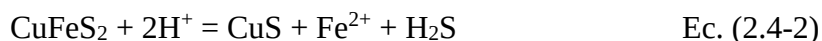
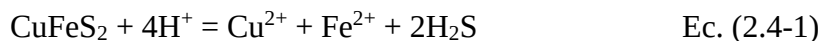


Figura 2.4-2 – Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu/Fe/S/H}_2\text{O}$ a 25°C (Cordoba, 2008a).

En el caso particular de la lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita existen diversas reacciones que se proponen en la literatura (Dutrizac, 1989; Yévenes, 2009; Lázaro, 2001; Nicol, 2010; Nicol & Lázaro, 2006; Nicol & Lázaro, 2003) y que podrían explicar el mecanismo de dicho fenómeno, estas son:



A continuación, en la tabla 2.4-1 se presentan los datos termodinámicos (i.e la energía libre estándar de formación) de las distintas especies involucradas en la lixiviación no-oxidativa de calcopirita. Todos los datos fueron extraídos de Burkin (2001) excepto la energía libre estándar de formación de la calcopirita, que se obtuvo de Pemsler (1975).

Tabla 2.4-1 – Energía libre estándar de formación para las diferentes especies (Pemsler & Warner, 1975).

Especie	ΔG^0 [kJ/mol]
CuFeS_2	-179.20
Cu_2S	-86.20
CuS	-53.60
H_2S	-27.83
H^+	0
S^0	0
Cu^{2+}	65.49
Fe^{2+}	-78.90
Cu^+	49.98
Fe^{3+}	-4.70

Por un lado, la Tabla 2.4-2 nos entrega una noción de la probabilidad de ocurrencia de las reacciones antes mencionadas, en ese sentido, es posible apreciar que la reacción 2.4-2, es la que presenta el escenario más favorable, sin embargo, como es

bien sabido, esto nada nos dice acerca de la cinética de dichas reacciones.

Tabla 2.4-2 – Energía libre de reacción de las distintas reacciones de lixiviación no-oxidativas de calcopirita (Burkin, 2001).

Reacción	ΔG_{rx} [kJ/mol]
$CuFeS_2 + 4H^+ = Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2S$	-110.13
$CuFeS_2 + 2H^+ = CuS + Fe^{2+} + H_2S$	-18.87
$2CuFeS_2 + 4H^+ = Cu_2S^+ + 2Fe^{2+} + S^0 + 2H_2S$	-86.57
$CuFeS_2 + 4H^+ = Cu^+ + Fe^{3+} + 2H_2S$	-168.62

Lázaro (2001) calculó los datos termodinámicos de las principales reacciones involucradas en la lixiviación no-oxidativa de calcopirita utilizando el software Outokumpu HSC y el método Criss-Cobble para temperaturas elevadas.

Tabla 2.3-3 – Datos termodinámicos relativos a la reacción 2.4-1 (Lázaro, 2001).

T [°C]	ΔH [kJ]	ΔS [J K ⁻¹]	ΔG [kJ]	K_{eq}
20	82,81	-91,25	109,56	$3 \cdot 10^{-20}$
25	84,39	-85,9	110	$5,3 \cdot 10^{-20}$
30	85,96	-80,69	110,42	$9,4 \cdot 10^{-20}$
40	89	-70,82	111,18	$2,8 \cdot 10^{-19}$
50	91,86	-61,81	111,84	$8,3 \cdot 10^{-19}$
60	94,55	-53,63	112,41	$2,4 \cdot 10^{-18}$
70	97,04	-46,25	112,91	$6,5 \cdot 10^{-18}$
80	99,32	-39,69	113,34	$1,7 \cdot 10^{-17}$
90	101,39	-33,93	113,71	$4,4 \cdot 10^{-17}$
100	103,23	-28,93	114,02	$1,1 \cdot 10^{-16}$

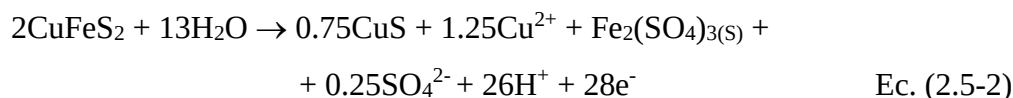
Tabla 2.4-4 – Datos termodinámicos relativos a la reacción 2.4-2 (Lázaro, 2001).

T [°C]	ΔH [kJ]	ΔS [J K ⁻¹]	ΔG [kJ]	K_{eq}
20	4,59	-45,81	18,02	$6,2 \cdot 10^{-4}$
25	5,31	-43,35	18,24	$6,4 \cdot 10^{-4}$
30	6,03	-40,95	18,45	$6,6 \cdot 10^{-4}$
40	7,43	-36,43	18,83	$7,2 \cdot 10^{-4}$
50	8,73	-32,32	19,18	$7,9 \cdot 10^{-4}$
60	9,95	-28,62	19,48	$8,8 \cdot 10^{-4}$
70	11,06	-25,32	19,75	$9,8 \cdot 10^{-4}$
80	12,07	-22,42	19,99	$1,1 \cdot 10^{-3}$
90	12,97	-19,91	20,20	$1,2 \cdot 10^{-3}$
100	13,76	-17,77	20,39	$1,4 \cdot 10^{-3}$

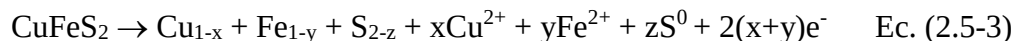
2.5 Comportamiento electroquímico de la calcopirita

Estudios previos se han llevado a cabo sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita en soluciones ácidas de H_2SO_4 , encontrando un comportamiento pasivo similar al de algunos metales aplicando potenciales eléctricos oxidativos, se obtienen curvas de potencial eléctrico contra densidad de corriente que describe un comportamiento de la calcopirita activo-pasivo-transpasivo (Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez, & Dixon, 2007; Rivera Vasquez, Viramontes Gamboa, & Dixon, 2012), y que esquemáticamente se muestran en la figura 2.5-2.

En la región de potenciales activos, el mineral llega a un máximo de corriente que corresponde a un proceso de oxidación del material como lo describen Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez & Dixon (2007), proponiendo las siguientes reacciones para el comportamiento en la región activa.

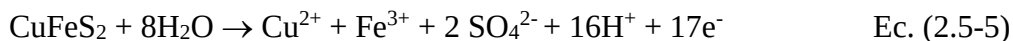


Así mismo, Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez & Dixon (2007), mencionan que para la región pasiva, el comportamiento químico de la calcopirita es de la siguiente manera:



Para completar las reacciones químicas en las distintas regiones de potenciales, Riviera Vasquez, Viramontes Gamboa & Dixon (2012), proponen las siguientes reacciones al aplicarse potenciales transpasivos a la calcopirita.





Dándose cuenta que al aplicar potenciales eléctricos transpasivos, y dependiendo del tamaño de la partícula a la cual se le aplica el potencial, el tiempo de lixiviación varia de segundos a minutos, liberando el cobre y el hierro de forma iónica a la solución y dejando azufre polimérico al instante de acabar de extraer todo el hierro y cobre de la partícula, y convirtiéndose en azufre cristalino ortorómbico al pasar unos minutos (Rivera Vasquez, Viramontes Gamboa, & Dixon, 2012).

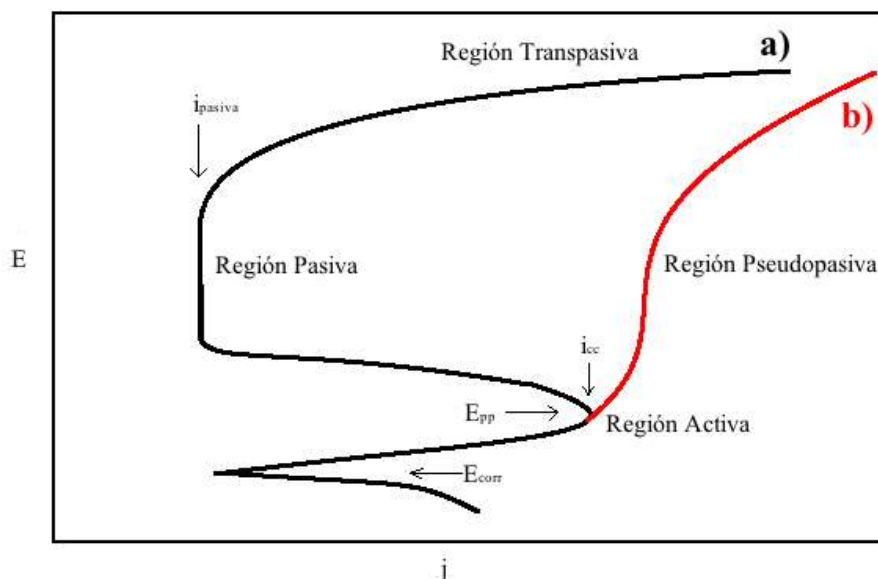


Figura 2.5-1 Curvas teóricas de polarización anódica, que muestran un comportamiento activo-pasivo (curva a) y pseudo-pasivo (curva b). E_{pp} = es el potencial de pasivación, E_{corr} = es el potencial de circuito abierto, i_{cc} = la densidad de corriente crítica e i_{pasiva} = la densidad de corriente pasiva (Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez, & Dixon, 2007)

Adicionalmente, Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez & Dixon (2007), estudiaron el efecto del pH en el comportamiento activo-pasivo de las micropartículas de calcopirita a temperatura ambiente obteniendo los siguientes gráficos de la figura 2.5-2.

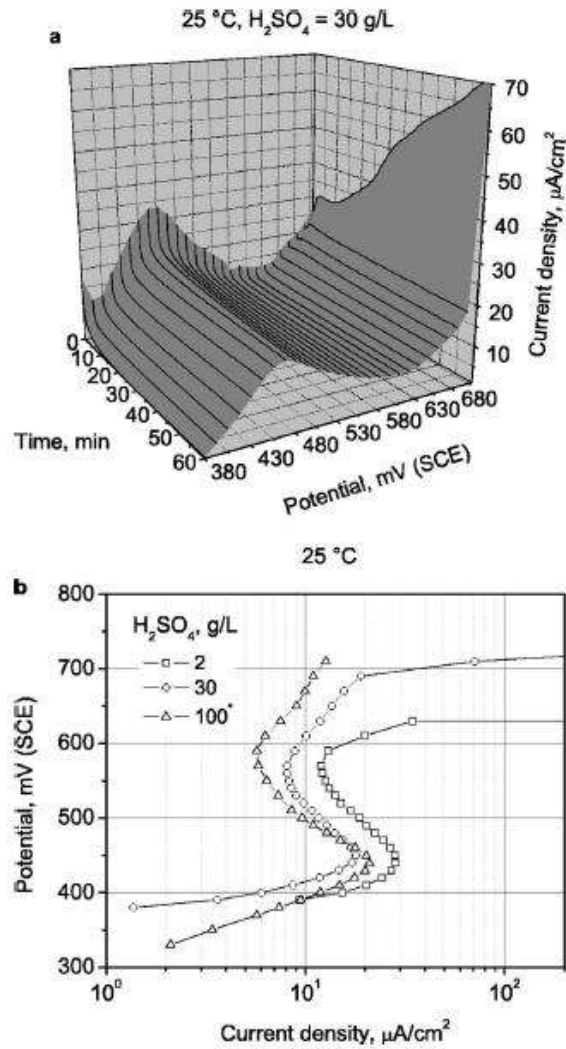


Figura 2.5-2 Polarizaciones anódicas para la calcopirita de Chihuahua, México, a $25\text{ }^\circ\text{C}$: (a) superficie i-t-E con una concentración de 30 g/L de H_2SO_4 y (b) comportamiento anódico potencioestático para la calcopirita a varias concentraciones de H_2SO_4 . Sin añadir iones férricos, ferroso o cúpricos (Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez, & Dixon, 2007).

En la Figura 2.5-2 (b), se identifica un comportamiento que sigue la ley de Taffel (Bard & Faulkner, 2001) para valores de sobre-potenciales grandes (~ 300 a 450 mV).

$$i = i_0 e^{-\alpha f \eta} \quad \text{Ec. (2.5-6)}$$

Donde i_0 es la corriente de circuito abierto, α una constante característica del sistema que puede ser determinada analítica o experimentalmente, f es la constante de

Faraday F dividida entre la constante de los gases R y la temperatura del sistema T , y η el sobrepotencial que se define como $E-E_{OCP}$ (potencial aplicado menos el potencial de circuito abierto o potencial de equilibrio); también comúnmente expresada como (Bard & Faulkner, 2001; Wang, 2006):

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln[i_0] - \frac{RT}{\alpha F} \ln[i] \quad \text{Ec. (2.5-6)}$$

Las cuales ajustan de forma adecuada en la región de potenciales oxidativos activos (~300 a 450 mV), no así para la región pasiva (~450 a 680 mV) y transpasiva ($\eta > 680$ mV).

2.6. Espectroscopía Raman

Las principales técnicas de espectroscopía empleadas para detectar vibraciones moleculares están basadas en los procesos de transmisión, absorción y difracción. Éstas técnicas son ampliamente usadas para proveer información de la estructura física y química para identificar sustancias a partir de patrones espectrales, siendo estas utilizadas para determinar cuantitativa o semicuantitativamente la cantidad de una cierta sustancia contenida en una muestra. La variedad de muestras que pueden ser analizadas mediante técnicas espectroscópicas son muy amplias: sólidos, líquidos, gases, vapores, a temperaturas altas o bajas. Hoy en día, la absorción de infrarrojo como principio de medición, es mucho mas usado que la dispersión Raman, esto debido a los problemas instrumentales que representa utilizar un equipo Raman, como lo son la degradación de las muestras y la fluorescencia. No obstante, los avances tecnológicos aplicados a la instrumentación han permitido simplificar los equipos que funcionan con principio de dispersión Raman, además reducir los efectos de fluorescencia sustancialmente. Estos avances sumados a la habilidad de la técnica de examinar soluciones acuosas, muestras contenidas en vidrio y muestras sin haber pasado por un tratamiento de preparación, han llevado a una popularización de la técnica.

En la actualidad la práctica de la espectroscopía Raman es simple. Los parámetros

instrumentales variables son pocos, la manipulación de los espectros obtenidos es mínima y una simple interpretación de los mismos es más que suficiente. Cabe mencionar que en comparación con otras técnica de caracterización, la espectroscopía Raman es una técnica poco desarrollada, que brinda mucha información valiosa usualmente no usada o reconocida (Smith & Dent, 2005).

2.6.1 Antecedentes Históricos

El fenómeno de dispersión inelástica de la luz fue primero postulado por Smekal en 1923, y observado por primera vez de forma experimental por Raman y Krishnan. Desde entonces se le ha nombrado al fenómeno como “dispersión Raman”. En el experimento original, un telescopio alineado con la luz del sol hacia una muestra de un líquido puro o un vapor libre de polvo; un segundo lente fue colocado cercano a la muestra para coleccionar la radiación dispersada. Un arreglo de filtros ópticos fue usado para mostrar la existencia de radiación dispersada con una frecuencia alterada con respecto a la luz incidente (Smith & Dent, 2005).

2.6.2 Teoría Básica

Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones que hacen que la luz sea absorbida o dispersada, o que no interactúe con el material y lo traspase sin perder energía. Si la energía de un fotón incidente corresponde a la energía que existe entre el estado base de la molécula y un estado excitado, llamado “brecha” o “gap”, el fotón es absorbido y la molécula cambia al estado excitado. Justamente este cambio de estado es el medido por las microscopías de absorción, detectando la pérdida de energía del haz de luz incidente. Sin embargo, es también posible que el fotón interactúe con la molécula para luego dispersarse. En este caso no hay necesidad de que el fotón tenga una energía que sea del orden de la energía de “brecha” o “gap” de la molécula. Los fotones dispersados pueden ser observados coleccionando la luz al ángulo del haz de luz incidente (Smith & Dent, 2005).

La dispersión es una técnica comúnmente usada, por ejemplo, es ampliamente

usada para determinar el tamaño de partícula y distribución de tamaño para dimensiones de partícula por debajo de 500 μm . Una imagen diaria que todos los humanos tenemos a cerca de la dispersión es el color azul del cielo, esto debido a que la luz azul con mayor energía es dispersada por el efecto de las fluctuaciones microscópicas de densidad del aire, con mayor eficiencia que la luz de menor energía. Retomando, la principal técnica usada para la identificación de moléculas es la dispersión Raman (Smith & Dent, 2005).

La radiación comúnmente es catalogada dependiendo de su longitud de onda “ λ ”. Sin embargo en espectroscopía, debido a que el interés se basa en la interacción de la radiación electromagnética con los estados de excitación de las moléculas examinadas, y esto usualmente discutido en términos de energía, es usualmente útil usar las escalas de frecuencia “ ν ” o de número de onda “ k ”, que están linealmente relacionadas con la energía, estas relaciones se muestran a continuación:

$$\lambda = c/\nu \quad \text{Ec. (2.6-1)}$$

$$\nu = \Delta E/h \quad \text{Ec. (2.6-2)}$$

$$k = \nu/c = 1/\lambda \quad \text{Ec. (2.6-3)}$$

La forma en la que la radiación electromagnética es empleada en espectroscopía Raman es distinta. En la espectroscopía Raman se usa una sola frecuencia de radiación electromagnética para irradiar la muestra, y es la radiación dispersada de la molécula, aunque sea una unidad vibracional diferente a la energía del haz incidente, la que se detecta. En la espectroscopía Raman, la luz interactúa con la molécula distorsionando la nube de electrones (polarizando) que rodea al núcleo para formar un estado de corta duración llamado “estado virtual”, este estado no es estable y los fotones son rápidamente reradiados (Smith & Dent, 2005).

Los cambios de energía detectados en espectroscopía vibracional son aquellos que generan movimiento nuclear. Si sólo la distorsión de la nube electrónica está involucrada en la dispersión, los fotones serán dispersados con frecuencias muy bajas. Este fenómeno

de dispersión es reconocido como dispersión elástica y es el fenómeno dominante. Para las moléculas, este fenómeno es llamado dispersión Rayleigh. Sin embargo, si el movimiento molecular es inducido durante la dispersión, la energía es transferida, ya sea del fotón incidente a la molécula, o bien, de la molécula al fotón dispersado. En estos casos el fenómeno de dispersión es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente de aquella del fotón incidente por una unidad vibracional, a esto se le llama dispersión Raman. Es inherentemente un fenómeno energéticamente débil, debido a que solo uno de entre 10^6 - 10^8 fotones incidentes, es dispersado de forma Raman. Independientemente de lo mencionado con anterioridad, esto no hace a la dispersión Raman un proceso insensible desde que se cuenta con láseres modernos y microscopios; altísimas energías de láser pueden ser enfocadas a muestras muy pequeñas, aunque esto signifique también el detectar otros fenómenos como la degradación de la muestra o la fluorescencia (Smith & Dent, 2005).

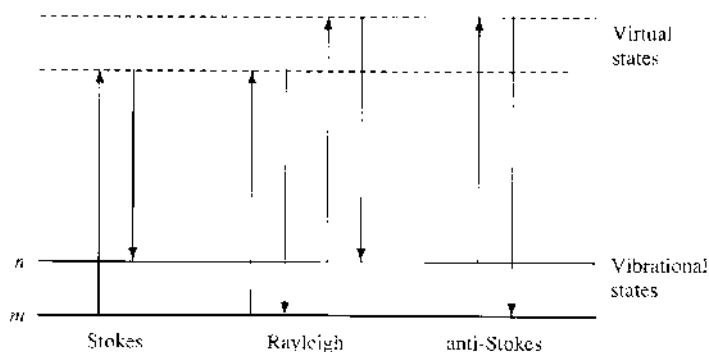


Figura 2.6-1 Diagrama de dispersión Rayleigh y Raman. El estado más bajo de energía de vibración “m” es mostrado en la parte inferior de la imagen con los estados energéticos más altos por arriba del mismo. Ambos, el de baja energía (flechas ascendentes) y la energía de dispersión (flechas descendentes), tienen mucho mayor energía que la energía de una vibración (Smith & Dent, 2005).

En la figura 2.6-1, se muestran las interacciones elásticas e inelásticas que ocurren para una sola vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, pero no todas, están presentes en su estado de menor energía vibracional. Recordando que los estados virtuales no son estados reales de las moléculas, sino que son creados mientras el haz de luz monocromático del láser interactúa con los electrones y genera la polarización molecular, la energía del estado virtual es determinada con la frecuencia de la fuente de

radiación usada. La dispersión Rayleigh es el fenómeno más intenso, debido a que la mayoría de los fotones son dispersados de esta forma, esto no involucra ningún cambio de energía y consecuentemente la luz conserva su energía de incidencia. La dispersión Raman del estado vibracional base “ m ” encamina a la absorción de energía por parte de la molécula y su promoción a un estado excitado vibracional de mayor energía “ n ”, a esto se le llama dispersión Stokes. Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar presentes en estado excitado vibracional “ n ” mostrado esto en la figura 2.6-1; la dispersión de estos estados excitados al estado de vibración normal “ m ” es llamada dispersión anti-Stokes e involucra una transferencia de energía al fotón dispersado. Las intensidades relativas de ambos fenómenos depende de la cantidad de moléculas en los distintos estados vibracionales base y excitados presentes en la muestra. Las intensidades relativas de ambos fenómenos depende de la ecuación de Boltzman, pero a temperatura ambiente, la cantidad de moléculas que se espera estén en un estado vibracional excitado es muy bajo (Smith & Dent, 2005).

Por lo tanto, comparada con la dispersión Stokes, la dispersión anti-Stokes es baja e irá disminuyendo a medida que la frecuencia de la vibración incrementa, debido al decremento de la cantidad de moléculas en estados vibracionales excitados; aunque lógicamente al incrementar la temperatura, la dispersión Anti-Stokes aumenta relativamente con respecto a la dispersión Stokes. Usualmente, en la espectroscopía Raman es preferida la detección de la dispersión Stokes, pero ocasionalmente, para disminuir los efectos de interferencia en la detección por fluorescencia se prefiere la dispersión anti-Stokes (Smith & Dent, 2005).

2.6.3 Tipos de vibraciones moleculares

Partiendo del hecho que no existe cambio en la energía de los electrones, por ejemplo, por la absorción de un fotón y la promoción de un electrón a un estado electrónico excitado, la energía de la molécula puede ser dividida en diferentes partes o grados de libertad. Tres de estos grados de libertad son referidos a la descripción de la traslación de la molécula en el espacio, y otros tres para la descripción del movimiento

rotacional de la molécula, excepto para moléculas lineales que solo permiten dos tipos de rotación. Por lo tanto, si N son el número de átomos de una molécula, el número de grados de libertad asociados a la vibración de los átomos de la molécula y por ende al número de vibraciones que puede presentar es $3N - 6$, para todas las moléculas excepto las lineales donde los grados de libertad son $3N - 5$. Para una molécula diatómica esto significa que solo tiene un tipo de vibración; una molécula triatómica tiene tres modos de vibración: estiramiento simétrico, flexión o deformación y estiramiento asimétrico, mostrados en la figura 2.6-2, ejemplificando los modos de vibración de la molécula del agua.

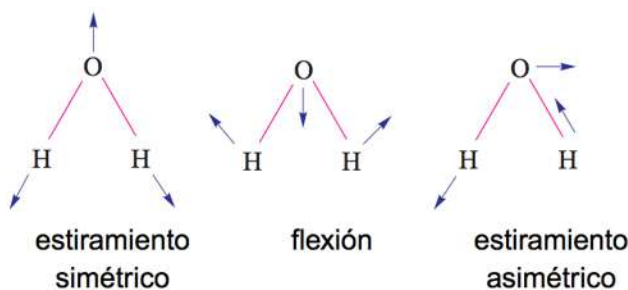


Figura 2.6-2 Ejemplo de los tres modos de vibración para una molécula triatómica, como el agua.

La figura 2.6-2 representa los átomos y enlaces con líneas y bolas, las líneas representan los enlaces atómicos, mientras que las letras o bolas representan a los átomos presentes en las moléculas; la frecuencia de vibración de la molécula depende de la fuerza del enlace, que entre más fuerte sea la frecuencia de vibración será más grande, y la masa de los átomos, que entre más pesados sean la frecuencia de vibración será menor; la expresión matemática que relaciona la fuerza del enlace atómico y la masa de los átomos con la frecuencia de vibración de la molécula es conocida como Ley de Hook:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad \text{Ec. (2.6-4)}$$

Donde: ν es la frecuencia de vibración, c la constante de velocidad de la luz, K es

la constante de la fuerza de enlace entre dos átomos y μ la masa reducida para los dos átomos calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{Ec. (2.6-5)}$$

Donde: M_A y M_B son las masas de los dos átomos involucrados en el enlace respectivamente.

La ley de Hooke hace de fácil comprensión la naturaleza de la vibración de las moléculas y ponderar el orden de las energías de las distintas vibraciones; mientras menos pesados sean los átomos, la frecuencia de vibración y por tanto su energía es más alta (Smith & Dent, 2005).

2.6.4 Interpretación

Para la interpretación de los espectros Raman característicos de cada material, es posible calcular rangos de energía en donde se ubiquen las frecuencias características de los grupos funcionales más comunes. La intensidad relativa de los picos específicos ayudan a confirmar que la vibración adecuada fue elegida de forma correcta. El espectro de una molécula en específico puede ser sujeto a toda una interpretación matemática en la cual cada banda es cuidadosamente identificada (Smith & Dent, 2005).

2.7 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que utiliza un haz de electrones en vez de un haz de fotones para analizar el contenido de la materia. Los electrones puede ser extraídos de varias fuente y ser dirigidos mediante un potencial eléctrico a través de una columna de vacío. Los electrones generados de esta forma son llamados electrones primarios, y estos pueden llegar a ser enfocados finalmente en un haz y ser detectados esquemáticamente a través de una superficie de interés. Cuando un electrón primario incide en la superficie de un material a analizar, una serie de interacciones de interés ocurren, generando distintos tipos de partículas cargadas y

fotones. Aquellas partículas que son emitidas son detectadas y usadas para formar una imagen y análisis químico (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

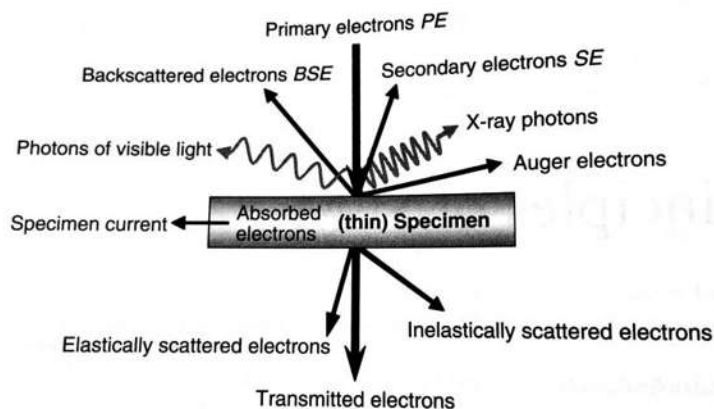


Figura 2.6-3 Algunas de las señales útiles generadas cuando un haz de electrones enfocado choca con la superficie de una muestra (Stokes, 2008).

En MEB, las principales señales electrónicas utilizadas son los electrones retrodispersos y los electrones secundarios. Las diferencias en composición y la topografía de la muestra afecta la generación, transporte y escape de estas señales. Las imágenes formadas en MEB son resultado de las variaciones en la intensidad de señal electrónica colectada en cada punto (pixel) cuando el haz de electrones brevemente mora dentro de la superficie explorada (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

Sumado a las fuertes interacciones de los electrones con la materia, su masa y su carga hacen que sea trabajo fácil el dirigirlos hacia donde queramos, haciendo uso de campos electromagnéticos que actúen como lentes o espejos, así como los lentes de vidrio y deflectores son usados en un microscopio de luz (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

El sistema de MEB básicamente consiste en una fuente de electrones, lentes electromagnéticos, aperturas, bobinas para hacer el barrido con el haz de electrones, fuentes de alto voltaje, controladores electrónicos, un sistema de detección para colectar y procesar la señal, un monitor para visualizar la información y un sistema de vacío. El diagrama esquemático simplificado de un MEB es mostrado en la Figura 2.6-4

(Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

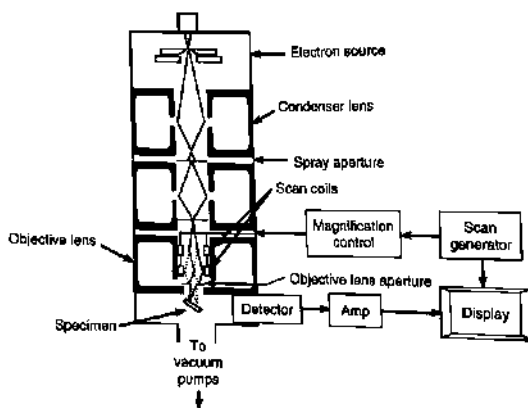


Figura 2.6-4 Diagrama esquemático simplificado de los componentes básicos de un MEB (Stokes, 2008).

Existen dos buenas razones para que el sistema trabaje a vacío: primero, que la fuente de electrones se contamina con mucha facilidad; segundo, la dispersión de los electrones con lo que sea que se encuentre en su camino. Tradicionalmente, sumada a la región cercana a la fuente de electrones, el resto de la columna es preservada en un alto vacío similar a la cámara donde se ubica la fuente de electrones, esto para mantener trayectorias sin dispersar de los electrones primarios del haz en su camino a incidir con la superficie de la muestra (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.1 Fuentes de electrones

Típicamente el haz de electrones se produce de dos formas, un alto voltaje es aplicado a un filamento, el cual puede ser un emisor termiónico o bien, una fuente de emisión de campo. Los electrones emitidos son controlados por un electrodo que los enfoca a un cruce de diámetro d_0 y un semiángulo de convergencia α_0 como se muestra en la figura 2.6-5.

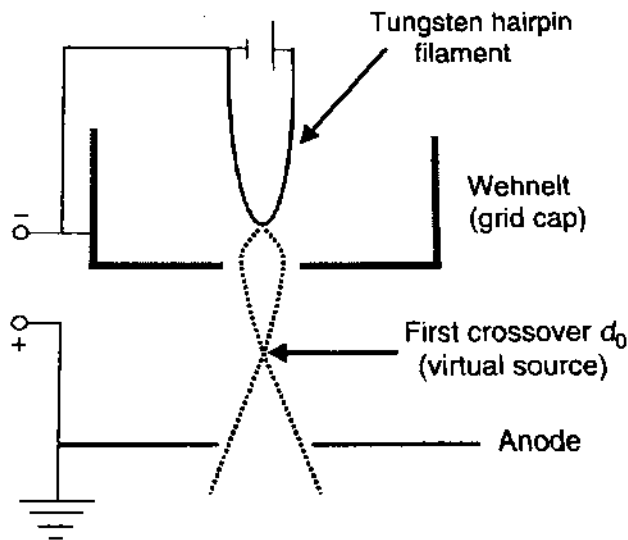


Figura 2.6-5 Diagrama esquemático simplificado de una fuente de emisión termiónica de filamento de tungsteno (Stokes, 2008).

El brillo de la fuente β es un parámetro muy importante, y está en función de la densidad de corriente por unidad de ángulo sólido, como se muestra en la ecuación 2.6-6.

$$\beta = \frac{j_b}{\pi\alpha^2} = \frac{4i_b}{\pi d_0\alpha^2} \quad \text{Ec. (2.6-6)}$$

Donde j_b es la densidad de corriente del haz de electrones, i_b es la corriente emitida, $\alpha = \alpha_0$ es la convergencia del semiángulo y d_0 el diámetro del cruce del haz. El brillo de la fuente incrementa linealmente con el aumento del voltaje (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.2 Fuentes termiónicas

Típicamente, los filamentos termiónicos son construidos ya sea con tungsteno o con hexaboruro de lantano. Estos filamentos son calentados de forma resistiva con el fin de que liberen electrones cuando superen el nivel mínimo de energía necesario para salir del material. La figura 2.6-5 es un diagrama simplificado para mostrar el principio de la formación de un haz de electrones usando un filamento de tungsteno. Esto es esencialmente una imagen del área de emisión del filamento y es conocida como la fuente

virtual de electrones (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.3 Fuentes de emisión de campo

Un filamento de hexaboruro de lantano emite un haz más coherente y su brillo es mucho mayor que el del filamento de tungsteno. Los electrones son emitidos de un área menor del filamento de hexaboruro de lantano, dando un tamaño de fuente de alrededor de una micra, en contra de el área del filamento de tungsteno que es de alrededor de cincuenta micras; esto da como resultado una gran mejora en la calidad de la imagen obtenida con una fuente de hexaboruro de lantano. Adicionalmente, el tiempo de vida de un filamento de hexaboruro de lantano es considerablemente mayor que el del filamento de tungsteno, a pesar de esto, para la fuente de hexaboruro es requerido un vacío mayor 10^{-7} torr comparado con el vacío requerido para la fuente de tungsteno 10^{-5} torr. Las fuentes de emisión de campo son fuentes de electrones mucho más brillantes y más estables que las fuentes termiónicas; exhiben un esparcimiento energético más cerrado, haciendo una fracción más grande de los electrones emitidos por la fuente útiles para la microscopía (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

Para una fuente de emisión de campo es empleada una delgada y puntiaguda punta monocristalina de tungsteno. Campos de extracción muy grandes son aplicados utilizando un potencial negativo muy alto en la punta de tungsteno (Figura 2.6-6), encaminando a los electrones por un túnel y adquirir la energía suficiente para vencer la barrera energética de la función trabajo del tungsteno. Los dos ánodos enfocan el haz primario a un cruce, y el segundo además acelera los electrones que componen el haz hasta el nivel de energía deseado. Debido a que el proceso de extracción de electrones es independiente al voltaje final del haz, las fuentes de emisión de campo son ideales para generar imágenes con voltajes muy pequeños en MEB. Es por esto que estas fuentes son llamadas fuentes frías, debido a que no es requerido que el filamento se caliente. Cabe mencionar que este tipo de filamentos tienen mayor susceptibilidad a contaminarse, es por esto que es necesario utilizar un vacío mayor (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

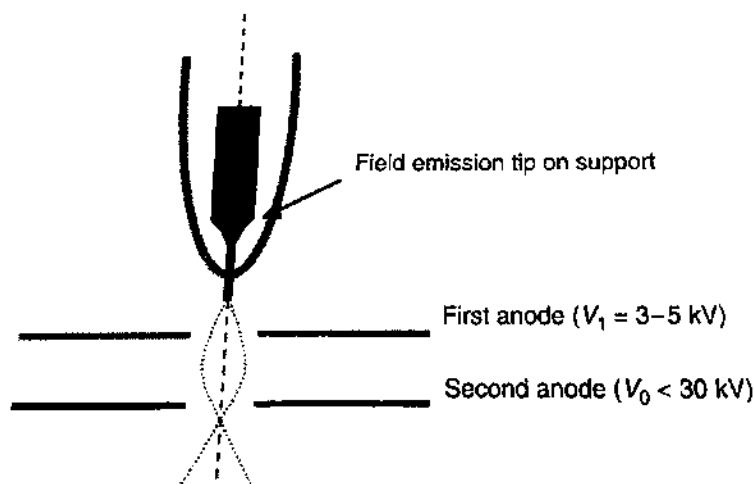


Figura 2.6-6 Diagrama esquemático de una fuente de emisión de campo. El primera ánodo controla el potencial aplicado a la punta, mientras que el segundo ánodo provee el voltaje de aceleración de los electrones (Stokes, 2008).

2.7.4 Señales y Detección

Los electrones primarios se colisionan elástica e inelásticamente con la muestra hasta que pierde toda su energía y se integra a la muestra, llamado este efecto termalización, o bien alcanza la frontera de la muestra y es emitido como un electrón retrodispersado, o como un electrón transmitido si la muestra es lo suficientemente delgada. Como es mostrado en la figura 2.6-3, otras señales son generadas por la incidencia del haz de electrones primarios, incluyendo los electrones secundarios, electrones Auger, rayos-X característicos y fotones. Cada señal origina de un volumen de muestra específico, señales de muestra que contienen información a cerca de su composición química, topografía superficial, distribuciones de fase y cristalinidad. En la figura 2.6-7 se muestra un diagrama simplificado que describe el camino los electrones primarios y la emisión de los electrones retrodispersados junto con los electrones secundarios (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

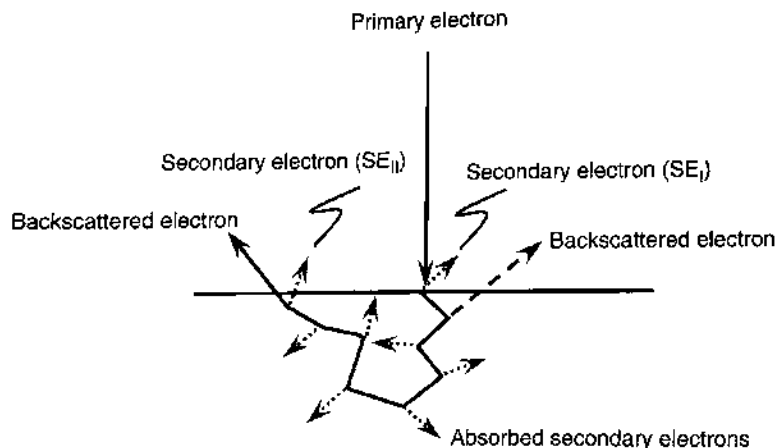


Figura 2.6-7 Diagrama esquemático simplificado que muestra el camino de los electrones primarios y la emisión de los electrones retrodispersados junto con los electrones secundarios (Stokes, 2008).

Adicionalmente en la figura 2.6-8 se muestra el típico alcance “R” y las distribuciones espaciales dentro de una región de muestra o también llamado “volumen de interacción”, caracterizando las distintas señales que pueden ser producidas por la incidencia de un haz de electrones. Los rangos y las profundidades de escape de las distintas señales varía dependiendo del tipo y la energía de interacción. En particular, señales como electrones secundarios y electrones Auger provienen de una muy pequeña porción del total del volumen de interacción (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

El tamaño y la forma del volumen de interacción varía como función de la energía del haz de electrones primarios como también de la naturaleza de la muestra. Vale la pena explorar más a detalle las distintas formas en las que un electrón primario puede interactuar con la materia, esto para entender la naturaleza de los distintos tipos de electrones y fotones producidos, además de la información que proporciona (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

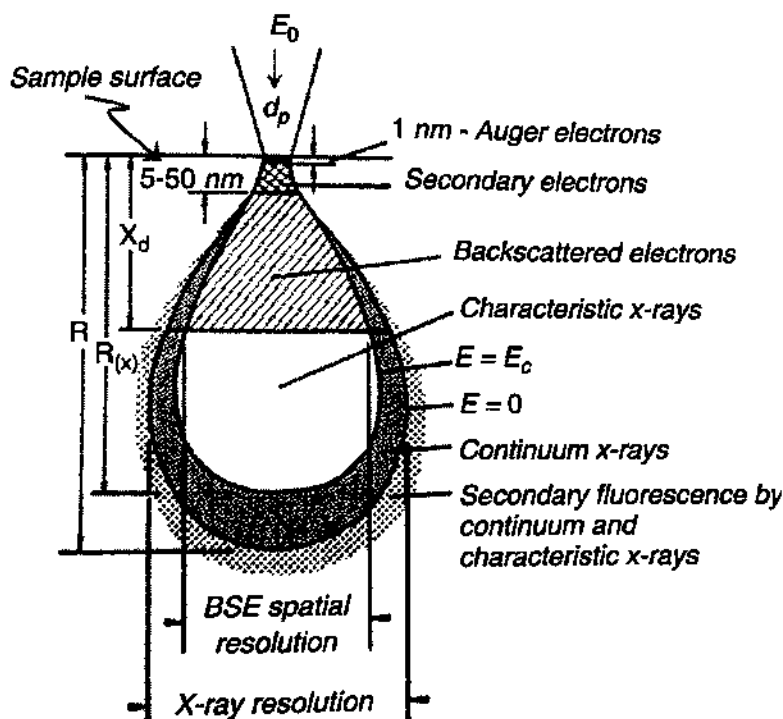


Figura 2.6-8 Diagrama esquemático que muestra el volumen de interacción del haz de electrones primarios (Goldstein, et al., 2003).

2.7.5 Interacciones elásticas de los electrones primarios con el volumen de interacción

Las interacciones elásticas afectan las trayectorias de los electrones primarios del haz cuando penetran la muestra sin alterar su energía cinética. Una colisión elástica ocurre cuando un electrón primario está dentro del rango del campo electrostático del núcleo atómico. El electrón es dispersado debido a la atracción Coulombica del núcleo, parcialmente apantallado por la nube electrónica, causando que el electrón se desvíe de su trayectoria por un ángulo ϕ_e , y puede tomar valores de 0 a π (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

La probabilidad que un electrón primario interactúe con un átomo se conoce como sección transversal (σ), la cual varía dependiendo de la energía del electrón. La sección transversal elástica σ_e , es inversamente proporcional al cuadrado de la energía del electrón primario y es directamente proporcional al cuadrado del número atómico; por

lo tanto la probabilidad de que ocurra una dispersión elástica es más grande a bajas energías de electrones primarios atravesando materiales de número atómico grande. Esto es mostrado en la ecuación (2.6-7) para la sección transversal por dispersión elástica o expresión de Rutherford (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008):

$$\sigma_e(> \phi_0) = 1.62 \times 10^{-20} \left(\frac{Z^2}{E^2} \right) \cot^2 \left(\frac{\phi_0}{2} \right) \quad \text{Ec. (2.6-7)}$$

Dónde ϕ_0 es un ángulo de dispersión dado en radianes, $\sigma_e(> \phi_0)$ es la probabilidad de dispersión elástica para ángulos mayores a ϕ_0 , E es la energía del electrón primario y Z el número atómico.

Las unidades de la ecuación (2.6-7) pueden ser número de eventos ($> \phi_0$)/electrón(átomo/cm²), o más simple en centímetros cuadrados que se refieren al área de la sección transversal. La dependencia con el número atómico incrementa con el hecho de que a mayor número atómico, mayor será el número de protones en el núcleo y por tanto, es más fuerte la atracción Coulombica (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

Además, usando la ecuación (2.6-7) se puede predecir la distancia que un electrón primario va a viajar después de colisionarse elásticamente: su camino libre elástico medio λ_e :

$$\lambda_e = \frac{A}{N_A \rho \sigma_e} \quad \text{Ec. (2.6-8)}$$

Donde A es el peso atómico, N_A el número de Avogadro y ρ la densidad de la especie (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.6 Interacciones inelásticas de los electrones primarios con el volumen de interacción

Las interacciones inelásticas resultan de la transferencia de energía de los electrones primarios a los átomos de la muestra. En el contexto de la microscopía electrónica, esta transferencia de energía es limitada a electrones atómicos, en vez del núcleo, debido a que este es muy difícil de excitar. Los electrones atómicos, siendo

cuantizados, absorben la energía extra brincando al siguiente orbital (excitación), o bien saliendo de la estructura del átomo (ionización). La dispersión inelástica disminuye la energía cinética de los electrones primarios del haz pero la desviación de su camino es muy pequeña (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

La dispersión inelástica da como resultado la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos-X característicos, rayos-X continuos, radiación ultravioleta, visible e infrarroja de longitud de onda larga, vibración de la red cristalina (fonones), oscilaciones electrónicas colectivas (plasmones), etc. En vez de utilizar la dispersión individual de la sección transversal para estos procesos, es conveniente agrupar estos fenómenos dentro de una razón promedio de pérdida de energía dE/ds conocida como fuerza de detención, donde s es la distancia que el electrón viajó dentro de la muestra. Una expresión obtenida por Bethe en 1930, aproxima dE/ds en términos de keV/cm para energías del haz de electrones primarios por arriba de aproximadamente 5 keV:

$$\frac{dE}{ds} = -7.85 \times 10^4 \frac{z\rho}{Ae_m} \ln \frac{1.116E_m}{J} \quad \text{Ec. (2.6-9)}$$

Donde ρ es la densidad de la muestra dada en g/cm³, E_m es la energía promedio a lo largo del recorrido del electrón en keV, J es el potencial de ionización promedio en eV y A el peso molecular (Bethe, 1930). Algunas correcciones se han agregado a la presente ecuación para tomar en cuenta el efecto de decremento en la contribuciones por dispersión inelástica para energías de haz de electrones primarios por debajo de 5 keV.

2.7.7 Electrones secundarios

La excitación de electrones secundarios es resultado de la promoción de electrones de valencia débilmente enlazados a la banda de conducción, en el caso de semiconductores y aislantes; o directamente de la banda de conducción en metales. Estos electrones excitados subsecuentemente se propagan a través de la muestra, experimentando choques inelásticos y pérdida de energía (Goldstein, et al., 2003; Stokes,

2008).

El coeficiente de electrones secundarios δ es definido como la razón del número de electrones secundarios emitidos n_{SE} por número de electrones primarios n_{PE} que bombardean la muestra, o bien, también puede ser definido en función de las corrientes generadas por los electrones primarios y secundarios (Stokes, 2008):

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_{PE}} = \frac{i_{SE}}{i_{PE}} \quad \text{Ec. (2.6-10)}$$

Significativamente, debido a sus bajas energías, los electrones excitados viajan distancias cortas, unos cuantos nanómetros, y por lo tanto los electrones secundarios que emergen a la superficie de la muestra son originados muy cerca de la superficie. Es así como la señal de estos electrones nos proporciona información a cerca de la superficie de la muestra y es la señal que es principalmente usada para obtener información topográfica en MEB (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.8 Electrones retrodispersados

Los electrones retrodispersados son electrones primarios del haz que han sido desviados por colisiones con átomos hasta el punto que su camino los lleva de regreso a la superficie de la muestra. Dependiendo del historial de las colisiones que tuvo cada electrón, el rango de energías que puede tener un electrón retrodispersado puede ir desde la energía E_0 del haz de electrones primarios, hasta el nivel de energía de los electrones secundarios (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008). Sin embargo, existen dos distintas regiones en la distribución de energía de los electrones retrodispersados. La primera región es atribuida a los electrones que han retenido cincuenta por ciento o menos de su energía original. Materiales con número atómico mediano o alto tendrán una gran cantidad de electrones retrodispersados. En la segunda región que es una cola larga de distribuciones de energía, representa a los electrones primarios que han viajado progresivamente a mayor profundidad de la muestra, perdiendo energía antes de ser dispersados afuera de la muestra. El límite inferior de energía asociado a los electrones retrodispersados es tomado arbitrariamente como 50 eV (Goldstein, et al., 2003). Las

regiones descritas con anterioridad son presentadas en la figura 2.6-9:

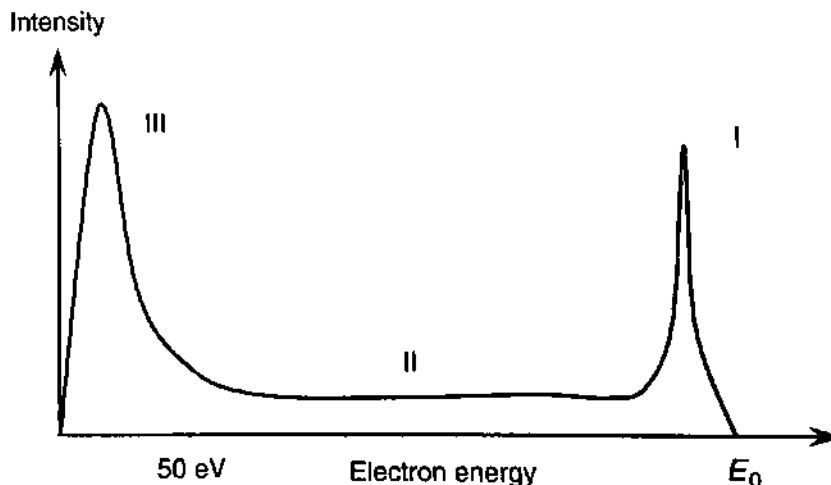


Figura 2.6-9 Gráfico esquemático idealizado para ilustrar las distribuciones de las señales electrónicas, y sus energías aproximadas para un haz de electrones primarios dado. Las regiones I y II se refieren a las contribuciones por electrones retrodispersados, mientras que la región III corresponde a la señal de los electrones secundarios (Stokes, 2008).

El coeficiente de electrones retrodispersados es la razón del número de electrones retrodispersados emitidos n_{BSE} sobre el número de electrones primarios que bombardean la muestra n_{PE} , o bien sus equivalentes en función de las corrientes generadas (Stokes, 2008):

$$\eta = \frac{n_{BSE}}{n_{PE}} = \frac{i_{BSE}}{i_{PE}} \quad \text{Ec. (2.6-11)}$$

El coeficiente de electrones retrodispersados incrementa suave y monótonamente en función del número atómico para un ángulo de incidencia dado. Esta dependencia con el número atómico provee un importante mecanismo de contraste en MEB, permitiendo que distintos materiales sean identificados en una misma muestra (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

2.7.9 Rayos-X generados

Esta importante radiación es emitida como resultado de la relajación de un estado excitado de un átomo. El estado excitado inicial es causado por la ionización de un

electrón interno (cercano al núcleo) fuertemente enlazado por un electrón primario del haz. Este fenómeno es mostrado de forma esquemática en la figura 2.6-10:

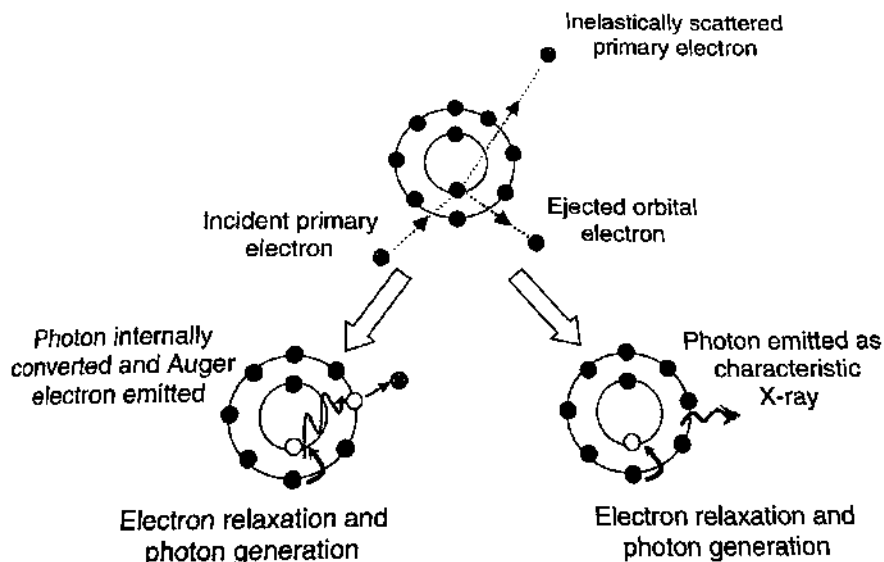


Figura 2.6-10 Ilustración esquemática del fenómeno de ionización de un electrón interno y la emisión de un fotón de rayos-X, o bien, un electrón Auger (Stokes, 2008).

Las señales de rayos-X son muy útiles para deducir la composición química de las muestras, a esta caracterización química en MEB se le llama microanálisis. La forma más común de microanálisis con rayos-X es llamada espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X; una forma alternativa de hacer microanálisis es llamada espectroscopía de longitud de onda dispersiva de rayos-X (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008).

Es explotando la naturaleza de las interacciones del electrón primario del haz con la muestra, como es expuesto en la figura 2.6-10, como se implementa la técnica diseñada para detectar distintas especies que tienen información atómica específica, y por lo tanto, información de la química del sistema. La espectroscopía de rayos-X también produce una señal de fondo causada por rayos-X continuos (Stokes, 2008).

Los rayos-X pueden ser generados como el resultado de la desaceleración de los electrones primarios del haz cuando se encuentran bajo la influencia del campo Coulombico del núcleo. Debido a que los fotones de rayos-X producidos pueden tener

una energía arbitraria, pero nunca exceder la energía del electrón primario, este hecho tiende a contribuir al espectro de fondo de rayos-X continuos (Goldstein, et al., 2003; Stokes, 2008). Esto lo podemos ver en la figura 2.6-11.

Un tipo de rayos-X emitidos mucho más útiles, son los generados por la relajación de un estado atómico excitado, surgiendo de un hueco en uno de los niveles de energía internos del átomo. La transición de un electrón que pasa de un nivel interno a un nivel externo de energía genera una emisión de un fotón de rayos-X con una energía o longitud de onda que es característica dependiendo de la diferencia que existe entre los niveles de energía de cada átomo. Estas diferencias de energía son muy específicas para cada átomo, y estas transiciones son gobernadas por un conjunto de reglas de selección muy bien documentadas. La figura 2.6-11 muestra un ejemplo típico de un espectrograma de rayos-X, mostrando picos de rayos-X característicos y rayos-X continuos (Stokes, 2008).

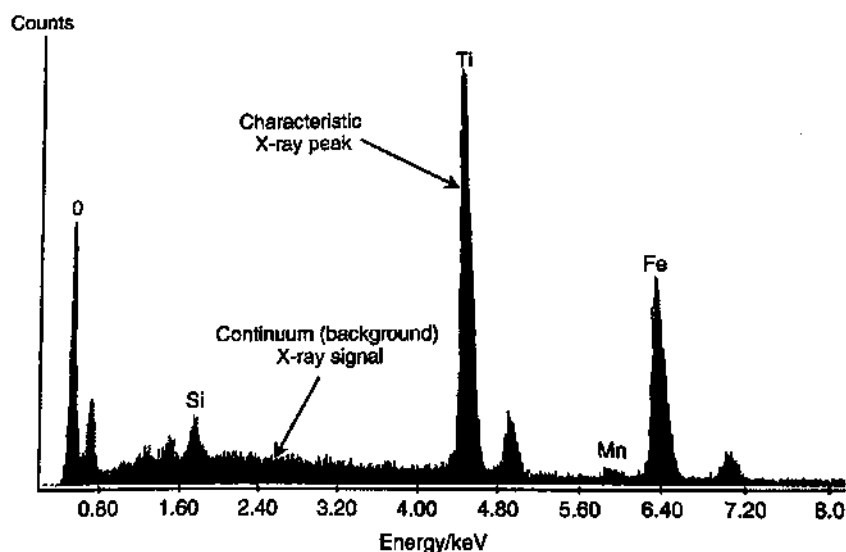


Figura 2.6-11 Espectrograma obtenido por la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (Stokes, 2008).

Los picos mostrados en la figura 2.6-11, contienen información específica sobre la composición química de los átomos contenidos en la muestra, como resultado de colisiones inelásticas entre electrones primarios y los átomos. Esta información ayuda a determinar porcentajes de contenido atómico dependiendo del área bajo la curva generada por el pico característico de rayos-X.

Capítulo 3

Material y Método

3 MATERIAL Y MÉTODO

El objetivo del presente capítulo es indicar los materiales e instrumentos que fueron utilizados durante el proceso de obtención de las distintas fases coloridas mientras se lleva a cabo la lixiviación electroquímica de la calcopirita; adicionalmente describir el método que fue utilizado para su obtención y las distintas técnicas de caracterización que fueron utilizadas para la identificación de las fases.

3.1 Material

A continuación se mencionan los materiales, reactivos e instrumentos utilizados durante la fase de experimentación del presente trabajo de tesis.

- Muestras de calcopirita natural extraídas del distrito minero de La Junta, Chihuahua, México
- Agua destilada
- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), grado reactivo
- Microfibras de grafito, diámetro aproximado de 30 μm
- Alambre de cobre, diámetro aproximado de 0.5 mm
- Jeringa de 10 ml
- Lija de agua de 10, 1000 y 2000
- Tubo capilar de vidrio, diámetro aproximado de 1 mm
- Pintura conductora de plata
- Electrodo estándar de Calomel (SCE)
- Alambre de platino
- Discos para muestras de AFM de acero inoxidable 316L
- Grafito pirolítico altamente ordenado (GPAO)
- Recipiente plástico
- Cinta adhesiva de carbono
- Adhesivo líquido de secado rápido
- Resina epóxica (60% polímero, 40% amina)

- Tamizador automático, Marca Retsch®, Modelo AS200®, filtros de 250 μm a 32 μm
- Balanza Analítica, Marca Ohaus®, Modelo Explorer Pro®, Resolución 0.1 mg, Carga máxima 210 g
- Microscopio estereoscópico, Marca AmScope®, Modelo Series Haloid®
- Micromanipulador, Marca Sutter Instrument Company®, Modelo MP-285®, Resolución x, y, z de 0.01 μm
- Potenciostato, Marca Princeton Applied Research®, Modelo VersaStat 4®, Rango de voltaje aplicado ± 10 V, Rango de corriente directa máximo de 2 A a 20 nA, Resolución máxima de corriente de 120 fA, Adquisición máxima de datos cada 2 μs (500k datos/s)
- Alargador de tubos capilares de vidrio, Marca Sutter Instrument Company®, Modelo P-30®
- Microscopio Raman, Marca Thermo Scientific®, Modelo DXR®, Resolución espacial 540 nm, Profundidad Confocal 1.7 μm , Longitudes de onda de operación de 532 nm, 633 nm y 780 nm, Rango espectral de 3 500 a 50 cm^{-1} , Potencia de láser variable de 0.1 mW a 10 mW; propiedad del Laboratorio de Química de Superficies, Instituto de Investigaciones en Materiales, UASLP
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, Marca JEOL®, Modelo JSM-7800®, Máxima resolución del haz de electrones 0.8 nm a 15 kV, Rango de voltaje de aceleración de 10 V a 30 kV, Rango de magnificación de 25X a 1 000 000X; propiedad del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, UMSNH

3.2 Método

El método experimental del presente trabajo se dividió en varias fases las cuales son descritas en secuencia de su realización a continuación.

3.2.1 Fabricación del microelectrodo de carbono

Para llevar a cabo un experimento de microelectroquímica hace falta el uso de microelectrodos de trabajo, como lo es el caso del microelectrodo de carbono, este

microelectrodo es usado para aplicar la corriente o el potencial eléctrico deseado sobre la muestra.

Para éste experimento se utilizó un microelectrodo de carbono, fabricado con microfibra de carbono de diámetro de 30 μm , alambre de cobre de diámetro de 1 mm, tubo de vidrio de diámetro de 2 mm y pintura conductora de plata.

Para fabricar un microelectrodo de carbón se cortó un tramo de aproximadamente 30 cm de largo de alambre de cobre, las puntas del tramo de alambre fueron lijadas con la lija de 10 para remover su acabado aislante y dejar expuesto el cobre metálico; después de esto se cortó un tramo de aproximadamente 1 cm de microfibra de carbono para después ser adherido a la superficie lijada del alambre de cobre con la pintura conductora de plata, dejando secar por una hora, esto se muestra en la figura 3.1.

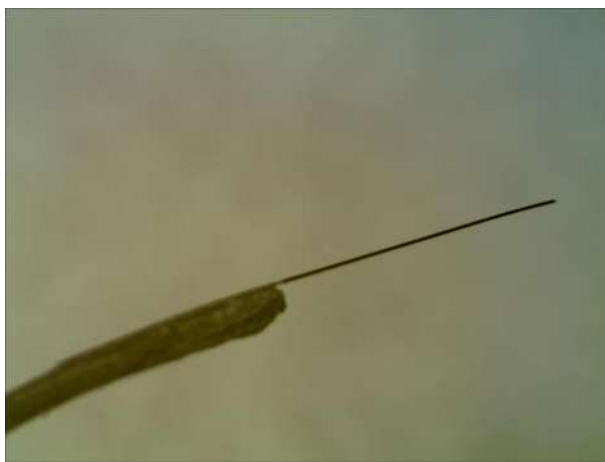


Figura 3.1 – Microfibra de carbono adherida sobre el alambre de cobre con pintura conductora de plata.

Mientras la pintura de plata se secaba, un tubo de vidrio fue estirado con el alargador de capilares de vidrio para darle forma al tubo de pipeta, esto se muestra en la figura 3.2.

Ya seca la pintura, con bastante cuidado, la fibra de carbono adherida al alambre de cobre fue introducida por el extremo no estirado del capilar de vidrio hasta que la fibra

de carbono alcanzara el extremo del capilar estirado con el diámetro menor para que la fibra quedara ajustada a las paredes del capilar, esto se muestra en la figura 3.3, después, por el extremo no estirado del capilar se colocó una gota de adhesivo de secado rápido para fijar el alambre de cobre al capilar de vidrio.



Figura 3.2 – Capilar estirado dentro de la estiradora de vidrio.

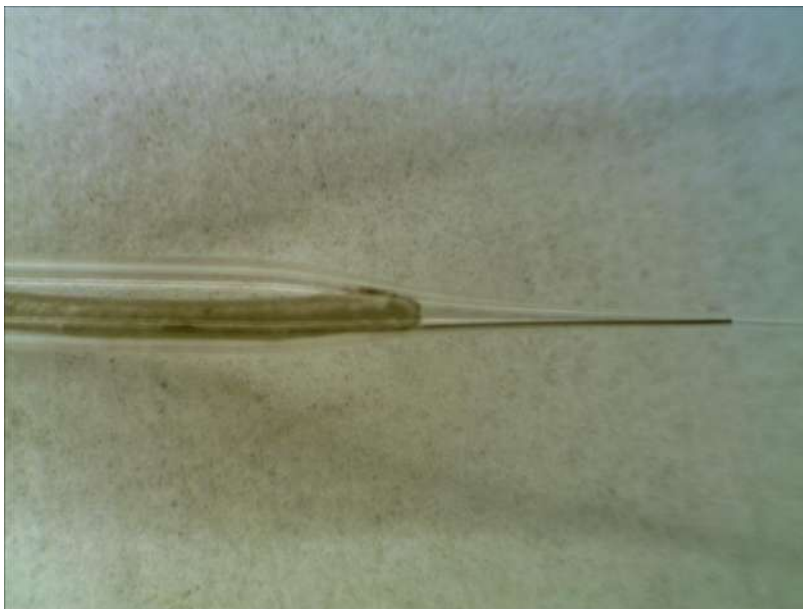


Figura 3.3 – Fibra de carbono y alambre de cobre, colocados dentro del capilar de vidrio estirado.

Bajo la mira del microscopio estereoscópico, fue cortado el extremo estirado del capilar de vidrio con el cuidado de solo dejar expuesta la punta de la fibra de carbono, esto se muestra en la figura 3.4.



Figura 3.4 – Microelectrodo de carbono terminado.

3.2.2 Exposición de las micropartículas de calcopirita al potencial eléctrico transpasivo

Las muestras de calcopirita eran de proveniencia geológica, extraídas del distrito minero de la Junta, Chihuahua, México. Debido a la naturaleza de la muestra, éstas eran originalmente rocas amorfas de ancho no mayor a los 10 cm, adicionalmente su superficie tenía impurezas debido al ambiente que las rodeaba. La forma original de las muestras de calcopirita es mostrada en la figura 3.5.

Para llevar a cabo el experimento se necesitaba retirar las impurezas superficiales de la muestra y reducir su tamaño; para retirar las impurezas se lijó la superficie de las rocas de calcopirita con lija de 10 y luego 1000 hasta dejar expuesta la superficie dorada, color característico de la calcopirita. Después de esto, las rocas fueron reducidas a tamaños menores utilizando un martillo, para después reducir aún más su tamaño dentro de un mortero usando un pistilo cerámico, las micropartículas de calcopirita contenidas

en el mortero son mostradas en la figura 3.6.



Figura 3.5 – Muestra inicial de origen geológico de calcopirita.



Figura 3.6 – Micropartículas de calcopirita en el mortero.

Después las partículas reducidas de calcopirita fueron sometidas al proceso de tamizado, siendo separadas por el tamizador automático en función del diámetro de partícula, esto se logró colocando dentro del tamizador filtros con distintos tamaños de

partícula. Para la realización del experimento se seleccionaron micropartículas de entre $50\text{ }\mu\text{m}$ a $200\text{ }\mu\text{m}$.

El sustrato donde se depositaron las micropartículas de calcopirita se fabricó usando un disco de muestra de AFM de acero inoxidable 316L, sobre el cual se pegó un cuadro de cinta adhesiva de carbono, para así después pegar sobre su superficie el GPAO, esto se muestra en la figura 3.7.

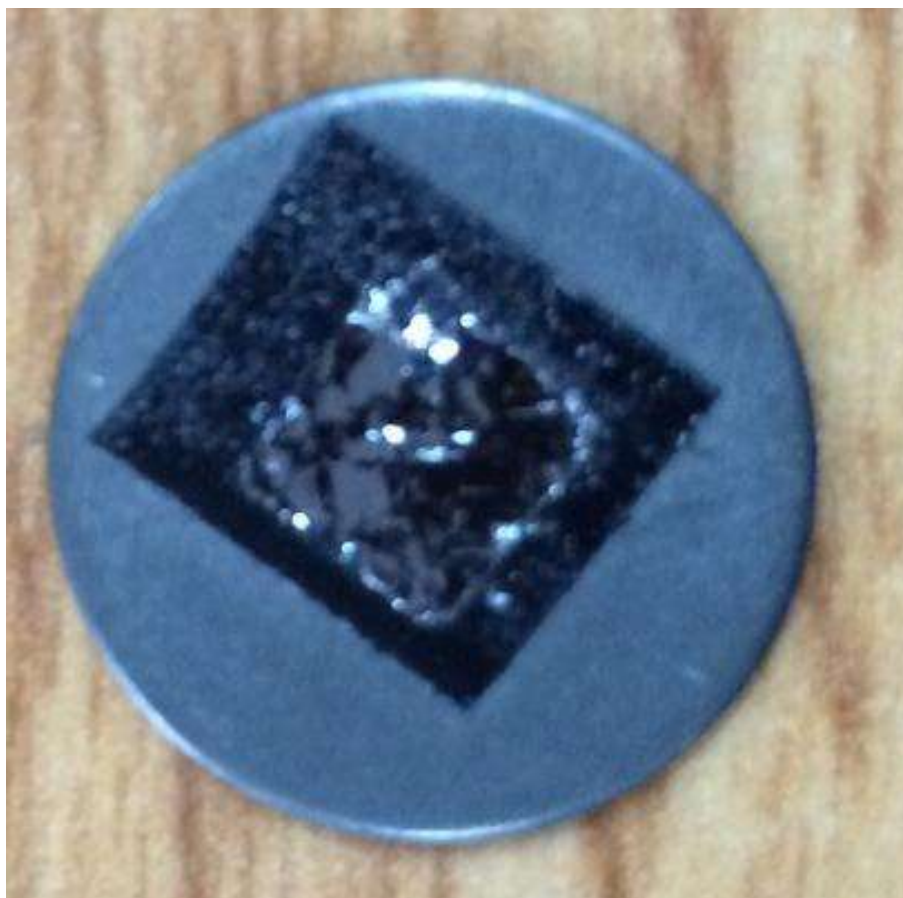


Figura 3.7 – Sustrato de acero inoxidable con GPAO.

Este sustrato fue introducido dentro de un recipiente plástico para después colocarle sobre la superficie de GPAO, micropartículas de calcopirita. En seguida, una dilución a $\text{pH} \sim 1$, de agua con ácido sulfúrico, fue lentamente colocada dentro del recipiente que contenía las micropartículas con sustrato utilizando una jeringa de 10 ml y

derramando el líquido por las paredes del recipiente y no directamente sobre el sustrato; esto se realizó hasta cubrir con el líquido la totalidad del sustrato y las micropartículas. Éste sistema fue colocado bajo la mira del microscopio estereoscópico, para después introducir dentro del sistema un electrodo de referencia (SCE), un contraelectrodo (alambre de platino) y un electrodo de trabajo, cuyo arreglo es el contacto del microelectrodo de carbono con una micropartícula de calcopirita. El microelectrodo de carbono fue colocado en un brazo mecánico controlado por un micromanipulador, esto para manipular éste electrodo con el objetivo de hacer contacto con la punta de fibra de carbono con la superficie de una micropartícula de calcopirita . Todo lo descrito con anterioridad mostrado de forma esquemática y real en las figuras 3.8 y 3.9.

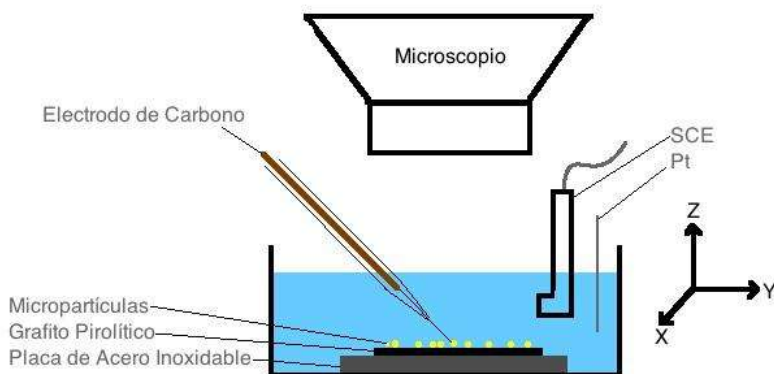


Figura 3.8 – Esquema del experimento.

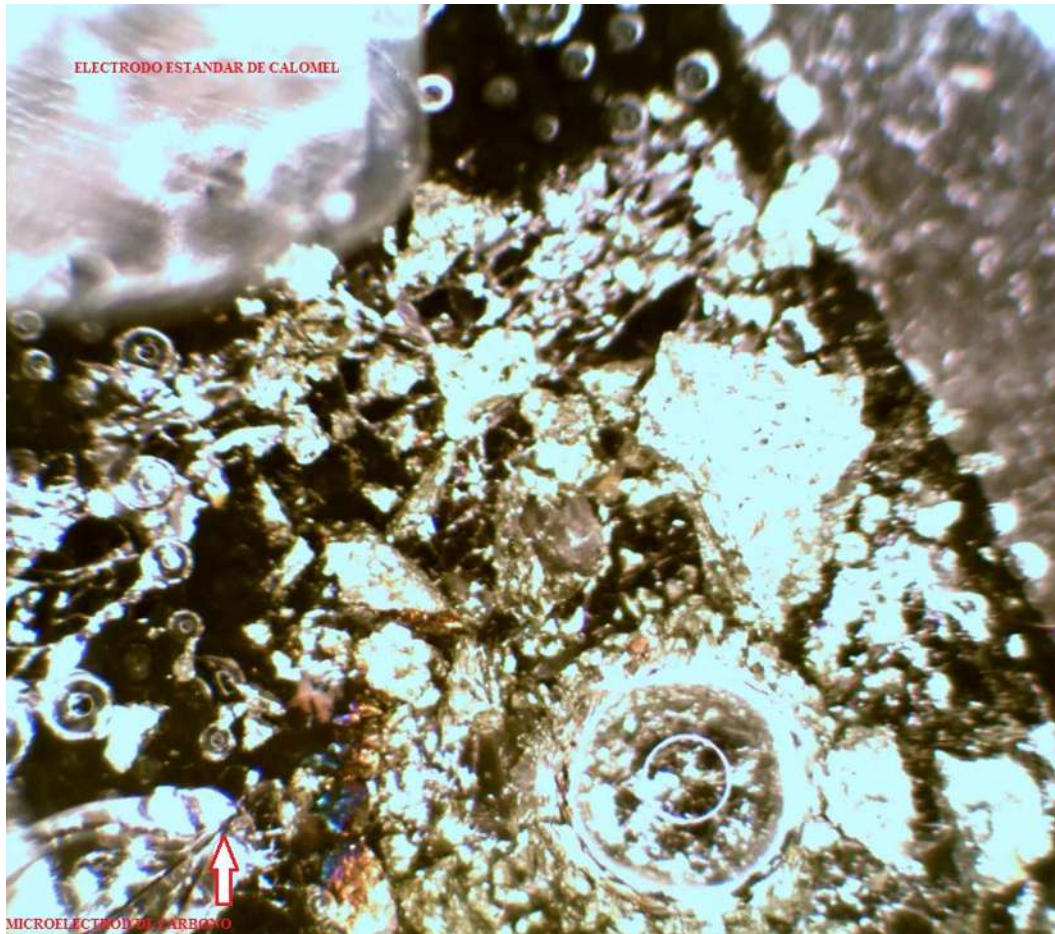


Figura 3.9 – Imagen del experimento real.

Siendo montado el sistema electroquímico completo, los tres electrodos de trabajo fueron conectados al potenciostato VersaStat 4®, y después encender el mismo. Se utilizó el software de control del potenciostato Versa Studio®, seleccionando la opción de experimento de potencial estático y después se introdujeron los parámetros instrumentales siguientes:

Tabla 3.1 – Parámetros instrumentales del Potenciostato.

Parámetro Instrumental	Valor
Potencial estático	~ 1.2 V
Tiempo del experimento	3600 s
Tiempo de muestreo	0.01 s (100 datos/s)

Para finalizar, se dio inicio a la aplicación del potencial con el software por periodos de una hora hasta completar cuatro horas máximo; pausando la aplicación del potencial al percibir un cambio de color sobre la superficie de las micropartículas de calcopirita, esto para extraer del sistema la micropartícula modificada, y pausar tantas veces como distintos cambios de color de las micropartículas inmersas en el sistema para su extracción. Las micropartículas que fueron extraídas se colocaron en un vial para su análisis posterior con distintas técnicas de caracterización.

3.2.3 Caracterización con microscopía electrónica de barrido

Una de las dos técnicas que fueron utilizadas para realizar la caracterización de las distintas fases coloridas de las micropartículas fue la microscopía electrónica de barrido. Ésta técnica consistió en hacer incidir sobre la superficie de la muestra un haz de electrones, haciendo uso de las señales generadas por la incidencia del haz sobre la muestra descritas en el capítulo anterior. Para el análisis adecuado de las micropartículas, se tuvieron que recubrir con un material conductor cuya composición fuera diferente al supuesto contenido de la muestra. Debido al contenido de cobre de las muestras, se decidió recubrirlas con carbono.

Las muestras que fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido fueron preparadas de dos formas:

- La primera forma fue montando una partícula en resina epóxica, dejando que esta se endureciera por un día. Después del endurecimiento de la resina, el sólido era devastada con lijas de 10, 1000 y 2000 hasta dejar expuesto el interior de la micropartícula para su recubrimiento y análisis posterior.
- La segunda forma fue montando la micropartícula sobre una cinta adhesiva de carbono y recubriendo la superficie de la misma para su análisis.

Las muestras preparadas fueron introducidas a la cámara del microscopio electrónico de emisión de campo JEOL JSM-7800®, para ser llevadas a condiciones de vacío, posteriormente fue analizada su topografía general con el modo de detección de

electrones secundarios, luego el modo de detección de electrones retrodispersados para la identificación de las distintas fases y por último, ya habiendo identificado las fases aplicando el modo de detección de rayos-X característicos sobre cada una de las fases identificadas cualitativamente por el método de electrones retrodispersados.

3.2.4 Caracterización con espectroscopía Raman

La segunda técnica de caracterización que fue utilizada sobre las distintas fases coloridas fue la espectroscopía Raman. La técnica consistió en hacer incidir sobre la superficie de la muestra un haz de luz monocromático con longitud de onda de 532 nm y detectar la luz dispersada de forma Raman, dando como resultado un espectrograma característico del material analizado.

A diferencia de las muestras que fueron llevadas al microscopio electrónico, las muestras sometidas a espectroscopía Raman no tuvieron que ser recubiertas, ni preparadas. Simplemente, las muestras como fueron extraídas del sistema electroquímico, fueron analizadas. Las muestras identificadas fueron colocadas de cinco en cinco sobre un porta muestras, el cual fue colocado bajo el objetivo del microscopio Raman DXR®. Cada una de las muestras fue enfocada en campo oscuro y analizada donde perceptiblemente existiera una coloración diferente al dorado natural de la calcopirita. Cabe mencionar que solamente se utilizó el láser de 532 nm para el análisis, variando su potencia de 0.1 μV a 10 μV .

Capítulo 4

Resultados y Conclusiones

4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Para concluir con el presente trabajo hace falta exponer los resultados obtenidos, y las conclusiones producto de los resultados, el capítulo número cuatro de esta tesis se enfoca al análisis de resultados para generar las conclusiones a las que se llegaron, adicionalmente a las propuestas a trabajos futuros para extender la investigación de éste nuevo fenómeno.

4.1 Resultados

Los resultados de la experimentación se dividen en dos secciones en el presente trabajo de tesis, primero los resultados obtenidos durante el experimento electroquímico al aplicar el potencial transpasivo a las micropartículas, lo cual da como resultado, una gráfica cinética de corriente (i) contra tiempo (t) con la característica principal de decaimiento logarítmico de i , cabe resaltar que i se relaciona con la concentración de reactivo. Al transcurrir t en el experimento, el color dorado característico de la calcopirita de las micropartículas cambia secuencialmente de dorado a naranja, rojo, morado, azul, verde y plateado, captando estos cambios de coloración con una cámara fotográfica montada en el microscopio estereoscópico, previo a su extracción del sistema electroquímico experimental.

La segunda sección expone los resultados obtenidos de la caracterización con MEB y espectroscopía Raman, aplicadas sobre las muestras extraídas del sistema electroquímico.

4.1.1 Resultados obtenidos durante el experimento electroquímico.

A continuación, en la figura 4.1 se muestra un gráfico cinético obtenido durante un experimento de lixiviación con el sistema experimental utilizado en ésta tesis, éste gráfico es característico de la cinética de oxidación de la calcopirita a un potencial eléctrico transpasivo.

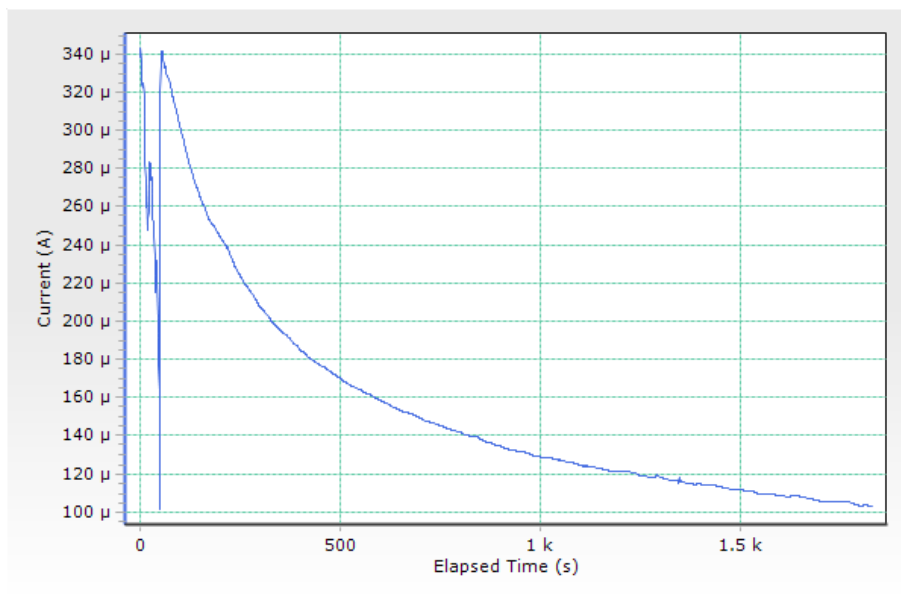
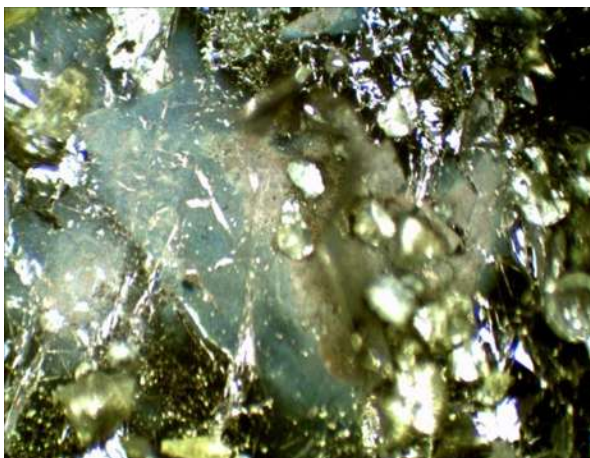


Figura 4.1 – Gráfica cinética i vs t del experimento electroquímico aplicando un potencial estático aproximado a 1.2 V.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran el sistema inicial y los cambios de color secuenciales que sufren las micropartículas al estar expuestas por cuatro horas al potencial eléctrico transpasivo.

a)



b)

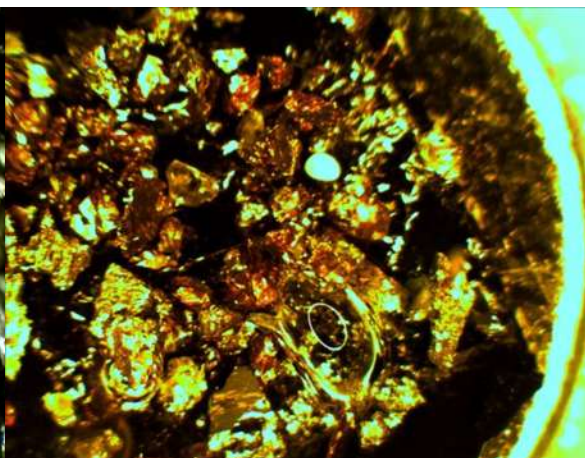


Figura 4.2 – a) Sistema experimental, en la figura se muestran las micropartículas de calcopirita depositadas sobre el sustrato de GPAO-Cinta adhesiva de carbono, disco de acero inoxidable 316L, éste sistema inmerso en una solución de ácido sulfúrico con pH ~ 1 al inicio del experimento; b) Micropartículas de calcopirita después de un tiempo de aplicación del potencial de 1 h.

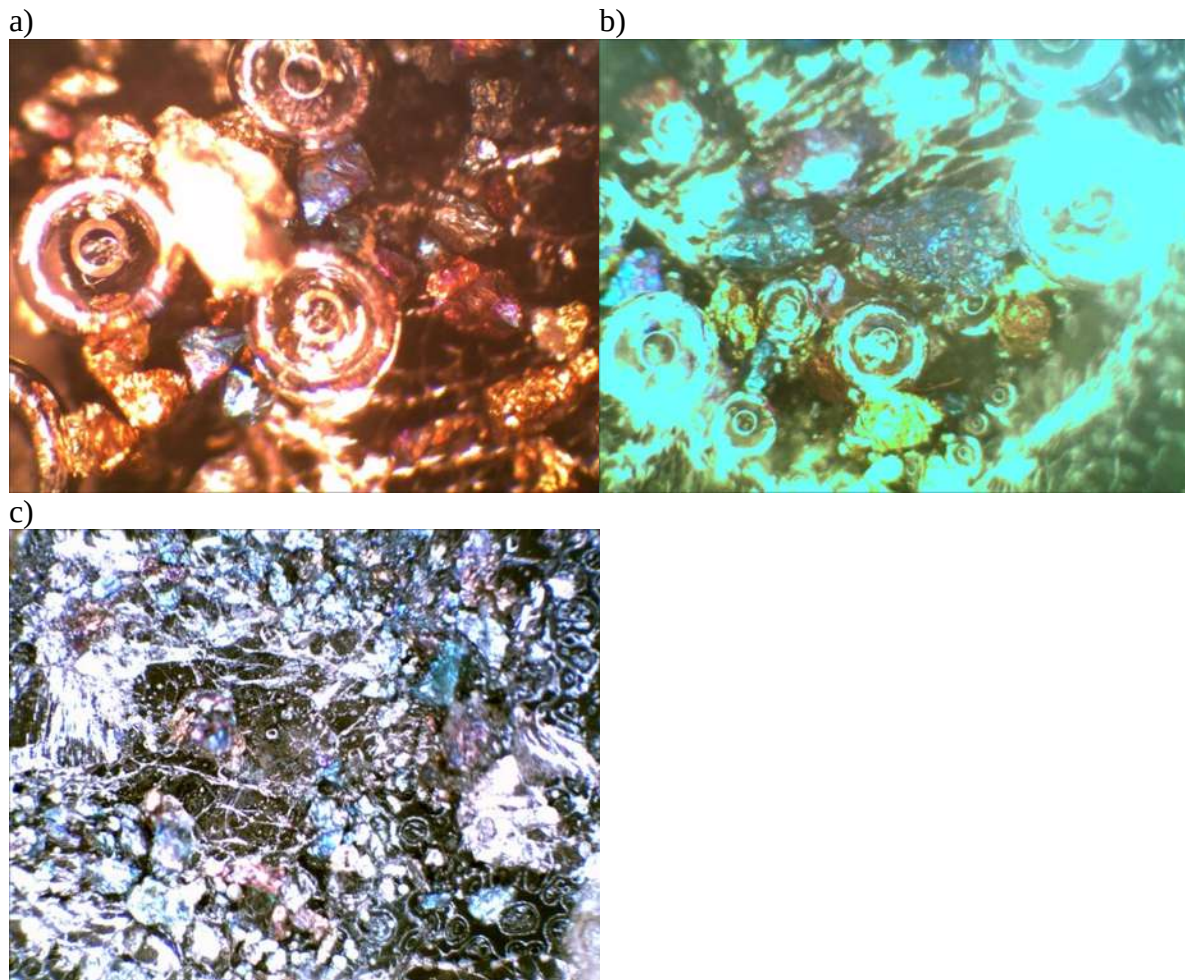


Figura 4.3 – a) Micropartículas de calcopirita después de un tiempo de aplicación del potencial de 2 h; b) Micropartículas de calcopirita después de un tiempo de aplicación del potencial de 3 h; c) Micropartículas de calcopirita después de un tiempo de aplicación del potencial de 4 h.

4.1.2 Resultados de la microscopía electrónica de barrido

En esta sección se muestran las imágenes obtenidas de diez muestras analizadas con la técnica de microscopía electrónica de barrido utilizando los modos de detección de electrones secundarios y electrones retrodispersados, adicionalmente, y la tabla de resultados de porcentajes atómicos del análisis de contenido químico con rayos-X.

De la Figura 4.4 a la 4.6, se muestran las imágenes obtenidas con el modo de detección de electrones retrodispersados.

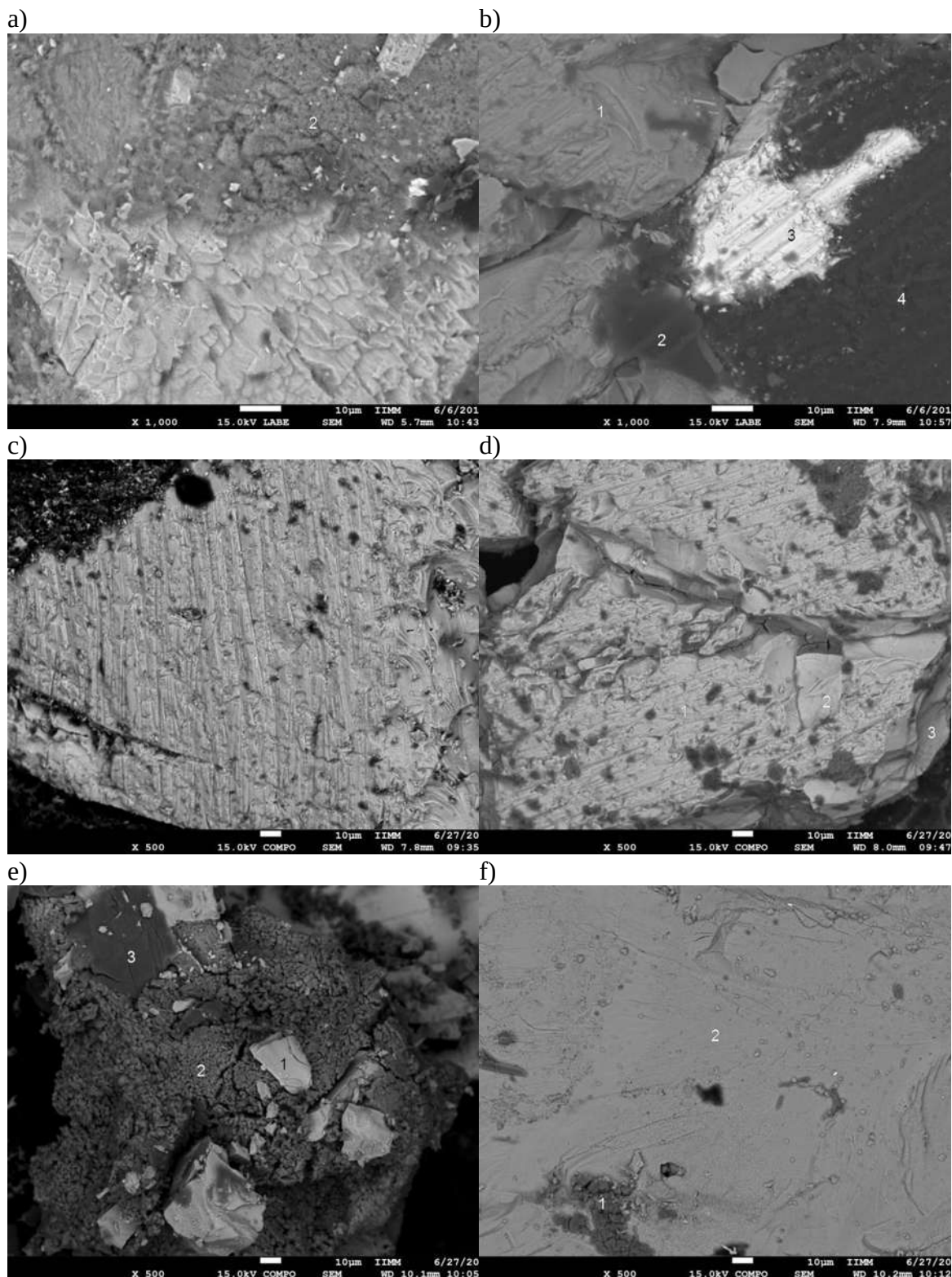


Figura 4.4 – a) partícula 1, b) partícula 2, c) partícula 3, d) partícula 4, e) partícula 5, f) partícula 6, diferencias de peso molecular sobre la superficie de las partículas montadas en resina epóxica, los números en las imágenes indican las regiones donde fue realizado el análisis químico a cada muestra.

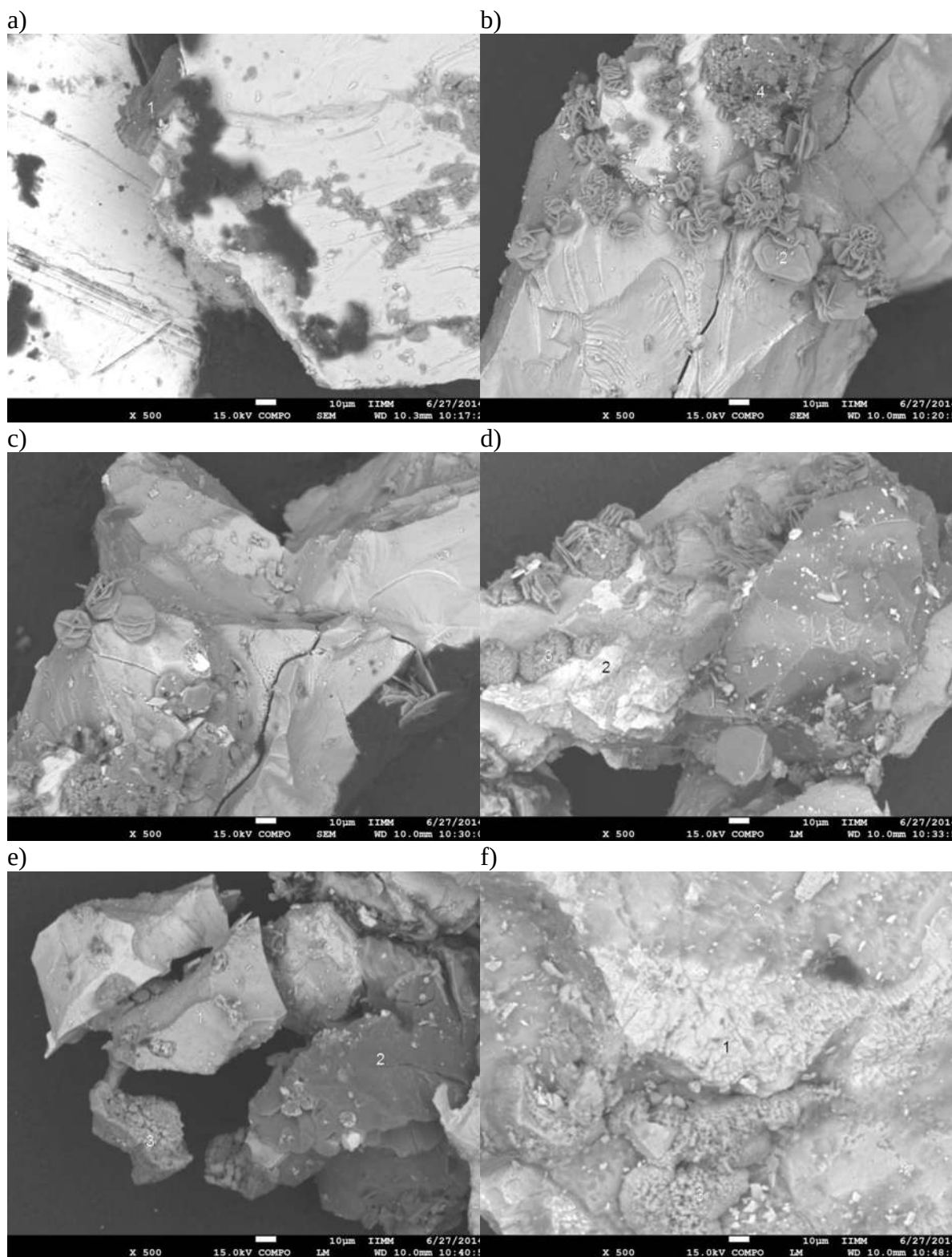


Figura 4.5 —, a) partícula 7, b) partícula 8, c) partícula 9, d) partícula 10, e) partícula 11, f) partícula 12, diferencias de peso molecular sobre la superficie de las partículas montadas en resina epóxica, los números en las imágenes indican las regiones donde fue realizado el análisis químico a cada muestra.

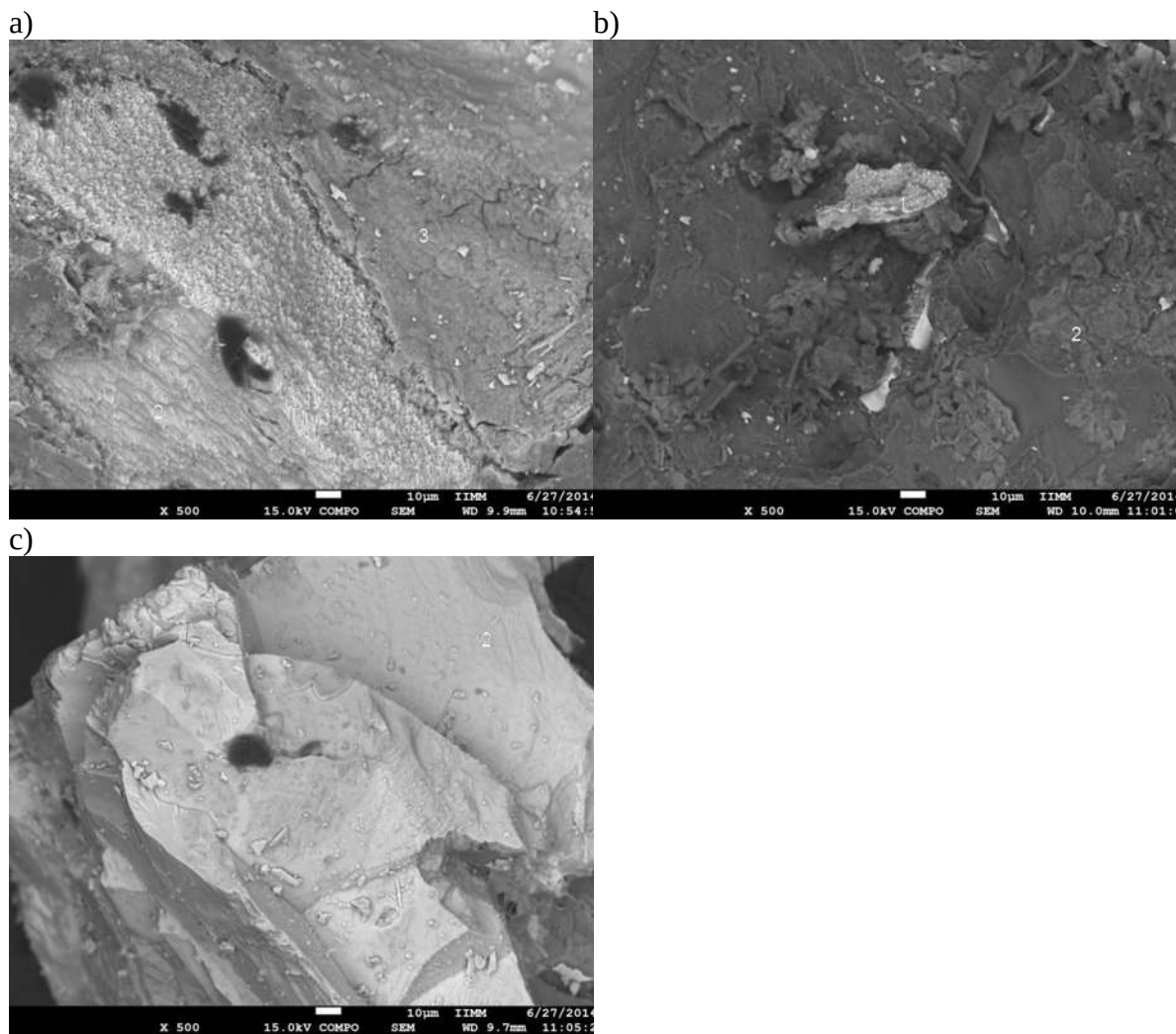


Figura 4.6 – a) partícula 13, b) partícula 14, c) partícula 15, diferencias de peso molecular sobre la superficie de las partículas montadas en resina epóxica, los números en las imágenes indican las regiones donde fue realizado el análisis químico a cada muestra.

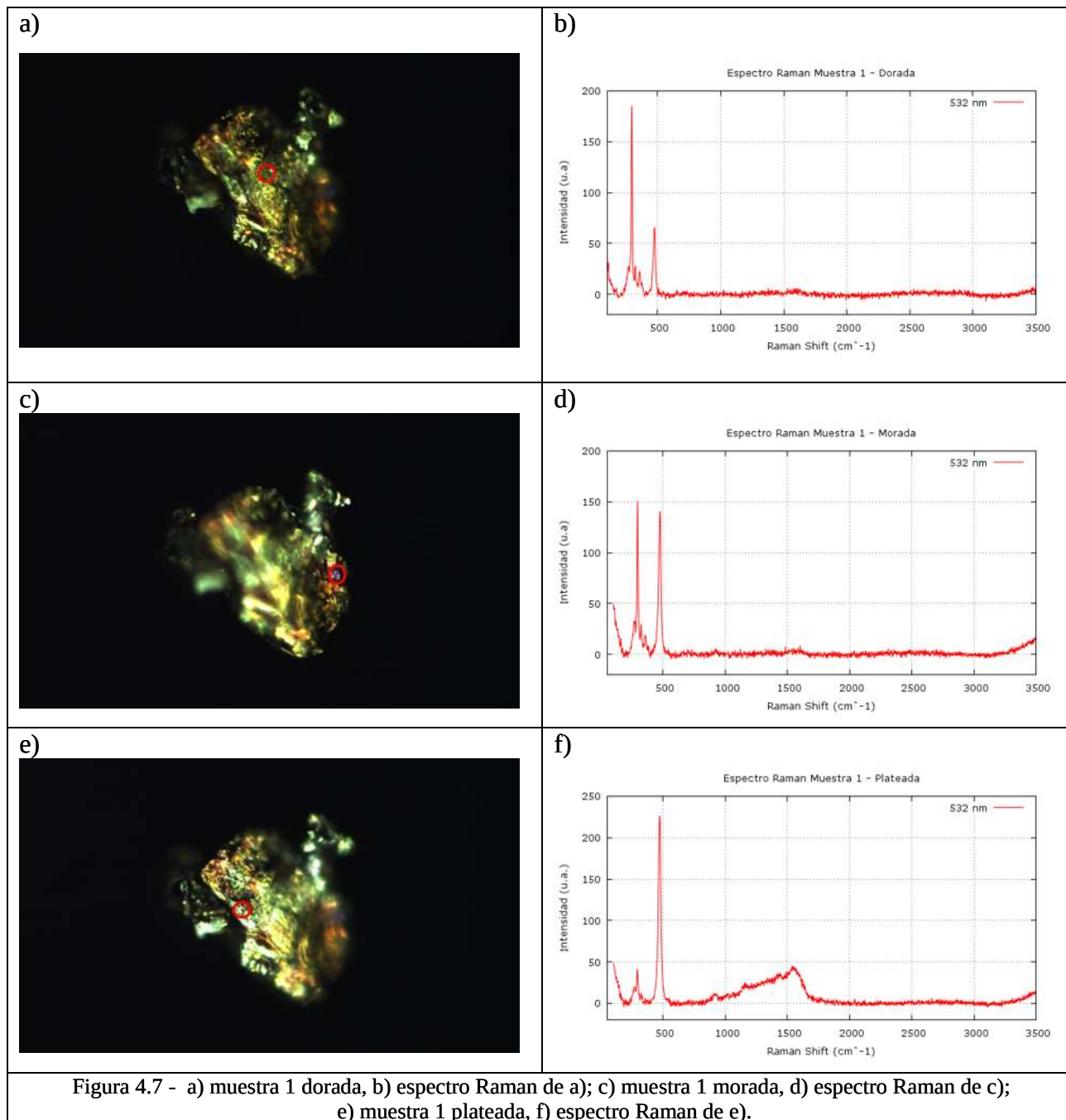
A continuación, se muestra la tabla de porcentajes atómicos obtenidos con el análisis de rayos-X característicos, a cada una de las muestras analizadas.

Tabla 4.1 – Porcentajes atómicos obtenidos con análisis de rayos-X característicos con MEB.

MUESTRA	Porcentaje Atómico (%)				Estequiometría Calculada
	Cu	Fe	S	O	
1 (1)	43.8569	27.5554	26.1440	2.4437	CuFeS ₂
2 (3)	49.4907	39.0254	11.4839	---	CuFeS _{0.23}
3 (1)	49.2016	26.2226	24.5758	---	CuFe _{0.5} S _{0.5}
4 (1)	48.7450	41.8917	9.3633	---	CuFeS _{0.2}
4 (2)	26.9172	26.5605	46.5222	---	CuFeS ₂
5 (1)	25.5817	25.6184	48.7998	---	CuFeS ₂
5 (2)	25.5239	25.5643	48.9119	---	CuFeS ₂
5 (3)	31.2754	51.3235	17.4012	---	Cu _{0.6} FeS _{0.3}
6 (1)	5.2837	62.1706	26.4787	---	Fe ₂ S
6 (2)	---	34.0008	65.9992	---	FeS ₂
6 (3)	---	2.9446	97.0554	---	S
7 (1)	11.8509	34.6136	53.5355	---	Cu _{0.23} Fe _{0.7} S ₂
7 (2)	30.5134	60.3220	9.1647	---	Cu _{0.5} FeS _{0.17}
7 (3)	29.7722	25.1954	45.0324	---	CuFeS ₂
8 (1-1)	33.3725	22.6169	44.0107	---	CuFeS ₂
8 (1-2)	17.9375	16.8462	65.2164	---	Cu _{0.3} Fe _{0.3} S ₂
8 (1-3)	41.9092	26.8199	31.2709	---	CuFe _{0.64} S _{0.74}
8 (1-4)	41.1365	28.8863	29.9773	---	CuFe _{0.64} S _{0.74}
9 (2-1)	28.7561	22.9290	48.3149	---	CuFeS ₂
10 (1-1)	---	---	---	76.2544	---
10 (1-2)	30.7620	20.2888	48.9491	---	CuFe _{0.8} S ₂
10 (1-3)	5.0624	38.5378	56.3998	---	Fe _{1.4} S ₂
11 (2-1)	55.9785	41.7913	2.2303	---	CuFe
11 (2-2)	6.6698	4.2629	89.0673	---	S
12 (1)	28.0419	27.9902	43.9679	---	CuFeS ₂
12 (2)	24.3200	31.6729	44.0071	---	CuFeS ₂
13 (1)	23.4657	24.6882	51.8461	---	CuFeS ₂
13 (2)	68.4327	31.5673	---	---	Cu ₂ Fe
13 (3)	10.8310	12.8779	76.2911	---	Cu _{0.25} Fe _{0.25} S
14	3.5477	16.9646	79.4877	---	Cu _{0.25} Fe _{0.25} S
15 (1)	28.2835	28.1702	43.5463	---	CuFeS ₂

4.1.3 Resultados de la espectroscopía Raman

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del análisis de 10 muestras con la técnica de caracterización de espectroscopía Raman, de la figura 4.23 a la figura 4.61 se muestran las imágenes de las regiones donde se realizó el análisis y espectrogramas obtenidos de estos.



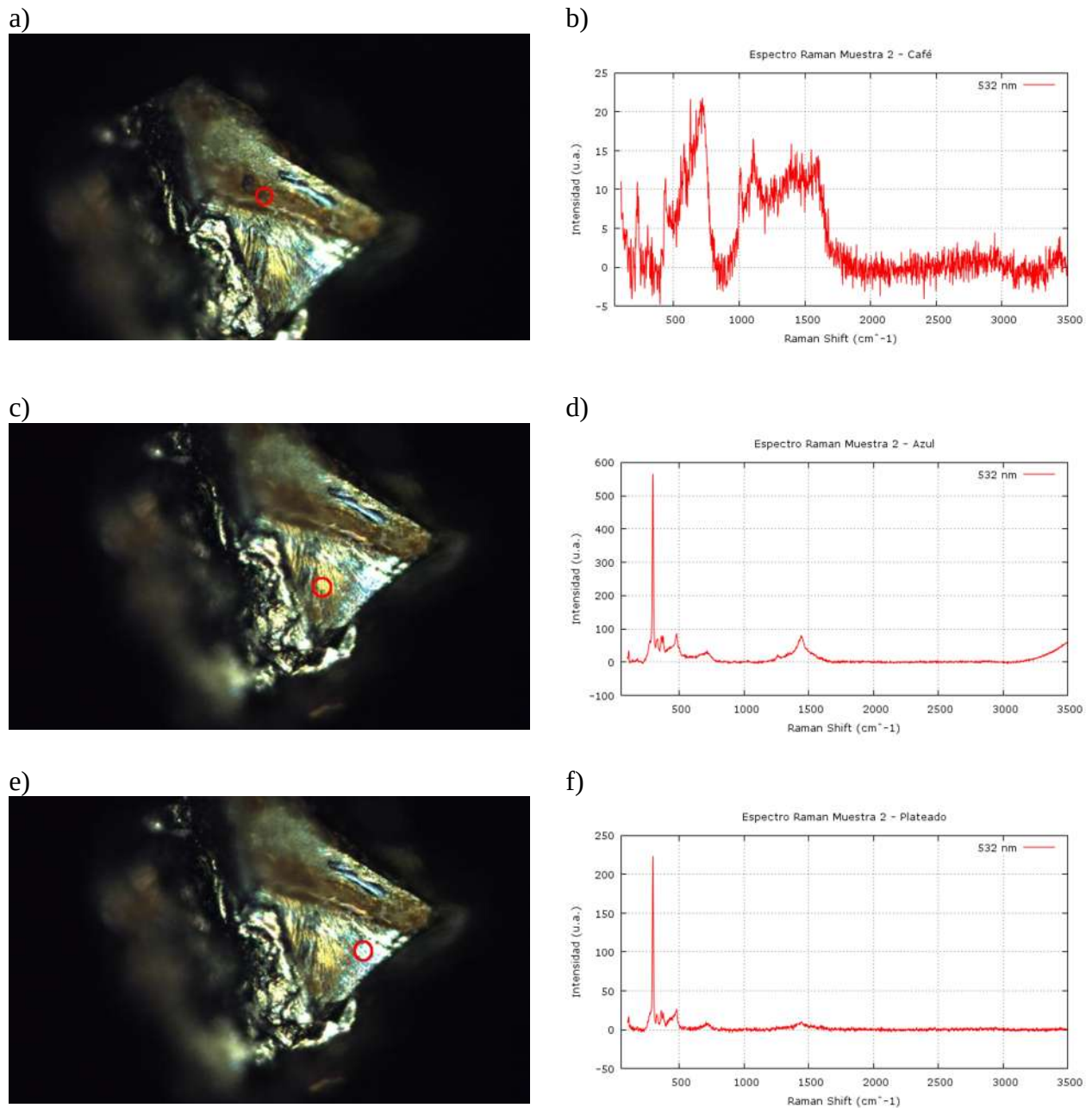


Figura 4.8 - a) muestra 2 café, b) espectro Raman de a); c) muestra 2 azul, d) espectro Raman de c); e) muestra 2 plateada, f) espectro Raman de e).

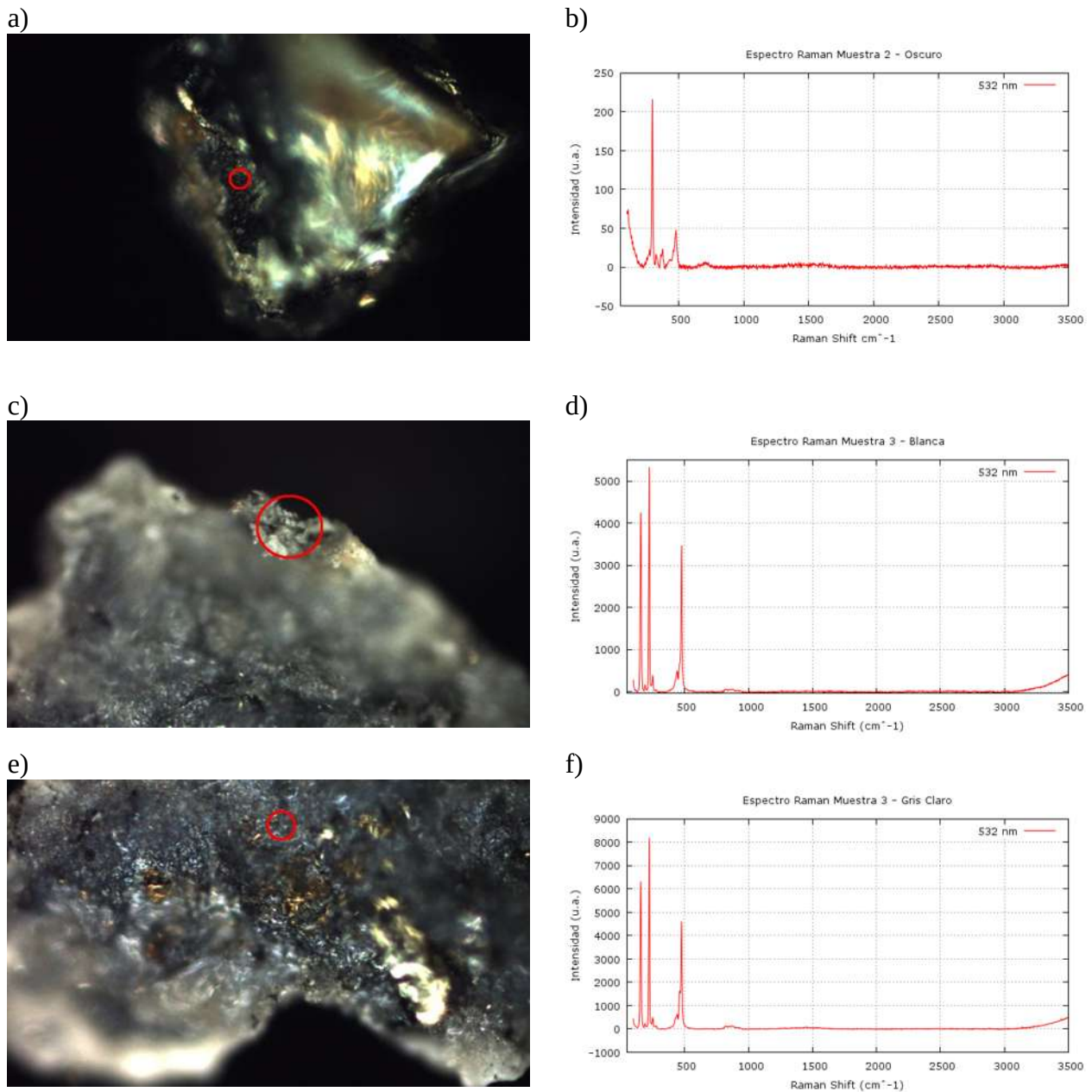
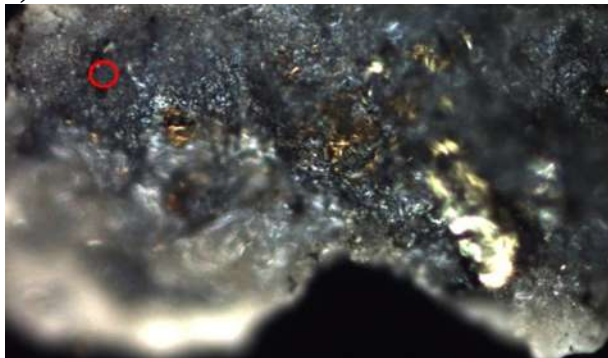
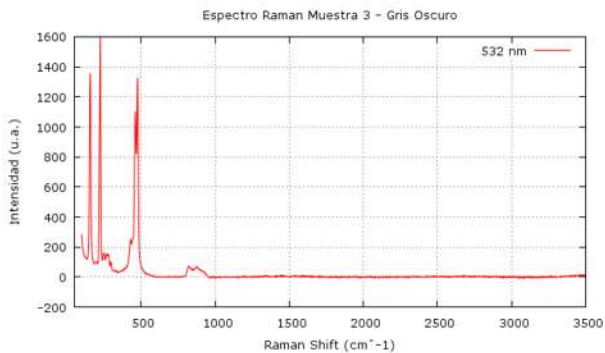


Figura 4.9 - a) muestra 2 oscuro, b) espectro Raman de a); c) muestra 3 blanca, d) espectro Raman de c); e) muestra 3 gris claro, f) espectro Raman de e).

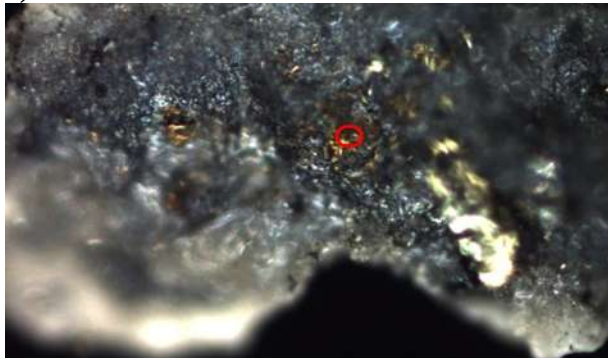
a)



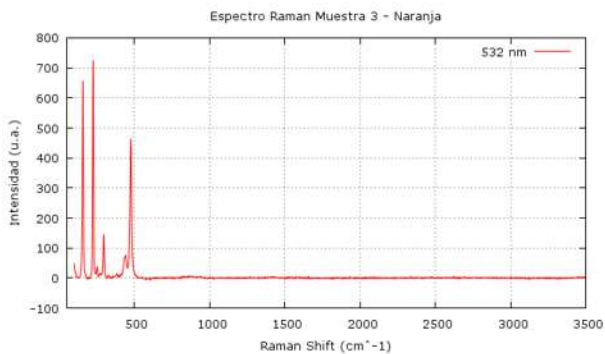
b)



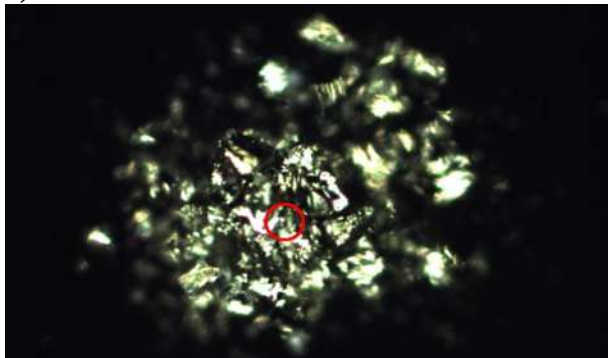
c)



d)



e)



f)

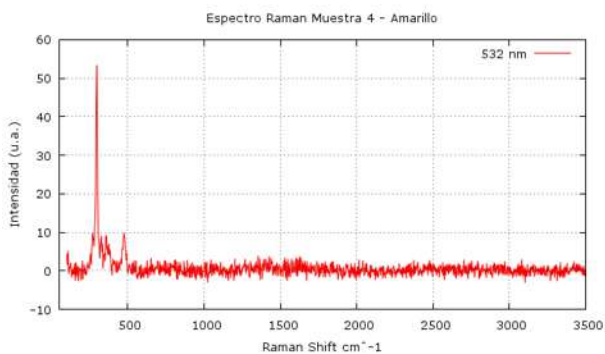


Figura 4.10 - a) muestra 2 gris oscuro, b) espectro Raman de a); c) muestra 4 naranja, d) espectro Raman de c); e) muestra 4 amarillo, f) espectro Raman de e).

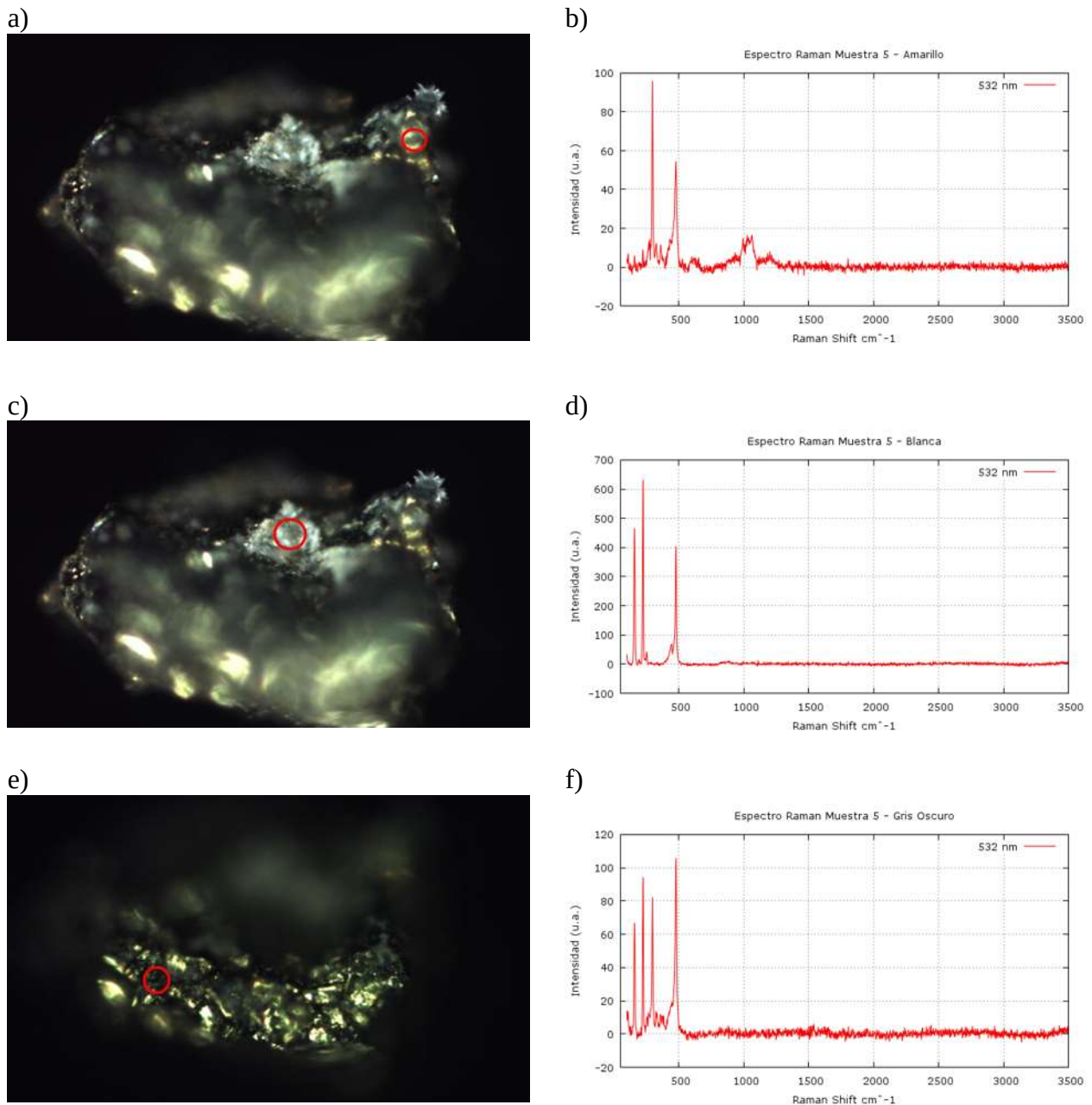
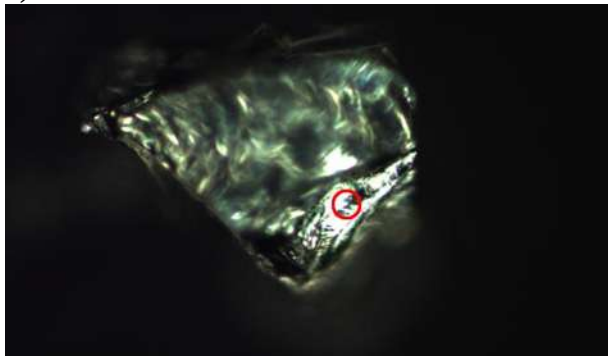
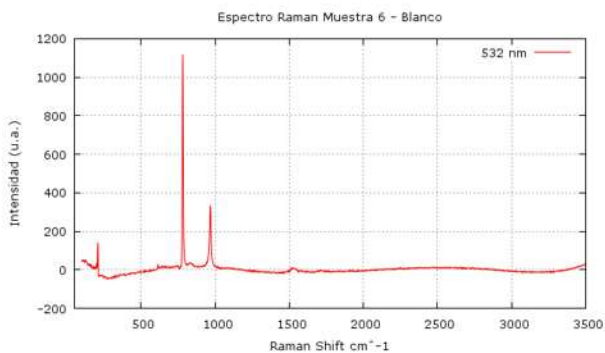


Figura 4.11 - a) muestra 5 amarillo, b) espectro Raman de a); c) muestra 5 blanca, d) espectro Raman de c); e) muestra 5 gris oscuro, f) espectro Raman de e).

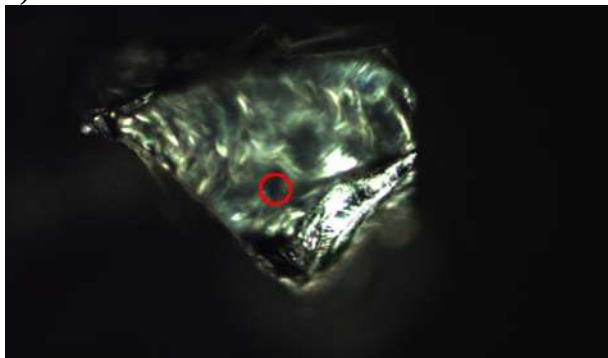
a)



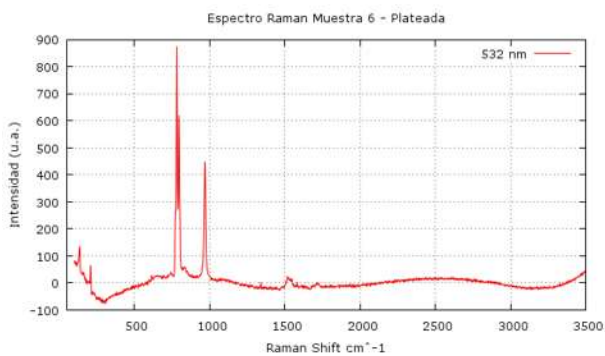
b)



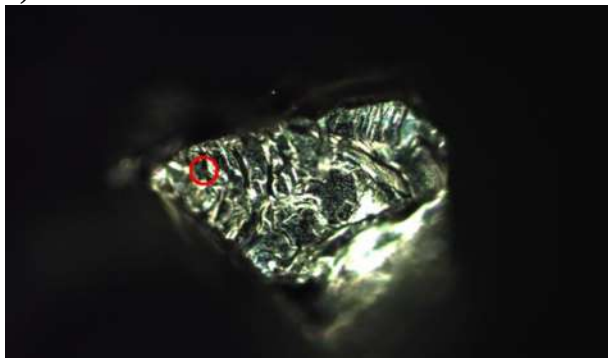
c)



d)



e)



f)

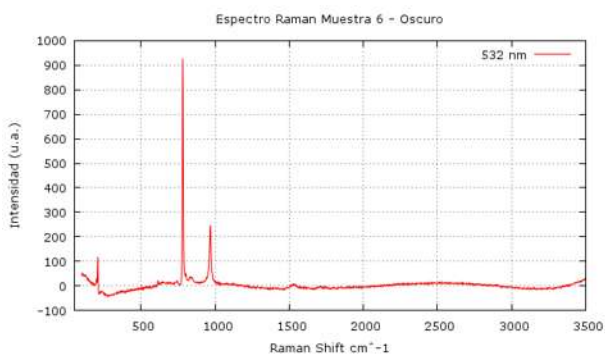


Figura 4.12 - a) muestra 6 blanco, b) espectro Raman de a); c) muestra 6 plateada, d) espectro Raman de c); e) muestra 6 oscuro, f) espectro Raman de e).

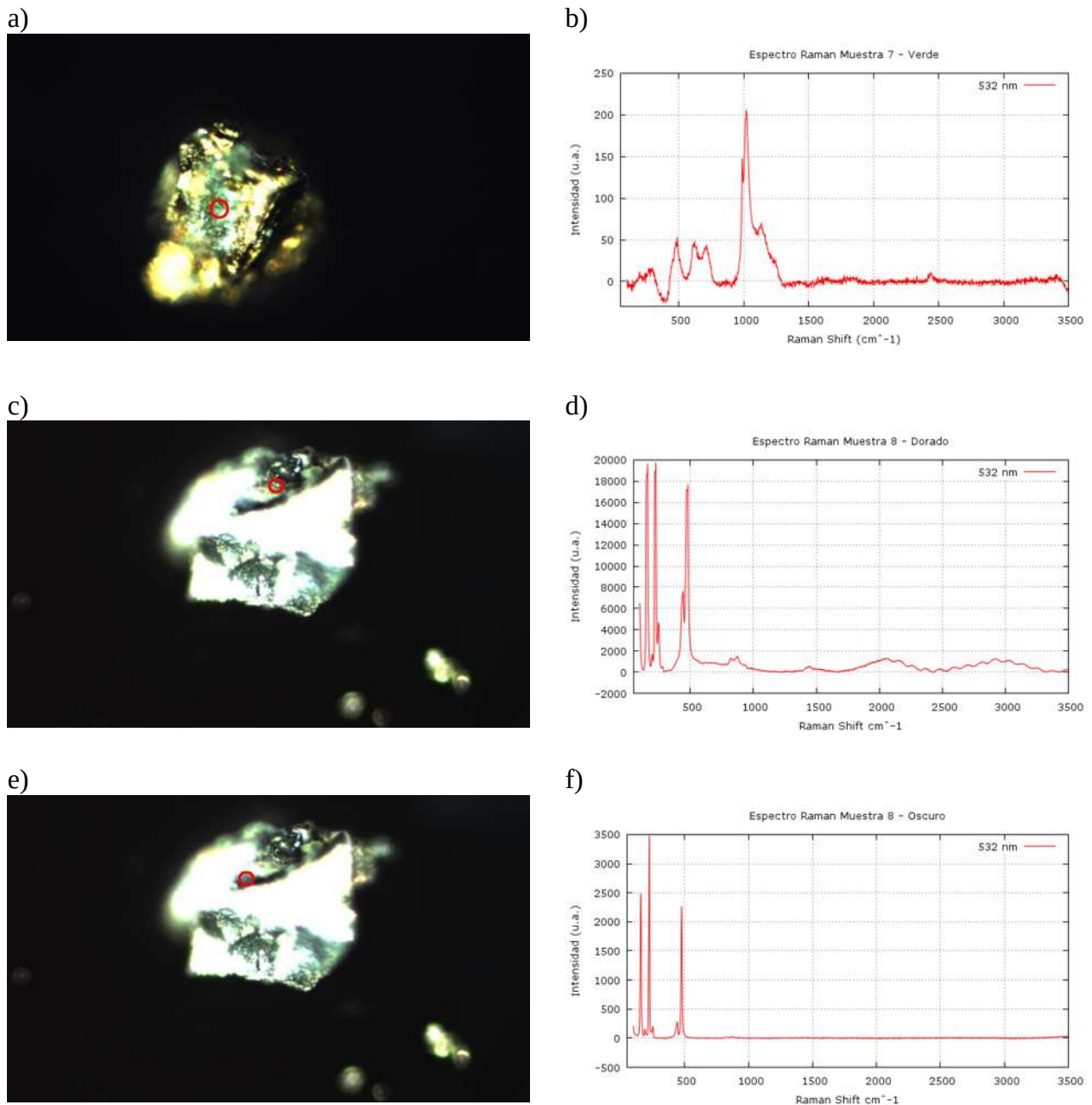


Figura 4.13 - a) muestra 7 verde, b) espectro Raman de a); c) muestra 8 dorado, d) espectro Raman de c); e) muestra 8 oscuro, f) espectro Raman de e).

A continuación, se muestra la tabla de picos indexados obtenidos con el análisis de espectroscopía de Raman de cada una de las muestras, utilizando un láser de 532 nm.

Tabla 4.3 – Picos indexados para cada una de las muestras analizadas con la técnica de espectroscopía de Raman.

Muestra	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹) / Indexación	Intensidad (u.a.)	Condición
Muestra 1 – Dorada	~294/Cp ~324/Cp ~356/Cp ~474/S ₈ , Cv	~185 ~27 ~22 ~66	Potencia del Láser 10 mW
Muestra 1 – Morada	~294/Cp ~322/Cp ~355/Cp ~474/S ₈ , Cv	~150 ~30 ~19 ~141	Potencia del Láser 10 mW
Muestra 1 – Plateada	~292/Cp ~472/S ₈ , Cv ~1545	~41 ~226 ~44	Potencia del Láser 10 mW
Muestra 2 – Azul	~108 ~296/Cp ~331 ~361 ~374/P _{Ag} ~479/S ₈ , Cv ~712 ~1441	~33 ~566 ~69 ~78 ~78 ~85 ~34 ~79	Potencia del Láser 4 mW
Muestra 2 – Dorado	~110 ~296/Cp ~332/Cp ~360/Cp ~375/P _{Ag} ~480	~11 ~207 ~16 ~25 ~15 ~16	Potencia del Láser 10 mW
Muestra 2 – Plateado	~107 ~296/Cp ~324/Cp ~360/Cp ~376/P _{Ag} ~479	~16 ~223 ~20 ~24 ~21 ~26	Potencia del Láser 10 mW
Muestra 2 – Oscuro	~108 ~274/S _μ ~295/Cp ~326/Cp ~361/Cp ~375/P _{Ag} ~457 ~477/S ₈ , Cv	~74 ~22 ~214 ~16 ~16 ~23 ~21 ~47	Potencia del Láser 10 mW

Tabla 4.4 – Picos indexados para cada una de las muestras analizadas con la técnica de espectroscopía de Raman. (Continuación)

Muestra	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹) / Indexación	Intensidad Máxima (u.a.)	Condición
Muestra 3 – Gris Oscuro	~157/S ₈ ~224/S ₈ ~461 ~476/S ₈ ,Cv ~823 ~875	~1358 ~1600 ~1110 ~1322 ~70 ~70	Potencia del Láser 4 mW
Muestra 3 – Naranja	~157 ~225/S ₈ ~251 ~296/Cp ~441 ~475/S ₈ ,Cv	~656 ~723 ~37 ~145 ~75 ~463	Potencia del Láser 6 mW
Muestra 4 - Amarilla	~268/S _μ ~296/Cp ~326/Cp ~360/Cp ~473/S ₈ , Cv	~10 ~55 ~9 ~10 ~10	Potencia del Láser 6 mW
Muestra 5 - Amarillo	~264 ~268 ~295/Cp ~326/Cp ~360/Cp ~429/P _{Fg} ~476/S ₈ , Cv ~994 ~1025 ~1062	~11 ~14 ~91 ~12 ~11 ~16 ~54 ~15 ~17 ~16	Potencia del Láser 7 mW
Muestra 5 – Blanca	~157/S ₈ ~191/Cc ~224 ~251 ~444 ~477/S ₈ , Cv	~466 ~16 ~632 ~41 ~70 ~401	Potencia del Láser 1 mW
Muestra 5 – Gris Oscura	~158 ~224/S ₈ , Cv ~297 ~477/S ₈ , Cv	~66 ~93 ~81 ~104	Potencia del Láser 4 mW
Muestra 6 – Blanco	~209 ~781 ~967/HSO ₄ ⁻	~139 ~1110 ~332	Potencia del Láser 7 mW
Muestra 6 – Plateado	~135 ~208 ~781 ~795 ~969/HSO ₄ ⁻ ~1518	~134 ~64 ~870 ~616 ~450 23	Potencia del Láser 7 mW

Tabla 4.5 – Picos indexados para cada una de las muestras analizadas con la técnica de espectroscopía de Raman. (Continuación)

Muestra	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹) / Indexación	Intensidad Máxima (u.a.)	Condición
Muestra 6 – Oscuro	~209 ~781 ~967	~117 ~925 ~247	Potencia del Láser 7 mW
Muestra 7 - Verde	~487 ~621 ~712 ~988 ~1018 ~1136/HSO ₄ ⁻	~53 ~48 ~44 ~147 ~206 ~70	Potencia del Láser 7 mW
Muestra 8 - Dorado	~162 ~198/Cc ~218/Cc ~227/S ₈ ~248 ~441 ~481 ~822 ~873	~19654 ~1650 ~18907 ~19741 ~4639 ~7581 ~17688 ~1308 ~1460	Potencia del Láser 7 mW
Muestra 8 – Oscuro	~158 ~191/Cc ~224/S ₈ ~251 ~442 ~477/S ₈ , Cv	~2500 ~161 ~3500 ~204 ~281 ~2260	Potencia del Láser 1 mW

Nota: La nomenclatura de la indexación de los picos característicos de las vibraciones moleculares se describen a continuación:

- S₈ : Anillo de 8 átomos de Azufre (Parker, Woods, & Hope, 2008; Steudel, 2003)
- S_μ : Azufre polimérico (Parker, Woods, & Hope, 2008; Steudel, 2003)
- Cv : modo de vibración Azufre – Cobre, característico de la covelita (Parker, Woods, & Hope, 2008; Steudel, 2003; Downs, 2006)
- Cp: modo de vibración Azufre – Fierro – Cobre; característico de la calcopirita (Downs, 2006; Parker, Woods, & Hope, 2008)
- P_{Ag} : modo de vibración Azufre – Fierro; característico de la pirita (Downs, 2006; ENS de Lyon, 2015)
- P_{Fg} : modo de vibración Azufre – Fierro; característico de la pirita

(Downs, 2006; ENS de Lyon, 2015)

- Cc : Modo de vibración Azufre – Fierro, característico de la calcocita (Downs, 2006)
- HSO_4^- : Modo de vibración Azufre – Oxígeno – Hidrógeno, característico del ión HSO_4^- (Gillespie & Robinson, 1961)

4.2 Conclusiones

La discusión de los resultados y conclusiones encontradas por los trabajos realizados es la parte de mayor importancia en un trabajo de investigación. A continuación se discuten las conclusiones producto de los resultados del trabajo experimental desarrollado para la realización de esta tesis.

- Como es mostrado en la figura 4.1, la cinética de la reacción de lixiviación de calcopirita presenta un comportamiento logarítmico descendente, en concordancia con el comportamiento fisicoquímico del mineral (Viramontes Gamboa, Peña Gomar, & Dixon, 2010; Viramontes Gamboa, Riviera Vasquez, & Dixon, 2007).
- Es notorio como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3, el cambio de estructura de la calcopirita a otro mineral, debido a su cambio de color, del característico dorado a los colores mencionados con anterioridad.
- Cabe notar que aunque el potencial eléctrico es aplicado solamente sobre una micropartícula de calcopirita, las partículas a su alrededor empiezan a modificar su estructura y a cambiar de color, siempre y cuando estén ubicadas sobre la película de GPAO, esto sin duda por la naturaleza semiconductora en primera instancia de la calcopirita, que al aplicarle el potencial eléctrico transpasivo hace saltar sus electrones de la banda de valencia a la de conducción, para después estos ser transportados por el GPAO y tener efecto en las partículas que se encuentran sobre su superficie.
- Como es mostrado de la figura 4.4 a la 4.6, con la técnica de MEB en modo de detección de electrones retrodispersados, se distinguen distintas fases con peso molecular diferente, esto debido a las distintas tonalidades de grises captadas por

- este modo de detección, lo que indica que efectivamente se encontraron fases distintas a calcopirita en las micropartículas analizadas. Sin embargo, al aplicar el modo de detección de rayos-X característicos sobre todas las muestras, el único resultado que pudo ser relacionado con una fase conocida, estequiométrica y distinta a la calcopirita, fue el de la muestra 3, donde para la región analizada 3 (2) se encontró un porcentaje atómico relacionado con la estequiometría del mineral conocido como Pirita (FeS_2).
- Es prudente mencionar que debido a los resultados de análisis químico con rayos-X característicos, no se encontró evidencia que toda la estructura de las micropartículas de calcopirita hayan cambiando hasta su interior, debido a que los análisis hechos a muestras con el centro de la partícula expuesto siempre dieron como resultado un contenido químico y por ende una estequiometría asociable a la calcopirita.
 - Adicionalmente a los resultados obtenidos con MEB, se presentaron los resultados obtenidos con espectroscopía Raman de la figura 4.7 a la figura 4.13, donde es más notorio el cambio de coloración de las micropartículas expuestas al potencial, además. Cabe destacar que adicional a la fase que fue identificada con MEB y que también fue identificada con espectrometría Raman, Pirita, también fueron identificadas dos fases adicionales, Covelita (CuS) con su pico de vibración característico, adicionalmente se identificaron picos de vibraciones característicos de S_8 , Azufre polimérico y calcocita. Es necesario apuntar que debido a las características mismas del proceso de lixiviación del mineral a potenciales eléctricos transpasivos, la velocidad de reacción de la oxidación del mineral como lo menciona Li et al. (2013), es dominada por la difusión de los iones de cobre y hierro de la red cristalina de la calcopirita, a su vez formándose sobre la superficie capas de azufre polimérico y anillos de azufre que dificultan el paso de los iones de cobre y hierro para que terminen integrándose con la solución ácida en la que las partículas están inmersas, dicho fenómeno también es detectado por la técnica de Raman, debido a la identificación de picos característicos de las vibraciones de azufre polimérico y S_8 , que podrían haber

atrapado los iones liberados por el mineral, y así esto crear interferencia en la identificación por la técnica de MEB, como la de Raman, o bien que éstos iones atrapados creen el efecto óptico del cambio de color sobre la superficie del mineral.

- Debido a la evidencia meramente superficial analizada con la espectroscopía Raman, no es posible determinar si el fenómeno se presentó solamente de forma superficial, o bien, si penetró a la partícula.

4.3 Propuestas para trabajos futuros

Como fue expuesto en los puntos anteriores, existen distintas áreas de oportunidad para continuar con investigaciones del mismo fenómeno, algunas de estas son expuestas a continuación:

- Variar posibles magnitudes de influencia sobre el experimento, como lo es la temperatura, el pH y el origen geológico del mineral.
- Llevar a cabo el experimento en condiciones que la caracterización, a medida de lo posible sea instantánea.

Anexo 1

Contenido Atómico de los Minerales

Tabla A.1 – Contenido atómico de los posibles minerales Cu-S correspondientes a las fases coloridas que se presentan en las muestras analizadas.

Mineral	Fórmula	% Cu	% Fe	% S
Vilamaninita	CuS_2	~ 33.33%	---	~ 66.66%
Covelita	CuS	~ 50%	---	~ 50%
Yarrowita	Cu_9S_8 $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$	~53%	---	~ 47%
Espionkopita	$\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$ $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$	~ 58%	---	~ 42%
Geerita	Cu_8S_5 $\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	~ 62%	---	~ 38%
Anilita	Cu_7S_4 $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	~ 64%	---	~ 36%
Digenita	Cu_9S_5 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	~ 64%	---	~ 36%
Djurleita	$\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$	~ 66%	---	~ 34%
Calcocita	Cu_2S	~ 50%	---	~ 25%
Roxbyita	$\text{Cu}_{1.78}\text{S}$	~ 64%	---	~ 36%

Tabla A.2 – Contenido atómico de los posibles minerales Fe-S correspondientes a las fases coloridas que se presentan en las muestras analizadas.

Mineral	Fórmula	% Cu	% Fe	% S
Sulfuro de Hierro (II)	FeS	---	~ 50%	~ 50%
Troilita	FeS	---	~ 50%	~ 50%
Greigita	Fe_3S_4	---	~ 43%	~ 57%
Pyrrhotita	Fe_7S_8	---	~ 47%	~ 53%
Mackinawita	Fe_{1-x}S $x = 0 \text{ a } 0.1$	---	De ~ 47% a ~50%	De ~ 50% a ~53%
Marcasita	FeS_2	---	~ 33.33%	~ 66.66%
Pirita	FeS_2	---	~ 33.33%	~ 66.66%

Tabla A.3 – Contenido atómico de los posibles minerales Cu-Fe-S correspondientes a las fases coloridas que se presentan en las muestras analizadas.

Mineral	Fórmula	% Cu	% Fe	% S
Calcopirita	CuFeS_2	~ 25%	~ 25%	~ 50%
Fukucilita	Cu_3FeS_8	~ 25%	~ 8.33%	~ 66.66%
Cubanita	CuFe_2S_3	~ 16.66%	~ 33.33%	~ 50%
Isocubanita	CuFe_2S_3	~ 16.66%	~ 33.33%	~ 50%
Bornita	Cu_5FeS_4	~ 50%	~10%	~ 40%

Anexo 2

Anexo 2.1 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Cu-S

- Covelita (CuS_2)**

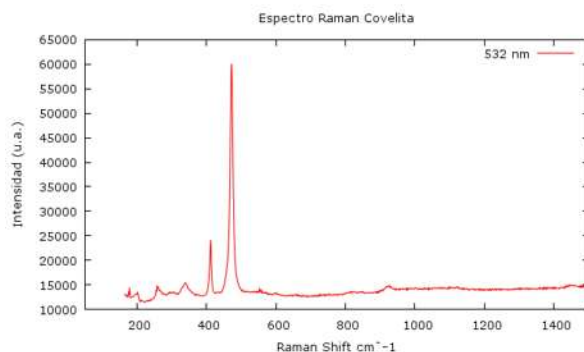


Figura A.1 – Espectrograma Raman característico de la Covelita (Downs, 2006).

Tabla A.4 - Picos indexados para la Covelita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Covelita	~ 412	~ 24141
CuS_2	~ 472	~ 60100

- Yarrowita (Cu_9S_8)**

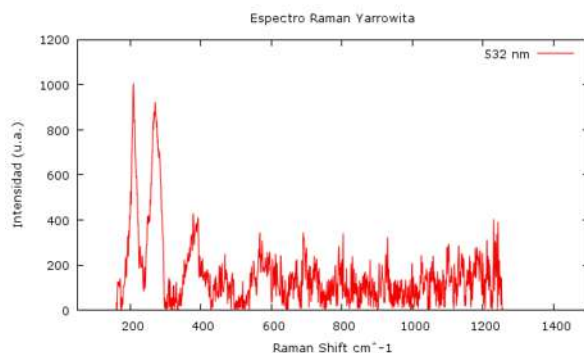


Figura A.2 – Espectrograma Raman característico de la Yarrowita (Downs, 2006).

Tabla A.5 - Picos indexados para la Yarrowita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Yarrowita	~ 208	~ 1000
Cu_9S_8	~ 270	~ 920

- **Anilita (Cu_7S_4 , $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$)**

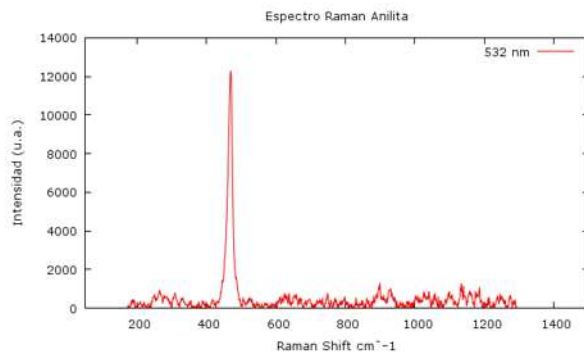


Figura A.3 – Espectrograma Raman característico de la Anilita (Downs, 2006).

Tabla A.6 - Picos indexados para la Anilita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Anilita Cu_7S_4 , $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	~ 470	~12300

- **Digenita (Cu_9S_5 , $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$)**

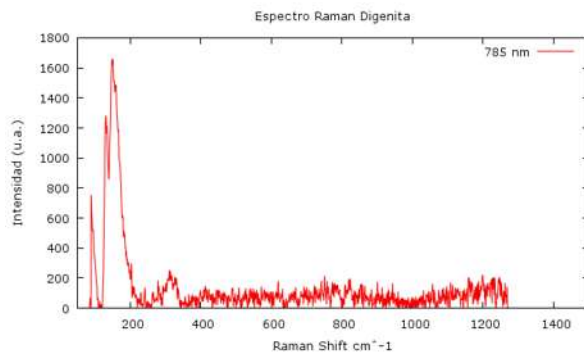


Figura A.4 – Espectrograma Raman característico de la Digenita con láser de 785 nm (Downs, 2006).

Tabla A.7 - Picos indexados para la Digenita con láser de 785 nm (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Digenita Cu_9S_5 , $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$	~ 89	~ 751
	~131	~1280
	~149	~1660

- **Djurleita ($\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$)**

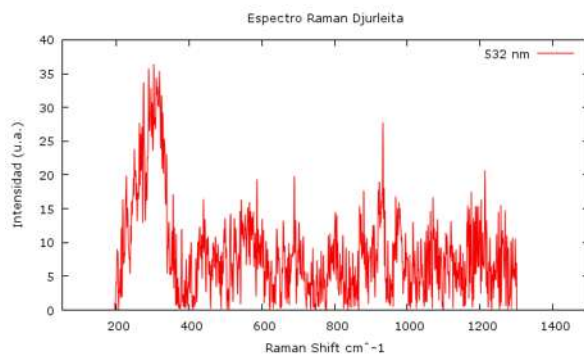


Figura A.5 – Espectrograma Raman característico de la Djurleita (Downs, 2006).

Tabla A.8 - Picos indexados para la Djurleita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Djurleita $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$	~ 302	~ 36

- **Calcocita (Cu_2S)**

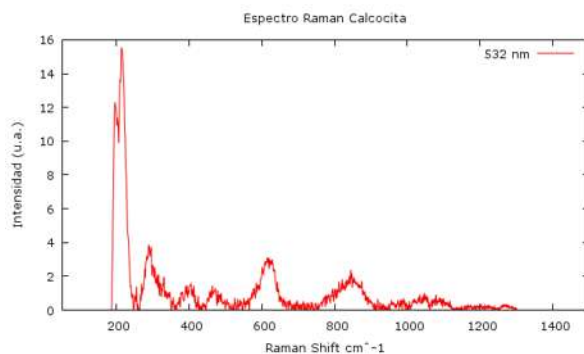


Figura A.6 – Espectrograma Raman característico de la Calcocita (Downs, 2006).

Tabla A.9 - Picos indexados para la Calcocita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Calcocita Cu_2S	~ 195	~ 12
	~ 201	~ 11
	~ 213	~ 16

Anexo 2.2 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Fe-S

- Troilita (FeS)

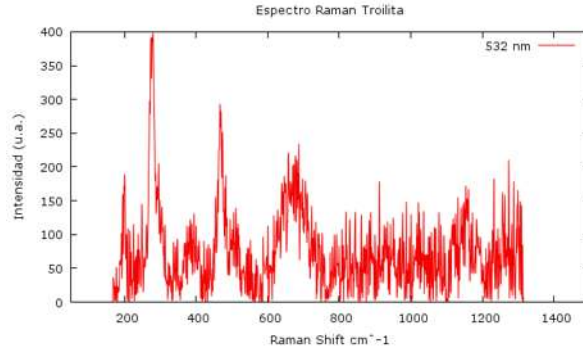


Figura A.7 – Espectrograma Raman característico de la Troilita (Downs, 2006).

Tabla A.10 - Picos indexados para la Troilita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹)	Intensidad Máxima (u.a.)
Troilita FeS	~ 200	~189
	~ 280	~ 400
	~ 467	~ 293

- Greigita (Fe₄S₃)

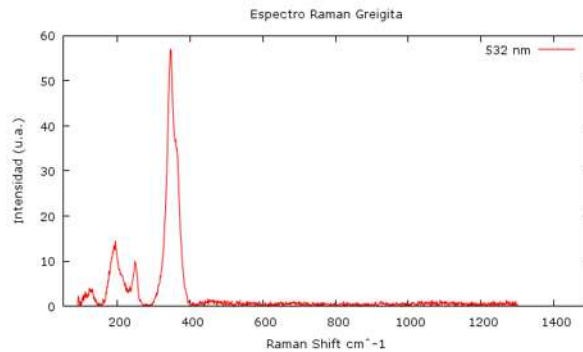


Figura A.8 – Espectrograma Raman característico de la Greigita (Downs, 2006).

Tabla A.11 - Picos indexados para la Greigita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹)	Intensidad Máxima (u.a.)
Greigita Fe ₄ S ₃	~ 193	~14
	~ 245	~ 10
	~ 346	~ 60

- **Pyrrhotita (Fe_7S_8)**

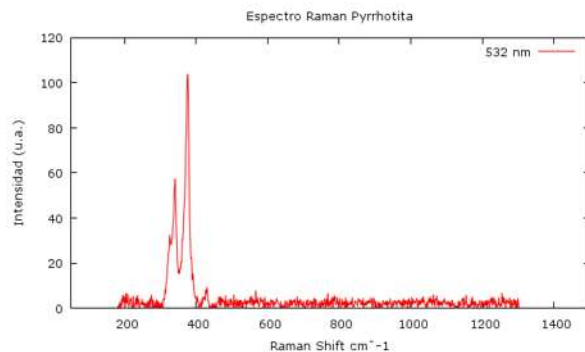


Figura A.9 – Espectrograma Raman característico de la Pyrrhotita (Downs, 2006).

Tabla A.12 - Picos indexados para la Pyrrhotita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Pyrrhotita Fe_7S_8	~ 327 ~ 341 ~ 376	~ 33 ~ 57 ~ 104

- **Mackinawita (Fe_{1-x}S)**

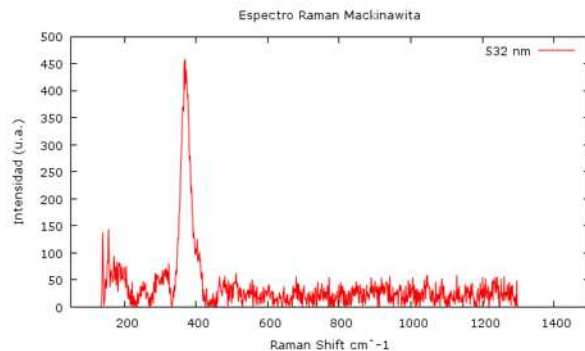


Figura A.10 – Espectrograma Raman característico de la Mackinawita (Downs, 2006).

Tabla A.13 - Picos indexados para la Mackinawita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Mackinawita Fe_{1-x}S $0 \leq x \leq 1$	~ 370	~ 460

- **Marcasita (FeS₂)**

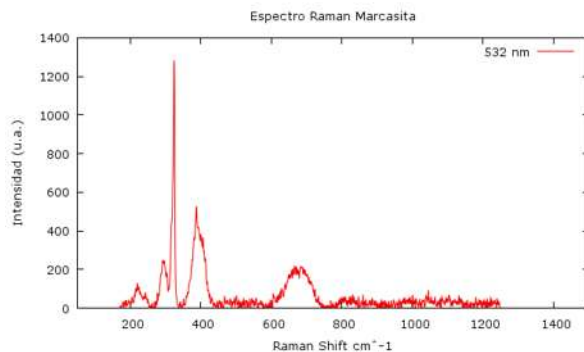


Figura A.11 – Espectrograma Raman característico de la Marcasita (Downs, 2006).

Tabla A.14 - Picos indexados para la Marcasita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹)	Intensidad Máxima (u.a.)
Marcasita FeS ₂	~ 295	~ 246
	~ 324	~ 1284
	~ 387	~ 530

- **Pirita (FeS₂)**

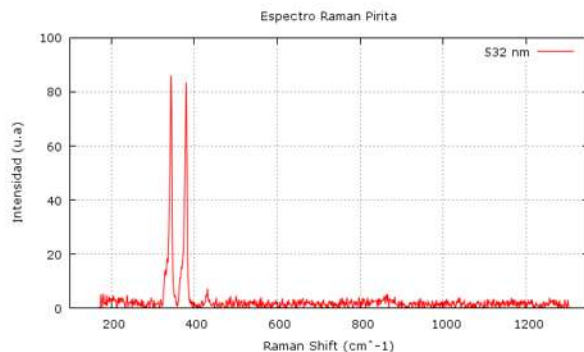


Figura A.12 – Espectrograma Raman característico de la Pirita (Downs, 2006).

Tabla A.15 - Picos indexados para la Pirita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm ⁻¹)	Intensidad Máxima (u.a.)
Pirita	~344	~86
FeS ₂	~380	~83

Anexo 2.3 Espectrogramas Raman de Minerales de contenido Cu-Fe-S

- **Calcopirita (CuFeS_2)**

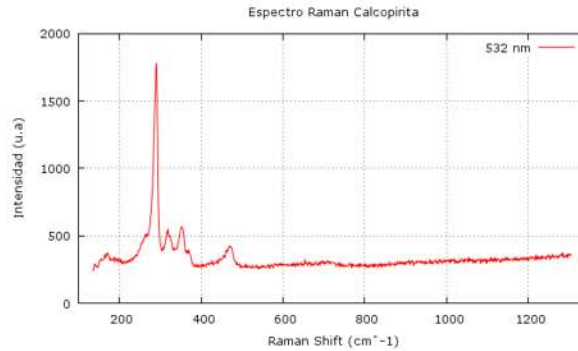


Figura A.13 – Espectrograma Raman característico de la Calcopirita (Downs, 2006).

Tabla A.16 - Picos indexados para la Calcopirita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Calcopirita CuFeS_2	~290	~1782
	~319	~552
	~353	~567
	~469	~423

- **Bornita (Cu_5FeS_4)**

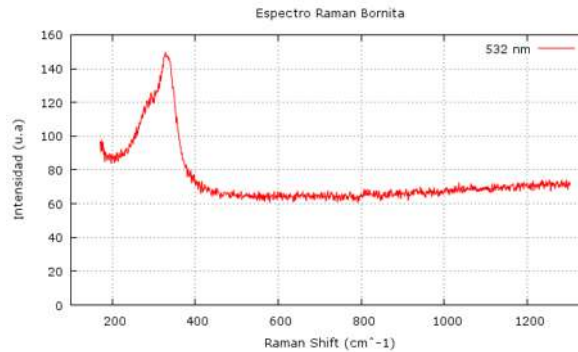


Figura A.14 – Espectrograma Raman característico de la Bornita (Downs, 2006).

Tabla A.17 - Picos indexados para la Bornita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Bornita Cu_5FeS_4	~328	~150

- **Cubanita (CuFe_2S_3)**

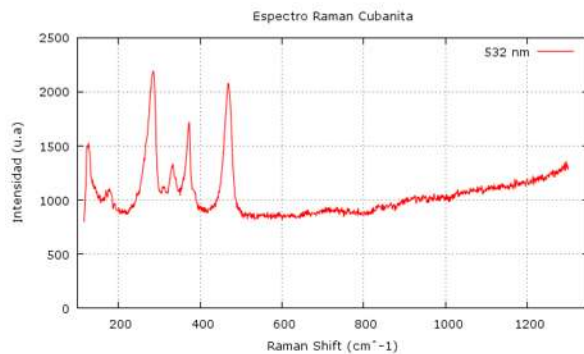


Figura A.15 – Espectrograma Raman característico de la Cubanita (Downs, 2006).

Tabla A.18 - Picos indexados para la Cubanita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Cubanita CuFe_2S_3	~127	~1521
	~285	~2192
	~333	~1334
	~373	~1722
	~469	~2078

- **Isocubanita (CuFe_2S_3)**

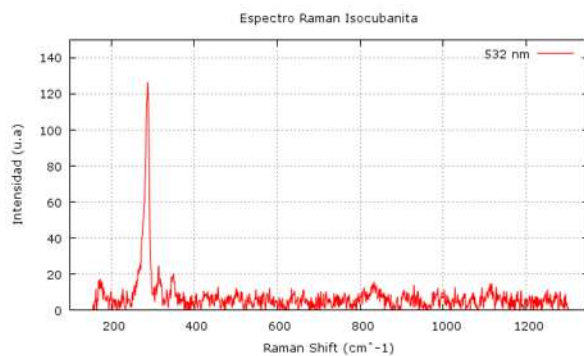


Figura A.16 – Espectrograma Raman característico de la Isocubanita (Downs, 2006).

Tabla A.19 - Picos indexados para la Isocubanita (Downs, 2006).

Mineral	Desfasamiento Raman (cm^{-1})	Intensidad Máxima (u.a.)
Isocubanita CuFe_2S_3	~288	~126

Referencias Bibliográficas

- Alvares, M. (2012). *Lixiviación ácida no-oxidativa de calcopirita a 70°C*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Antonijevic, M., & Bogdanovic, G. (2004). Investigation of the leaching of chalcopyritic core in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 245-256.
- Aydogan, S., Ucar, G., & Canbazoglu, M. (2006). Dissolution kinetics of chalcopyrite in acidic potassium dichromate solution. *Hidrometallurgy*, 45-51.
- Ballester A., C. Y., Ballester, A., & Córdoba, Y. (2005). Hidrometalurgia de la calcopirita. *Hydrocopper: Innovations in the hydrometallurgical processing of sulphides* (pp. 19-41). Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). Chapter 10: Techniques based on concepts of impedance. In L. R. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (pp. 368-416). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Bard, A., & Faulkner, L. (2001). Chapter 3: Kinetics of electrode reactions. In L. R. Allen J. Bard, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (pp. 87-136). New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Bethe, V. (1930). Zur theorie des durchgangs schneller korpus-kularstrahlen durch materie. *Annalen der Physik*, 325-400.
- Burkin, A. (2001). *Chemical hidrometallurgy: Theory and principles*. Londres: Imperial College Press.
- Cordoba, E. (2008a). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General Aspects. *Hidrometallurgy*, 98, 81-87.
- Cordoba, E. (2008b). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hidrometallurgy*, 88-96.
- Downs, R. (2006). The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals. *19th General Meeting of the International Mineralogical Association*. Kobe: International Mineralogical Association.
- Dreisinger, D., & Abed, N. (2003). A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic analysis. *Hydrometallurgy*, 265-276.
- Dutrizac, J. (1989). Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 28 (4), 337-344.
- Dutrizac, J. (1978). The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical and Material Transactions B*, 9B, 431-439.
- Dutrizac, J. (1969). The kinetics of dissolution of synthetic chalcopyrite in aqueous acid ferric sulfate solutions. *Metallurgical and Material Transactions*, 245, 955-959.
- ENS de Lyon. (2015, 01 07). *Pyrite (Anisotropic)*. Retrieved 01 27, 2015, from Handbook of Minerals Raman Spectra: [http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=pyrite%20\(anisotropic\)](http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=pyrite%20(anisotropic))
- Ferreira, R., & Burkin, A. (1978). Acid leaching of chalcopyrite. In R. & Ferreira, *Leaching and reduction in hidrometallurgy* (pp. 54-56). Londres: Inst. Min. Met.

- Gautier Hill, V. L. (2009). *Estudio de las interacciones microorganismo-mineral en la biolixiviación de la calcopirita con Sulfolobus metallicus*. Santiago de Chile: Universidad de Chile.
- Gillespie, R., & Robinson, E. (1961). THE RAMAN SPECTRA OF SULPHURIC, DEUTEROSULPHURIC, FLUOROSULPHURIC, CHLOROSULPHURIC, AND METHANESULPHONIC ACIDS AND THEIR ANIONS. *Canadian Journal of Chemistry* , 644-657.
- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy, D., Lyman, C., Lifshin, E., et al. (2003). Chapter 3: Electron Beam-Specimen Interactions. In J. Goldstein, D. Newbury, P. Echlin, D. Joy, C. Lyman, E. Lifshin, et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (pp. 61-98). London: Springer Science.
- Harmer, S. (2002). *Surface layer control for improved copper recovery for chalcopirite leaching*. Adelaide: University of South Australia.
- Kimball, B. E. (2010). Chalcopirite dissolution rate laws. *Applied Geochemistry* , 25, 972-983.
- Lázaro, I. (2001). *Electrochemistry of leaching of chalcopirite*. Murdoch: Murdoch University.
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A., & Gerson, A. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. *Advances in Colloid and Interface Science* , 1-32.
- Mikhlin, Y. (2004). Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layer of chalcopyrite reacted in acidic solutions. *Applied Surface Science* , 225, 395-409.
- Nazari, G., & Dixon, D. (2011). Enhancing the kinetics of chalcopyrite leaching in the Galvanox (tm) process. *Hydrometallurgy* , 105-251.
- Nicol, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. Part 3: Mechanisms. *Hydrometallurgy* , 103, 86-95.
- Nicol, M., & Lázaro, M. (2006). A rotating ring disk study of the initial stage of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of applied electrochemistry* , 36, 425-431.
- Nicol, M., & Lázaro, M. (2003). *The role of non-oxidative processes in the leaching of chalcopyrite* (Vol. 1). Montreal: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Padilla, R., Pavez, P., & Ruiz, M. (2008). Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in sulfuric acid and oxygen. *Hydrometallurgy* , 670-674.
- Parker, G., Woods, R., & Hope, G. (2008). Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloids and Surfaces* , 160-168.
- Pemsler, J., & Warner, C. (1975). Thermodynamic investigations on chalcopyrite. *Metallurgical and Material Transactions B* , 7, 6B.
- Rivera Vasquez, B., Viramontes Gamboa, G., & Dixon, D. (2012). Transpassive electrochemistry of chalcopyrite microparticles. *Journal of The Electrochemical Society* , 159 (1), C8-C14.
- Riviera Vasquez, B. (2010). *Electrochemical and leaching studies of enargite and chalcopyrite*. Vancouver: University of British Columbia.

- Smith, E., & Dent, G. (2005). Chapter 1: Introduction, Basic Theory and Principles. In E. Smith, & G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach* (pp. 1-21). Glasgow: John Wiley & Sons, Ltd.
- Smith, E., & Dent, G. (2005). Chapter 2: The Raman experiment - Raman instrumentation, sample presentation, data handling and practical aspects of interpretation. In E. Smith, & G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (pp. 23-70). Glasgow: John Wiley & Sons, Ltd.
- Sokic, M., Markovic, B., & Zivkovic, D. (2009). Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Hidrometallurgy* , 273-279.
- Steudel, R. (2003). *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I*. Berlin: Springer.
- Steudel, R. (2003). *Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II*. Berlin: Springer.
- Stokes, D. (2008). Chapter 2 : Principles of SEM. In D. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)* (pp. 17-62). Cornwall: John Wiley and Sons, Ltd.
- Viramontes Gamboa, G., Peña Gomar, M. M., & Dixon, D. (2010). Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. *Hydrometallurgy* , 105, 140-147.
- Viramontes Gamboa, G., Riviera Vasquez, B., & Dixon, D. (2007). The active-passive behavior of chalcopyrite: Comparative study between electrochemical and leaching responses. *Journal of The Electrochemical Society* , 154 (6), C299-C311.
- Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*. New Jersey: Wiley-VCH.
- Yévenes, L. (2009). *The kinetics of dissolution of chalcopyrite in chloride media*. Murdoch: Murdoch University.