



Universidad de Concepción

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Estudio del efecto de la luz visible en la electrodisolución de calcopirita

Tesis para optar al grado de Magíster en Ingeniería Metalúrgica

Por: Vicente Alonso Bustamante Villouta

Profesor Guía: Dra. Eugenia Araneda Hernández

Concepción, Chile 2023

Dedicatoria

A mi familia, quienes me dieron la confianza y la convicción de enfrentar este nuevo desafío personal y que siempre me apoyaron.

A mis Padres, José Bustamante Berrocal y Marianela Villouta Rocha, que siempre me brindaron sus consejos y sabiduría, los cuales me sirvieron para seguir siempre adelante.

A mi Hermanos, José (Jota) Bustamante Villouta, que siempre me dio recomendaciones para afrontar esta etapa y por ser un apoyo en todo ámbito y a Francisco (Panchi) Bustamante Villouta, que siempre me sacó una sonrisa en los momentos oportunos.

A mis amistades, tanto las que tenía antes de ingresar al magíster como las que formé dentro del postgrado, por siempre darme palabras de aliento durante este proceso y por los buenos ratos que hemos pasado juntos.

Vicente Alonso Bustamante Villouta

Agradecimientos

A mi familia, la cual me entregó la confianza y el apoyo para enfrentar este nuevo desafío.

A mis amistades, que con sus constantes ánimos me motivaron a seguir adelante.

A la profesora Eugenia Araneda, por su apoyo en mi postulación al programa de magíster, por las sugerencias y los consejos que me brindó durante este trabajo de investigación.

Al profesor Victor Parra por su colaboración en este trabajo de investigación.

Al profesor Fernando Betancourt, por su apoyo en mi postulación al programa de magíster.

A los profesores Leopoldo Gutiérrez y Andrés Ramírez, por su aporte con mineral, los cuales fueron bien aprovechados en este trabajo.

A Edgardo Lorza, Priscila Ceballos, Ricardo Roa y Patricio Leonelli por su apoyo en el trabajo de laboratorio.

A Erick Flores, por su ayuda con las piezas que fabricó mediante impresión 3D, claves para el montaje experimental.

Al profesor Manuel Melendrez y a Victoria Benítez, por las mediciones de espectroscopía Raman realizadas.

A Camila Mora, por su ayuda en el análisis de los espectros Raman tratados en esta investigación

A todos ellos, muchas gracias.

A Víctor Cortés, por las mediciones de longitud de onda de la fuente de luz utilizada en esta investigación y por su ayuda en la interpretación de los espectros Raman

A todos ellos, muchas gracias.

Vicente Alonso Bustamante Villouta

Resumen

La calcopirita es la mena principal de cobre en el mundo y tradicionalmente se procesa por vía pirometalúrgica, sin embargo, ante problemáticas como la disminución de las leyes de cobre, la presencia de elementos como el As, Bi y Sb que complejizan la composición del mineral, el agotamiento de mineral oxidado de cobre que dejaría inutilizada la capacidad instalada de la vía SX-EW y por las normas ambientales cada vez más exigentes, la vía hidrometalúrgica se muestra como una opción viable para enfrentar cada una de estas problemáticas. No obstante, la calcopirita es un sulfuro cuya cinética de lixiviación es extremadamente lenta, por lo cual es de gran relevancia investigar posibles mecanismos para acelerar este proceso.

Debido a la naturaleza semiconductor de la calcopirita se plantea el uso de luz visible en el proceso de lixiviación, donde la hipótesis planteada por el autor es que la luz visible modifica el comportamiento electroquímico de la disolución oxidante de la calcopirita en el proceso de lixiviación mientras la capa de productos formada se comporte como un semiconductor tipo n, lo cual ocurre dentro de un intervalo óptimo de potencial. Fuera de estos valores, la capa formada tendrá un comportamiento tipo p y la luz no afectará la oxidación del mineral.

La hipótesis planteada fue puesta a prueba mediante distintas técnicas electroquímicas a un electrodo de calcopirita en una solución de ácido sulfúrico a 30 g/l, donde el electrodo fue iluminado por una fuente de luz LED de 10 W y variando la longitud de onda. Estas pruebas tenían como fin cuantizar el efecto de la luz visible mediante parámetros cinéticos, que fueron obtenidos mediante voltametría lineal y por determinación de la resistencia a la polarización. Por otro lado, se realizaron pruebas de capacitancia con el fin de determinar el comportamiento semiconductor de la calcopirita en función del potencial aplicado. Luego, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se planteó un circuito equivalente con el fin de proponer (de manera parcial) un mecanismo de reacción a un potencial tipo n (300 mV/Ag|AgCl) y a un potencial tipo p (850 mV/Ag|AgCl). Finalmente, se polarizaron electrodos a estos potenciales en distintas condiciones de iluminación, los cuales fueron posteriormente caracterizados mediante espectroscopía Raman.

Como resultado, se determinó que el uso de luz visible causó el aumento en la densidad de corriente de intercambio en la oxidación de la calcopirita en comparación con la condición de oscuridad, pero

no afecta a la resistencia a la polarización a 25 °C, mientras que a 45 °C sí se muestra una disminución de este parámetro. Por otro lado, mediante EIS y la caracterización por espectroscopía Raman se plantea que en potenciales tipo n, la capa de productos estaría conformada por un polisulfuro no estequiométrico del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, cuya formación se ve afectada de manera positiva al aplicar luz visible en el sistema, en cambio, a potenciales tipo p la capa de productos estaría conformada por polisulfuros de tipo $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ y por azufre elemental, capa que no se vería afectada por el uso de luz visible.

De este trabajo de investigación se concluye que la luz visible afecta de manera positiva a la lixiviación de calcopirita en una solución de ácido sulfúrico cuando la capa de productos formada tiene un comportamiento tipo n, en cambio, en condiciones altamente oxidantes, la capa de productos formada tiene un comportamiento tipo p, la cual no se ve afectada por el uso de luz visible.

Abstract

Chalcopyrite is the main copper ore in the world, which is traditionally processed by the pyrometallurgical means, however, given problems such as the decrease in copper grades, the presence of elements such as As, Bi and Sb that make the composition more complex. of ore, the depletion of oxidized copper ore that would leave the installed capacity of the SX-EW road unused, and due to increasingly demanding environmental regulations, the hydrometallurgical route appears as a viable option to address each of these problems. However, chalcopyrite is a sulfide whose leaching kinetics is extremely slow, so it is highly relevant to investigate possible mechanisms to accelerate the process.

Due to the semiconducting nature of chalcopyrite, the use of visible light in the leaching process is proposed, where the hypothesis put forward by the author is that visible light modifies the electrochemical behaviour of the oxidising solution of chalcopyrite in the leaching process as long as the product layer formed behaves as an n-type semiconductor, which occurs within an optimal range of potential. Outside this range, the formed layer will have a p-type behaviour and light will not affect the oxidation of the mineral.

The proposed hypothesis was tested by different electrochemical techniques on a chalcopyrite electrode using a 30 g/l sulfuric acid solution, where the electrode was illuminated by a 10 W LED light source, whose wavelength was varied. These tests were intended to quantify the visible light effect by kinetics parameters, which were obtained by linear sweep voltammetry and polarization resistance technique. On the other hand, capacitance tests were analyzed to determine the semiconductive behavior of the chalcopyrite in function of the applied potential. Then, using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) an equivalent circuit was determined to propose (partially) a reaction mechanism in a n-type potential (300 mV/Ag|AgCl) and in a p-type potential (850 mV/Ag|AgCl). Finally, chalcopyrite electrodes were polarized in different illumination conditions, which were characterized by Raman spectroscopy.

As a result, it was obtained that in the oxidation of chalcopyrite, the exchange current density increased when the electrode was illuminated by visible light in comparison with the dark condition. The polarization resistance wasn't affected using visible light in 25 °C, while at 45 °C the polarization resistance decreases in illumination condition. By the other hand, using EIS and characterization by

Raman spectroscopy, it is suggested that in n-type potentials the product layer would be made up of a non-stoichiometric polysulfide of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$ type, which is positively affected by applying visible light. In the system, on the other hand, at p-type potentials, the product layer would be made up of $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ type polysulfides and elemental sulfur which would not be affected using visible light.

From this research work was concluded that the visible light affects positively the chalcopyrite leaching in sulfuric acid solution when the product layer has a n-type behavior, instead, in highly oxidative condition the product layer has an p-type layer, which is not affected using visible light.

Índice

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Introducción | 1 |
| 1.1 | Planteamiento del problema | 1 |
| 1.2 | Hipótesis | 2 |
| 1.3 | Objetivos..... | 2 |
| 2 | Antecedentes | 4 |
| 2.1 | Lixiviación de calcopirita | 4 |
| 2.2 | Cinética electroquímica | 10 |
| 2.3 | Semiconductores..... | 16 |
| 2.4 | Electroquímica de semiconductores | 19 |
| 2.5 | Fotoelectroquímica de semiconductores | 22 |
| 3 | Estado del Arte | 26 |
| 4 | Metodología | 34 |
| 4.1 | Materiales, equipamiento y montaje experimental..... | 34 |
| 4.2 | Plan de pruebas experimentales..... | 37 |
| 4.2.1 | Mediciones electroquímicas | 38 |
| 5 | Resultados | 41 |
| 5.1 | Comportamiento electroquímico: curvas de polarización | 41 |
| 5.2 | Determinación de la resistencia a la polarización | 46 |
| 5.3 | Medición de capacitancia: diagramas de Mott-Schottky..... | 48 |

| | | |
|-----|---|------|
| 5.4 | Comportamiento electroquímico por EIS..... | 52 |
| 5.5 | Formación de capa de productos | 58 |
| 5.6 | Comentario general..... | 62 |
| 6 | Conclusiones y Perspectivas | 65 |
| 7 | Anexos..... | A-1 |
| 7.1 | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) | A-1 |
| 7.2 | Procesamiento de espectro Raman | A-5 |
| 7.3 | Longitudes de onda de fuente de luz. | A-6 |
| 7.4 | Diagramas de Evans y parámetros de Tafel de Voltametría lineal..... | A-8 |
| 7.5 | Resultados R_p | A-17 |
| 7.6 | Código para ajuste de curvas de EIS. | A-25 |
| 7.7 | Ajustes de curvas de EIS | A-28 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Fe-S-H ₂ O a 25 °C y 0.1 MPa (adaptado de Havlík, 2008)..... | 4 |
| Figura 2.2. Distribución de especies de azufre a distintos potenciales en la capa de productos (adaptado de (Ghahremaninezhad et al., 2013)). | 7 |
| Figura 2.3 Efecto del NaCl en la recuperación de Cu (adaptado desde Zhong y Li, 2019)..... | 8 |
| Figura 2.4. Resultados de DRX a distintas concentraciones de NaCl (adaptado desde Zhong y Li, 2019)..... | 9 |
| Figura 2.5. Mecanismo propuesto por Zhong y Li, 2019..... | 9 |
| Figura 2.6. Mecanismos involucrados en una reacción electroquímica (adaptado de Lvov, 2015). | 11 |
| Figura 2.7. Determinación de i_0 mediante la ecuación de Tafel. | 14 |
| Figura 2.8. Método gráfico para la determinación de R_p | 15 |
| Figura 2.9 Diagrama de bandas del sodio (adaptado de Smith et al., 2019)..... | 16 |
| Figura 2.10. Diagrama de bandas de un semiconductor (adaptado de Bott, 1998)..... | 17 |
| Figura 2.11. Estructura cristalina de la calcopirita (adaptado desde Córdoba et al., 2008). | 18 |
| Figura 2.12. Diagrama de bandas de la calcopirita (Córdoba et al., 2008). | 19 |
| Figura 2.13 Diagrama de bandas de semiconductores a) tipo n b) tipo p (Bott, 1998)..... | 19 |
| Figura 2.14 Potencial eléctrico en la interfase del electrodo-electrolito para un metal y para un semiconductor (adaptado de González Velasco, 2010). | 20 |
| Figura 2.15. Circuito equivalente de la interfase semiconductor-electrolito (adaptado de Rajeshwar, 2007)..... | 21 |
| Figura 2.16. Determinación de E_{fb} en un semiconductor tipo n..... | 22 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.17 Espectro electromagnético (elaboración propia). | 23 |
| Figura 2.18 Condición energética para que la luz visible excite un electrón en un semiconductor. 24 | 24 |
| Figura 2.19. Semiconductor tipo n iluminado (adaptado de Bott, 1998). | 25 |
| Figura 2.20. Semiconductor tipo p, a) $E > E_{fb}$, b) $E = E_{fb}$, c) $E < E_{fb}$ (Adaptado de Bott, 1998). | 25 |
| Figura 3.1 Mecanismo planteado para la lixiviación de calcopirita basado en los valores de potencial (fuente: Huang et al., 2020)..... | 26 |
| Figura 3.2. Efecto de la luz visible sobre la lixiviación de A) calcopirita B) covelina C) calcosina (adaptado desde Yepsen et al., 2018)..... | 27 |
| Figura 3.3 Concentración de cobre disuelto (adaptado de Zhao et al., 2020)..... | 27 |
| Figura 3.4. Efecto de la luz en la región A (adaptado de Crundwell et al., 2015)..... | 29 |
| Figura 3.5. Efecto de la luz en la región B (adaptado de Crundwell et al., 2015) | 29 |
| Figura 3.6. Efecto de la luz en la región C (adaptado de Crundwell et al., 2015) | 29 |
| Figura 3.7 Diagrama de Mott-Schottky obtenido por Crundwell et al. (área de trabajo de 25 mm ²) (adaptado desde Crundwell et al., 2015). | 30 |
| Figura 3.8 Corriente anódica bajo diodos laser (adaptado desde Nicol, 2016)..... | 31 |
| Figura 3.9 Reducción de Cu ²⁺ y Fe ³⁺ bajo iluminación periódica (adaptado desde Nicol y Zhang, 2016)..... | 31 |
| Figura 3.10. Efecto de la luz visible en la lixiviación de i) Pirita ii) Esfalerita (adaptado desde Crundwell, 2021)..... | 32 |
| Figura 4.1. A) Esquema del montaje experimental utilizado B) Ubicación de los electrodos en la celda. | 34 |
| Figura 4.2. Montaje experimental | 35 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.3. i) Esquema de electrodo de calcopirita ii) Fotografía de electrodo de calcopirita. | 37 |
| Figura 5.1. Diagrama de Evans de la muestra Cpy-1 en condición de oscuridad a 25, 35 y 45 °C.. | 41 |
| Figura 5.2. Diagramas de Evans en distintas condiciones de iluminación a) 25 °C b) 45 °C. | 43 |
| Figura 5.3. Curvas de polarización en distintas condiciones de iluminación entre 0.2 y 0.8 V a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C. | 44 |
| Figura 5.4. Dependencia tipo Arrhenius de la densidad de corriente de intercambio con la temperatura en distintas condiciones de iluminación. | 46 |
| Figura 5.5. Resistencia a la polarización en distintas condiciones de irradiación a) 25 °C y b) 45 °C. | 47 |
| Figura 5.6. Diagrama de Mott-Schottky de Cpy-1 a 25 °C (área 19.96 mm ²)..... | 49 |
| Figura 5.7. Diagrama de Mott-Schottky de Cpy-2 a) 25 °C b) 45 °C (área 17.89 mm ²)..... | 50 |
| Figura 5.8. Diagramas de Evans y de Mott-Shottky, a) 25 y b) 45 °C. | 52 |
| Figura 5.9. Resultados de EIS a 300 mV a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode Z c) Diagrama de Bode ϕ y a 850 mV d) Diagrama de Nyquist e) Diagrama de Bode Z f) Diagrama de Bode ϕ (área 15.3 mm ²). | 54 |
| Figura 5.10. Circuito equivalente a 300 mV. | 55 |
| Figura 5.11. Circuito equivalente a 850 mV. | 57 |
| Figura 5.12. Electrodo polarizado a 300 mV sin luz (área 15.27 mm ² i) antes de la prueba ii) después de la prueba. | 58 |
| Figura 5.13. Electrodo polarizado a 850 mV sin luz (área 20.18 mm ² i) antes de la prueba ii) después de la prueba. | 58 |
| Figura 5.14. Electrodo polarizado a 300 mV con luz roja (área 20.16 mm ² i) antes de la prueba ii) después de la prueba..... | 59 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.15. Electrodo polarizado a 850 mV, prueba 1, con luz roja (área 21.2 mm ² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba. | 59 |
| Figura 5.16. Electrodo polarizado a 850 mV, prueba 2, con luz roja (área 19.96 mm ² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba. | 60 |
| Figura 5.17. Electrodo polarizado a 300 mV luz azul (área 16.84 mm ² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba. | 60 |
| Figura 5.18. Electrodo polarizado a 850 mV luz azul, prueba 1, (área 18.82 mm ² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba. | 61 |
| Figura 5.19. Electrodo polarizado a 850 mV luz azul, prueba 2, (área 12.86 mm ² i) antes de la prueba ii) después de la prueba. | 61 |
| Figura 5.20. Espectro Raman de a) mineral Cpy-2 b) 300 mV c) 850 mV. | 62 |
| Figura 7.1. Representación de un circuito R ₁ (R ₂ C ₁) con R ₁ = 50 Ω, R ₂ = 100 Ω y C ₁ = 2×10 ⁻⁶ F 1) Diagrama de Nyquist, 2) Diagramas de Bode (○: Z , ◇: φ) | A-3 |

Índice de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 2.1. Reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de la calcopirita a distintos potenciales (Ghahremaninezhad et al., 2010). | 6 |
| Tabla 2.2. Reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo de pasta de carbón de calcopirita a distintos potenciales (Nava y González, 2006)..... | 8 |
| Tabla 3.1 Porcentajes de distribución de azufre en la capa de productos (Zhao et al., 2020)..... | 28 |
| Tabla 3.2. Valores de banda prohibida y su resistencia a la disolución (fuentes: Córdoba et al., 2008; Crundwell, 2021; Pauporte & Lincot, 1995; Xu & Schoonen, 2000; Yepsen et al., 2018)..... | 33 |
| Tabla 4.1 Variables de estudio. | 37 |
| Tabla 4.2. Diseño experimental de la investigación..... | 40 |
| Tabla 5.1. Densidad de corriente de intercambio a distintas condiciones de irradiación y temperatura. | 45 |
| Tabla 5.2. Valores de i_0 calculados desde R_p | 48 |
| Tabla 5.3. Valores de E_{fb} obtenidos y consultados en la literatura. | 50 |
| Tabla 5.4. Parámetros ajustados del circuito equivalente a 300 mV/Ag AgCl | 55 |
| Tabla 5.5. Parámetros ajustados del circuito equivalente a 850 mV..... | 57 |
| Tabla 7.1. Impedancia operacional y en corriente alterna de distintos elementos en un circuito ... | A-2 |

Nomenclatura

Ag/AgCl: Electrodo de referencia plata-cloruro de plata

A_a : Coeficiente de intersección anódico de Tafel

A_c : Coeficiente de intersección catódico de Tafel

BC: Banda de conducción

BV: Banda de valencia

BG: Banda prohibida (Band gap)

b_a : Pendiente anódica de Tafel

b_c : Pendiente catódica de Tafel

CPE: Elemento de fase constante

E: Potencial aplicado

E_a : Energía de activación

E_h : Potencial termodinámico

E° : Potencial estándar

E_{fb} : Potencial de banda plana

E_F : Energía de Fermi

E_w : Energía asociada a una onda electromagnética

ENH: Electrodo de referencia estándar de hidrógeno

e: Carga eléctrica elemental (1.602×10^{-19} C)

e^- : Electrón

f: Frecuencia (Hz)

h : Constante de Planck (6.626×10^{-34} J·s)

h^+ : Hueco

i : densidad de corriente ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ó $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

i_0 : densidad de corriente de intercambio ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ó $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)

j : Unidad imaginaria ($j^2 = -1$)

n : Moles de electrones, potencia de elemento de fase constante

Q : Constante de elemento de fase constante

R : Constante universal de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R_p : Resistencia a la polarización

T : Temperatura

UV: Ultravioleta

Z : Impedancia (Ω ó $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

$|Z|$: Módulo de Z (Ω ó $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Z' : Parte real de Z (Ω ó $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Z'' : Parte imaginaria de Z (Ω ó $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

Símbolos Griegos

α : Coeficiente de transferencia de carga anódico

β : Coeficiente de transferencia de carga catódico

κ : Constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

λ : Longitud de onda (nm)

ν : Frecuencia fotónica (s^{-1})

ϕ : Fase de Z

σ : Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)

μ : Movilidad electrónica ($m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)

η : Sobrepotencial

ω : Frecuencia angular ($rad\cdot s^{-1}$)

1 Introducción

1.1 Planteamiento del problema

La calcopirita (CuFeS_2) es una de las menas más importantes para la extracción de cobre debido a su gran abundancia en los yacimientos cupríferos. Alrededor del 80-85% de este mineral es tratado por la vía pirometalúrgica (Y. Li et al., 2013), no obstante, esta vía presenta problemáticas como la disminución de las leyes de Cu, que la mineralogía de los yacimientos es más compleja, en particular, por el aumento en el contenido de elementos como el As, Sb, Bi, entre otros y que la captura de SO_2 en las fundiciones debe ser más eficiente debido a una normativa ambiental cada vez más estricta, por lo que se requiere de la definición de nuevas rutas de tratamiento para menas que contengan este mineral. Además, un concentrado que posee un contenido alto de As requiere un tratamiento previo a la etapa de fusión, por ejemplo, tostar el concentrado para eliminar este elemento (Y. Zhao et al., 2021), lo cual encarece el proceso.

Es por todo lo anterior que, en los últimos años, se realizan esfuerzos para tratar la calcopirita por la vía hidrometalúrgica, ya que (a diferencia de la vía tradicional) esta no produce emisiones gaseosas, se puede tratar mayor cantidad de material y se obtendría un PLS¹ que podría seguir la ruta SX-EW² para la producción de cátodos de cobre. Además, se podría aprovechar la capacidad instalada de esta línea, y enfrentar de mejor manera el agotamiento de las reservas de mineral oxidado de cobre. Cabe mencionar que, en los últimos años, la industria minera de Chile ha privilegiado la exportación de concentrados debido a la limitada capacidad de producción de las fundiciones nacionales. El desarrollo de métodos hidrometalúrgicos para sulfuros de cobre permitiría generar productos con un valor agregado más alto (por ejemplo, cátodos de cobre electrolítico), y aprovechar las instalaciones disponibles de extracción por solventes y de electro-obtención.

Sin embargo, en la actualidad los procesos hidrometalúrgicos de este mineral no son económicamente competitivos con respecto a la vía pirometalúrgica debido a que la cinética del proceso de lixiviación de calcopirita es extremadamente lenta, lo que es atribuido a la formación de una capa de productos

¹ PLS: Pregnant Leach Solution, solución rica de lixiviación

² SX: Solvent Extraction (Extracción por solventes), EW: Electro-winning (Electro-obtención)

que pasiva la superficie del mineral. Esto provoca que la extracción de cobre por estos métodos sea baja, lo cual los hace poco atractivos comparados con la ruta pirometalúrgica.

Por otro lado, aun no hay consenso en la composición química de la capa de productos que se forma al lixiviar la calcopirita, siendo reportado en la literatura compuestos como el azufre elemental, polisulfuros no estequiométricos de cobre y hierro, polisulfuros no estequiométricos de hierro, jarositas, covelina, entre otros (Y. Li et al., 2013; O'Connor & Eksteen, 2020; Tian et al., 2021).

Existen estudios enfocados en mejorar el rendimiento de la lixiviación de la calcopirita, realizados en diferentes medios, uso de agentes oxidantes de diversa naturaleza, condiciones de alta presión e intervalos amplios de temperatura, sin embargo, los resultados no han sido del todo satisfactorios para ser aplicados a nivel industrial (Ji et al., 2022; Watling, 2013, 2014)

Debido a las propiedades semiconductoras de los minerales sulfurados y al uso de especies sulfuradas para procesos fotoelectroquímicos es que se vislumbra como una alternativa el uso de luz visible en el proceso de lixiviación de calcopirita (Crundwell, 2021; Crundwell et al., 2015; Yepsen et al., 2021; C. xiao Zhao et al., 2020).

1.2 Hipótesis

Se plantea que la luz visible modifica el comportamiento electroquímico de la disolución oxidante de la calcopirita en el proceso de lixiviación mientras la capa de productos formada se comporte como un semiconductor tipo n, lo cual ocurre dentro de un intervalo de potencial. Fuera de este, la capa formada tendrá un comportamiento tipo p y la luz no afectará la oxidación del mineral (Bustamante, 2020).

1.3 Objetivos

El objetivo general de esta investigación es realizar un estudio experimental mediante técnicas electroquímicas del efecto de la luz visible en la electrodisolución de la calcopirita.

Por otro lado, los objetivos específicos planteados son:

- OE 1: Estudiar el efecto de la luz visible en la cinética de electrodisolución de calcopirita

- OE 2: Identificar la capa de productos formada en distintas condiciones de iluminación.

2 Antecedentes

2.1 Lixiviación de calcopirita

La lixiviación de calcopirita involucra reacciones del tipo óxido-reducción, ya que este mineral debe ser oxidado para liberar el cobre contenido por este a la solución, y para que esto ocurra, necesariamente se debe utilizar un agente oxidante, el cual se debe reducir para producir la transferencia de electrones entre las especies electroactivas presentes. En la Figura 2.1, se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Fe-S-H₂O a 25°C.

Del diagrama de Pourbaix se observa que para liberar a la solución el cobre del mineral, la solución debe tener un potencial mayor a 0.4 V/ENH (aproximadamente) en un intervalo de pH entre 0 y 4. Sin embargo, no basta con la información mostrada en el diagrama de Pourbaix, debido a que este solamente mostraría la factibilidad termodinámica del proceso de lixiviación, por ende, es necesario conocer el comportamiento cinético y fenomenológico de este mineral en el medio descrito para tener este sistema completamente caracterizado.

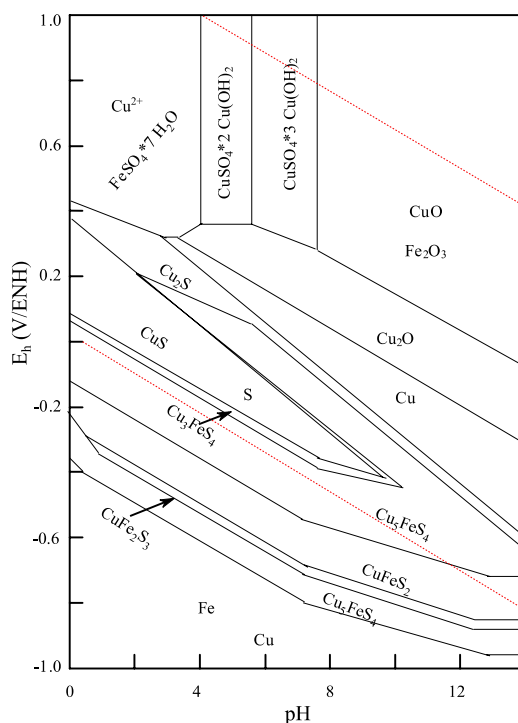
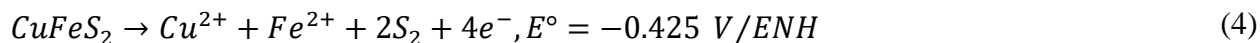


Figura 2.1 Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Fe-S-H₂O a 25 °C y 0.1 MPa (adaptado de Havlík, 2008)

En el trabajo de revisión hecho por Y. Li et al., 2013, se discuten los mecanismos de lixiviación de calcopirita reportados en la literatura. En el presente trabajo, se informarán los resultados de investigaciones realizadas en medios donde se utilice el ácido sulfúrico como electrolito soporte y el uso de O_2 y Fe^{3+} como agentes oxidantes. En soluciones ácidas y en ausencia de O_2 , el Cu se libera de la calcopirita como Cu^{2+} según la ecuación (1). Esta reacción se clasifica como una disolución no oxidativa debido a que la valencia del S no se modifica y no hay una transferencia neta de electrones. Por otro lado, cuando hay presencia de oxígeno disuelto en una solución ácida, la reacción de disolución de la calcopirita estaría representada por la reacción (2).



Por otro lado, en presencia de Fe^{3+} como agente oxidante, la reacción propuesta por Koleini et al. es la que se presenta en la reacción (3), la cual se puede descomponer en las semirreacciones (4) y (5).



En presencia de Cu^{2+} y Fe^{2+} en la solución, Hiroyoshi et al. proponen un mecanismo de reacción de dos pasos a potenciales entre 560 y 630 mV/ENH, según las reacciones (6) y (7) (Hiroyoshi et al., 2008; Y. Li et al., 2013):



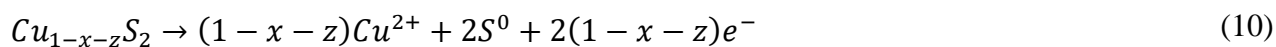
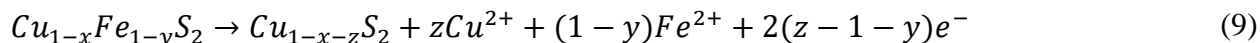
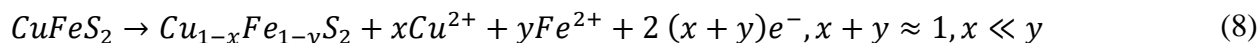


En la Tabla 2.1, se presentan las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de la calcopirita a medida que aumenta el potencial de la solución (Ghahremaninezhad et al., 2010), donde se observa que a potenciales menores a 740 mV/ENH hay una disolución parcial de la calcopirita, en la cual se disuelve más hierro que cobre, especie que se le denomina polisulfuro no estequiométrico deficiente en Fe, $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2$. A potenciales mayores ocurre la disolución del Fe restante en la superficie, formándose sobre la primera capa un sulfuro no estequiométrico de cobre, $Cu_{1-x-z}S_2$. A potenciales entre 1060 y 1340 mV/ENH se identifica la formación de CuS, mientras que a potenciales mayores a 1340 mV/ENH esta capa se disuelve, sin embargo, también se forman jarositas en la superficie donde ocurre la reacción.

Tabla 2.1. Reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de la calcopirita a distintos potenciales (Ghahremaninezhad et al., 2010).

| Potencial (V/ENH) | Reacción(es) |
|----------------------|---|
| < 0.74 | $CuFeS_2 \rightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2 + xCu^{2+} + yFe^{2+} + 2(x+y)e^-$ $y \gg x$ |
| 0.74-0.94 | $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2 \rightarrow Cu_{1-x-z}S_2 + zCu^{2+} + (1-y)Fe^{2+} + 2(z+1-y)e^-$ $Cu_{1-x-z}S_2 \rightarrow (1-x-z)Cu^{2+} + 2S^0 + 2(1-x-z)e^-$ |
| 0.94 - 1.06 | $CuFeS_2 + 8H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 17e^-$ y/o $CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$ |
| 1.06 - 1.34 | $2CuFeS_2 + 13H_2O \rightarrow 0.75CuS + 1.25Cu^{2+} + Fe_2(SO_4)_3 + 0.25SO_4^{2-} + 26H^+ + 28e^-$ |
| > 1.34 | $CuS + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ y $3Fe_2(SO_4)_3 + (K, Na, H_3O)SO_4 + 12H_2O \rightarrow 2(K, Na, H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 6H_2SO_4$ |

Algo similar es propuesto por Hackl et al., quienes reportan la formación de un polisulfuro no estequiométrico deficiente en Fe, seguido de la formación de un sulfuro no estequiométrico de Cu, el cual finalmente libera el cobre a la solución, dejando como producto sólido, azufre elemental. Esta secuencia se modela con las siguientes semirreacciones de oxidación (Hackl et al., 1995):



En esta secuencia, la formación de $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$ de acuerdo con la ecuación (8), es la reacción que presenta la cinética más rápida, mientras que la disolución de $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ según (10) es la etapa que presenta la cinética más lenta.

Ghahremaninezhad et al. en 2013 reportan la distribución de especies portadoras de azufre identificadas en la capa de productos formada, donde se observa una mayor presencia de especies monosulfuro en una zona de potencial denominada “región pasiva”, la cual se encuentra entre 550 y 870 mV/ENH. Esto se presenta en la Figura 2.2.

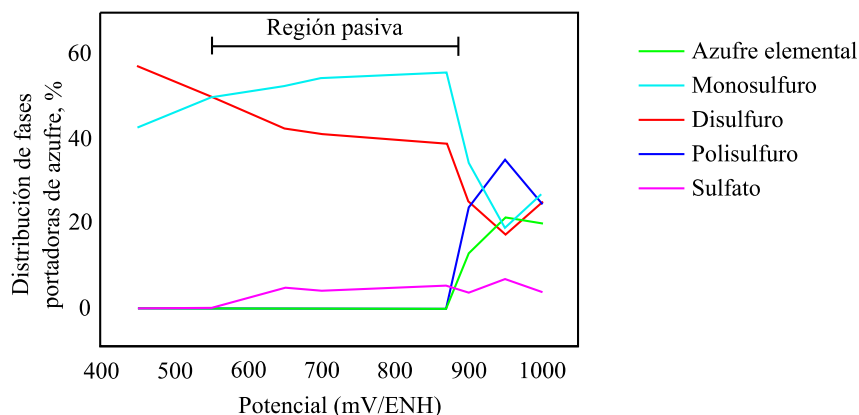


Figura 2.2. Distribución de especies de azufre a distintos potenciales en la capa de productos (adaptado de (Ghahremaninezhad et al., 2013)).

En un estudio electroquímico realizado por Nava y González en 2006 también se proponen las reacciones que ocurren en un electrodo de calcopirita en una solución de 1.7 mol/dm^3 de ácido sulfúrico en función del potencial aplicado, las cuales se presentan en la Tabla 2.2. A diferencia de lo propuesto por Ghahremaninezhad et al. en 2010, Nava y González plantean la disolución parcial de todos los elementos presentes en la calcopirita, donde se libera Cu^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} a la solución. Los autores proponen la formación de un polisulfuro no estequiométrico de cobre deficiente en hierro, el

cual tendría un efecto pasivante entre 615 y 1015 mV/ENH, mientras que el polisulfuro formado entre 1015 y 1085 mV/ENH se comportaría activamente, por ende, habría una mayor disolución.

Tabla 2.2. Reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie de un electrodo de pasta de carbón de calcopirita a distintos potenciales (Nava y González, 2006).

| Potencial (mV/ENH) | Reacción(es) |
|-----------------------|---|
| 615 - 1015 | $CuFeS_2 + 4tH_2O \rightarrow Cu_{1-r}Fe_{1-s}S_{2-t} + rCu^{2+} + sFe^{3+} + tSO_4^{2-} + 8tH^+ + (2r + 3s + 6t)e^-$ $s > r$ |
| 1015 - 1085 | $CuFeS_2 + 4zH_2O \rightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{3+} + zSO_4^{2-} + 8zH^+ + (2x + 3y + 6z)e^-$ $y > x$ |
| 1085 - 1165 | $2CuFeS_2 + 13H_2O \rightarrow 0.75CuS + 1.25Cu^{2+} + Fe_2(SO_4)_3 + 0.25SO_4^{2-} + 26H^+ + 28e^-$ $CuS + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^-$ y |
| > 1165 | $2CuFeS_2 + 16H_2O \rightarrow 2Cu^{2+} + Fe_2(SO_4)_3 + SO_4^{2-} + 32H^+ + 34e^-$ * La presencia de una especie química en la interfaz de la reacción * hace que ocurra la reacción $M^+ + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 6OH^- \rightarrow MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M^+ puede ser K^+ , Na^+ o H_3O^+ |

Según lo identificado en la literatura, hay concordancia en la formación de una capa de productos que tiene un efecto pasivante en la lixiviación ácida de la calcopirita, sin embargo, no existe claridad en su composición química. Esto ha motivado a investigar el uso de otros medios para lixiviar calcopirita como, por ejemplo, los medios clorurados. Zhong y Li en 2019 estudiaron el efecto del uso de NaCl en soluciones de H_2SO_4 (pH 1) sobre la lixiviación de calcopirita, donde reportan que al aumentar la concentración de Cl^- se logra una mayor extracción de cobre (Figura 2.3).

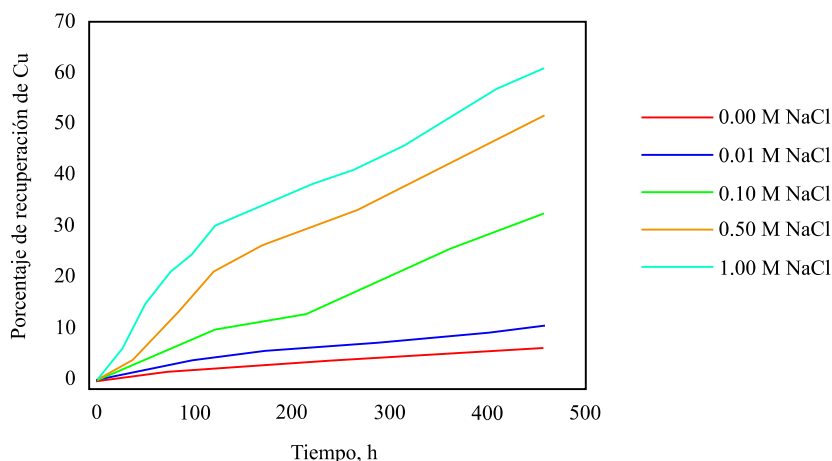


Figura 2.3 Efecto del NaCl en la recuperación de Cu (adaptado desde Zhong y Li, 2019)

Esto también es reportado por Torres et al. en 2019, quienes determinaron un aumento en la extracción de cobre al aumentar la concentración de Cl^- , lo cual se comprobó a distintas concentraciones de Cu^{2+} y a pH 1 y 2 (Torres et al., 2019). Por otro lado, Zhong y Li reportan la formación de una capa no estequiométrica de cobre y azufre cuando hay ausencia de NaCl en la solución, la cual pasiva la calcopirita. Al aumentar la concentración de NaCl se identificó la formación de azufre elemental (Figura 2.4).

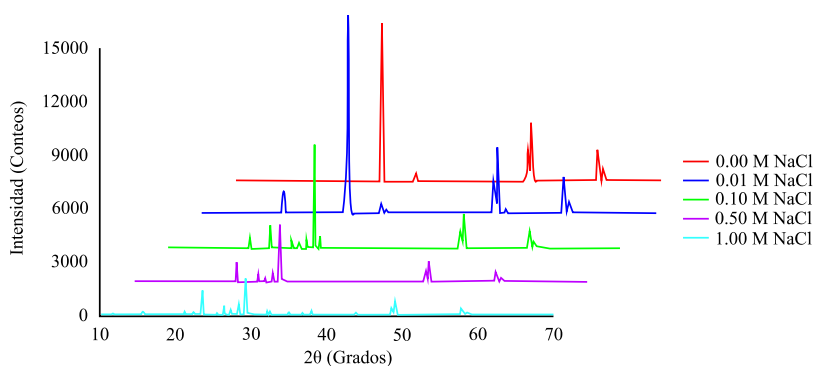


Figura 2.4. Resultados de DRX a distintas concentraciones de NaCl (adaptado desde Zhong y Li, 2019).

En base a los resultados obtenidos, los autores propusieron que en ausencia de Cl^- la capa de productos que se forma es un compuesto no estequiométrico de cobre y azufre, la cual es compacta y tiene un efecto pasivante sobre la calcopirita. En cambio, en presencia de este ion, el producto formado es azufre elemental de naturaleza porosa, lo cual permite que haya disolución del mineral (Figura 2.5).

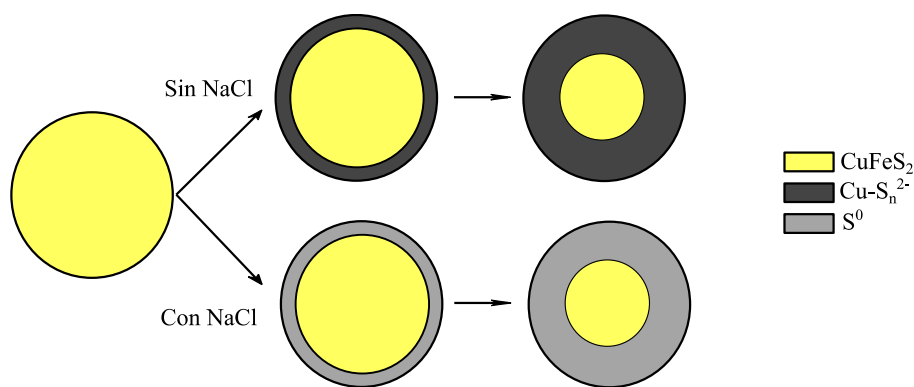


Figura 2.5. Mecanismo propuesto por Zhong y Li, 2019.

Si bien, existen estudios en la literatura en los cuales se ha reportado que en medios clorurados hay un aumento en la extracción de cobre desde la calcopirita, industrialmente estos medios se utilizan para la lixiviación de sulfuros secundarios de cobre (Ji et al., 2022; Watling, 2013, 2014). Además, cabe mencionar que un alto contenido de cloruro puede traer problemas en procesos posteriores a la lixiviación como, por ejemplo, la disminución de la extracción de cobre al utilizar determinados extractantes en la SX (Shakibania et al., 2020), una peor calidad de depósito catódico de cobre en la EW y la posible generación de cloro gaseoso en este mismo proceso (Cole et al., 2016). Además, es sabido que los medios clorurados son altamente corrosivos, lo cual conlleva la disminución de la vida útil de los equipos y reactores involucrados en los procesos (ASM International, 1993; Cole et al., 2016; Pagliero, 1997; Roberge, 2008).

2.2 Cinética electroquímica

Como se mencionó en la sección anterior, en el proceso de lixiviación de calcopirita ocurren reacciones de óxido-reducción, por lo que resulta conveniente analizar la cinética de este tipo de reacciones. En específico, se requiere analizar los fenómenos involucrados en un proceso electroquímico, las variables más relevantes y los parámetros que se requieren para describir la cinética de una reacción.

En una semirreacción electroquímica del tipo $Ox + ne^- \rightarrow Red$, donde Ox es la especie oxidada y Red es una especie reducida y ne^- representa la transferencia neta de electrones entre las especies, la velocidad de la semirreacción se relaciona con la densidad de corriente (i) de la siguiente manera (Fuller & Narb, 2018):

$$v = \frac{i}{nF} \quad (11)$$

Donde v es la velocidad de la semirreacción, n es el número de moles de electrones involucrados y F es la constante de Faraday ($\approx 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Para que ocurra la semirreacción, primero la especie Ox debe difundir por la capa límite de concentración hasta la superficie del electrodo, para luego adsorberse en la superficie del electrodo.

Una vez adsorbida, hay una transferencia de electrones desde el electrodo hacia la especie Ox para que ocurra la reacción de reducción, pasando a la especie Red, que se desprende de la superficie del electrodo (desorción) y finalmente difunde por la capa límite hacia el seno de la solución. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 2.6, donde el proceso más lento será el que limite la cinética de la reacción electroquímica.

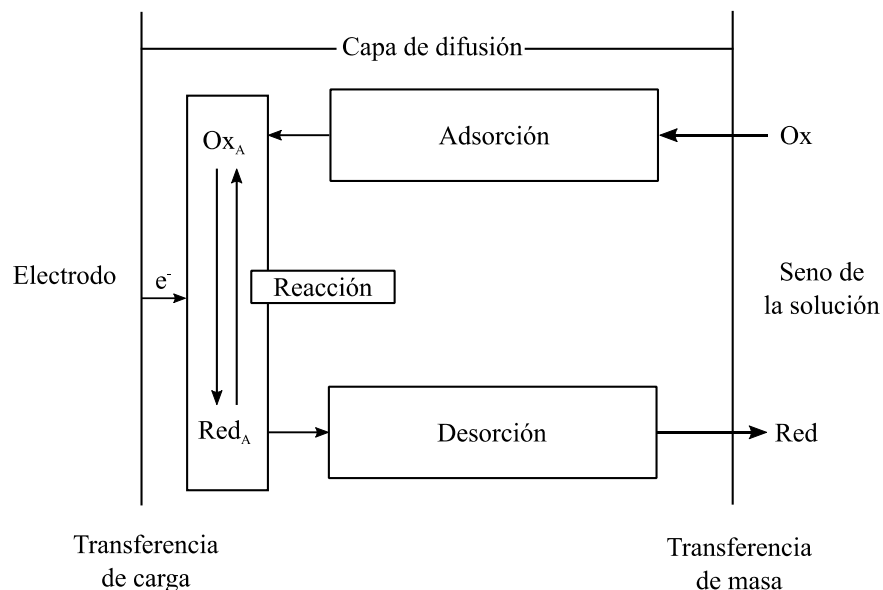


Figura 2.6. Mecanismos involucrados en una reacción electroquímica (adaptado de Lvov, 2015).

Cabe mencionar que la cinética de una reacción electroquímica puede ser afectada por el estado superficial y la naturaleza del electrodo, la formación de capas de productos que bloqueen sitios activos para la ocurrencia de la transferencia de carga, entre otros.

Cuando en un sistema electroquímico no hay corriente en el electrodo, el sistema tendrá una condición de potencial que puede ser medida. A este valor de potencial se le conoce como potencial de equilibrio, E_{eq} , definido por la ecuación de Nernst, mostrada en la ecuación (12), donde E° es el potencial de $Ox + ne^- \rightarrow Red$ en condiciones estándar, R es la constante universal de los gases, F es la constante de Faraday, n son los moles de electrones involucrados y (Ox) y (Red) son las actividades de las especies Ox y Red en la solución.

$$E_{eq} = E^{\circ} - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{(Red)}{(Ox)} \right) \quad (12)$$

Cuando en un sistema electroquímico se impone una corriente sobre el electrodo, ocurrirá una reacción en la interfase electrodo-solución, por lo que al medir el potencial del sistema este será diferente al E_{eq} . A este proceso se le conoce como polarización del electrodo y a la diferencia entre el potencial medido, E , y el potencial de equilibrio se le define como sobrepotencial, η (ecuación (13)). Si $\eta > 0$, la polarización será anódica, mientras que en el caso que $\eta < 0$, se tratará de una polarización catódica

$$\eta = E - E_{eq} = E - E_{i=0} \quad (13)$$

La dependencia de i con η en el proceso de transferencia de carga fue formulada por Butler y Volmer de acuerdo con la ecuación (14), donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, T es la temperatura absoluta (K), α es el coeficiente de transferencia de carga anódico y β es el coeficiente de transferencia catódico. Esta expresión es válida cuando la cinética de la reacción es controlada únicamente por transferencia de carga, ya que no considera el efecto de la transferencia de masa por difusión.

$$i = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{\beta n F}{RT} \eta \right) \right) \quad (14)$$

Cabe mencionar que, i_0 , sigue la ecuación de Arrhenius con la temperatura (ecuación (15)), donde E_a es la energía de activación y A es el factor preexponencial de i_0 , (K) (Fuller & Narb, 2018).

$$i_0 = A \cdot \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad (15)$$

A continuación, se presentarán aproximaciones de la ecuación de Butler-Volmer que resultarán de gran utilidad para este trabajo de investigación.

Para una polarización alta en el sentido anódico ($\eta \gg 0$), se puede despreciar el término exponencial de la reducción de la ecuación (15), lo que resulta:

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad (16)$$

Al linealizar esta ecuación y despejar η se obtiene la ecuación de Tafel para procesos anódicos.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln(i) - \frac{RT}{\alpha n F} \cdot \ln(i_0) \quad (17)$$

De manera similar, para una polarización alta en el sentido catódico ($\eta \ll 0$) se puede despreciar el término exponencial de la oxidación, quedando que:

$$i = -i_0 \cdot \exp\left(-\frac{\beta n F}{RT} \eta\right) \quad (18)$$

Al linealizar esta ecuación (se toma el valor absoluto de i) y despejar η se obtiene la ecuación de Tafel para procesos catódicos.

$$\eta = \frac{RT}{\beta n F} \cdot \ln(i_0) - \frac{RT}{\beta n F} \cdot \ln|i| \quad (19)$$

De las ecuaciones (17) y (19) se puede obtener la forma general de la ecuación de Tafel, donde se cambia el $\ln|i|$ por $\log|i|$.

$$\eta = A \pm b \cdot \log|i| \quad (20)$$

Cabe destacar que la condición de que la ecuación de Tafel se pueda aplicar es que $|\eta| \geq 0.120/n$ V (Fuller & Narb, 2018), sin embargo, también hay otros criterios, como por ejemplo, que $|\eta| \geq 30$ mV, dado que a sobrepotenciales demasiado altos pueden ocurrir procesos irreversibles, los cuales

dificultarían la definición de i_0 , el cual se define en una región más bien cercana al equilibrio (Lvov, 2015).

Se puede determinar i_0 al intersectar las rectas catódica y anódica de Tafel, tal como se muestra en la Figura 2.7. La utilidad de la aproximación de Tafel es la sencillez con la cual se pueden estimar los parámetros cinéticos i_0 , α y β en una reacción electroquímica a partir de los valores de las pendientes de Tafel y del coeficiente de intersección de Tafel.

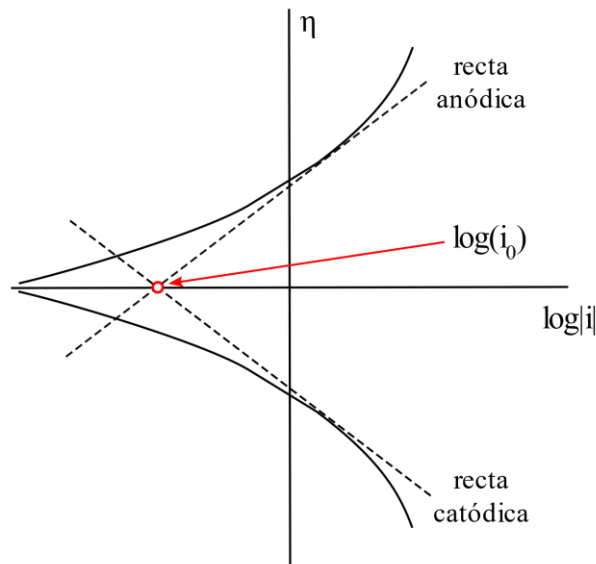


Figura 2.7. Determinación de i_0 mediante la ecuación de Tafel.

Cuando el electrodo es polarizado a pequeños valores de η ($|\eta| \leq 10$ mV) (Fuller & Narb, 2018; Lvov, 2015) los términos exponenciales de la ecuación de Butler-Volmer se pueden aproximar usando los primeros dos términos de sus respectivas series de Taylor:

$$\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \approx 1 + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \quad (21)$$

$$\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT}\eta\right) \approx 1 - \frac{\beta nF}{RT}\eta \quad (22)$$

Reemplazando estas expresiones en la ecuación (15) (asumiendo que $\alpha + \beta = 1$), se obtiene una expresión similar a la ley de Ohm, de la cual se puede definir la resistencia a la polarización (R_p) como se muestra a continuación.

$$\eta = \frac{RT}{nFi_0}i = R_p i \quad (23)$$

Se puede obtener R_p de manera experimental al trazar una recta que pase por el origen en un gráfico de i vs η , donde el inverso de la pendiente será el valor de este parámetro (ver Figura 2.8).

Dada la definición de R_p , a partir de este parámetro, se puede estimar el valor de i_0 en una condición cercana al equilibrio. Sin embargo, también se puede evaluar comparativamente la cinética de una reacción electroquímica, ya que un aumento en el valor de R_p indicaría una cinética más lenta, mientras que una disminución de R_p mostraría una cinética más rápida.

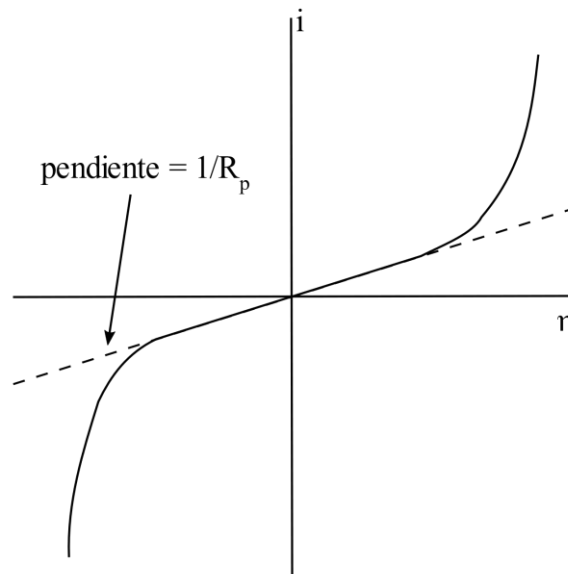


Figura 2.8. Método gráfico para la determinación de R_p .

2.3 Semiconductores

Un semiconductor es un material que tiene la capacidad de conducir una corriente eléctrica de manera diferente que un material conductor, pues estos materiales requieren de un aporte energético para poder conducir corriente eléctrica. Esto es explicado por el modelo de bandas de energía para electrones y metales sólidos, el cual propone que los electrones solo pueden ocupar niveles energéticos que están exactamente definidos por el principio de exclusión de Pauli (Smith et al., 2019). En la Figura 2.9, se presenta el diagrama de bandas del sodio en función del espaciamiento interatómico, donde se observa que el orbital 3s (banda de valencia) y el 3p (banda de conducción) se traslapan, por lo cual no se requiere de una gran cantidad de energía para excitar al electrón que se encuentra en el orbital 3s para que migre al 3p. Esta transferencia de electrones genera la conducción de una corriente eléctrica. El comportamiento descrito corresponde al de los materiales conductores.

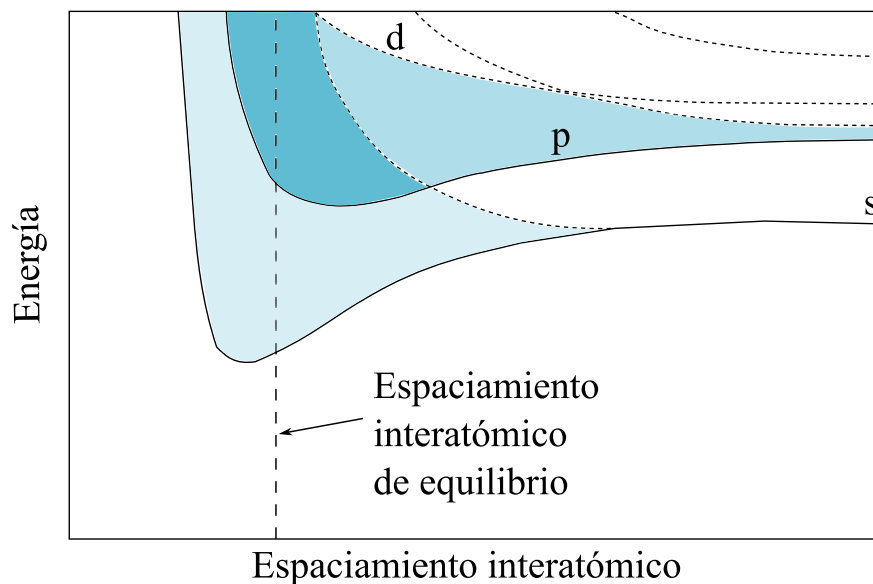


Figura 2.9 Diagrama de bandas del sodio (adaptado de Smith et al., 2019).

En un material semiconductor las bandas de conducción y de valencia no se traslapan debido a que existe un estado de energía prohibido, el cual se conoce como banda prohibida o *band gap* (BG). Por lo tanto, en un material semiconductor, se requiere de una determinada cantidad de energía para excitar

un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, la cual depende del valor de BG (Figura 2.10).

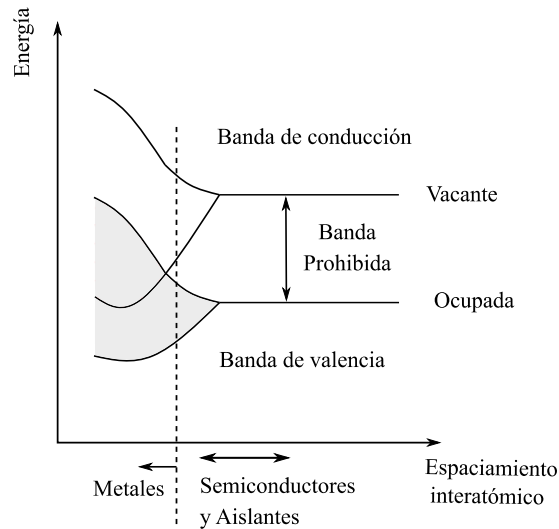


Figura 2.10. Diagrama de bandas de un semiconductor (adaptado de Bott, 1998).

Dependiendo del mecanismo de conducción, se pueden identificar tres tipos de semiconductores:

- **Intrínsecos:** Son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica se determina mediante sus propiedades conductivas inherentes, por ejemplo, el silicio.
- **Extrínsecos negativos o tipo n:** Son semiconductores que tienen un exceso de electrones debido a la presencia de impurezas, por ejemplo, silicio dopado de fósforo.
- **Extrínsecos positivos o tipo p:** Son semiconductores que tienen un déficit de electrones debido a la presencia de impurezas, lo cual provoca la existencia de huecos o vacancias, por ejemplo, silicio dopado de boro.

Para diferenciar a los semiconductores tipo n y tipo p, se debe tener en cuenta la siguiente relación de la conductividad:

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p$$

(24)

Donde σ es la conductividad eléctrica ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), n la densidad de electrones de conducción (m^{-3}), p la densidad de huecos de conducción (m^{-3}), μ_n es la movilidad de los electrones ($\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), μ_p es la movilidad de los huecos ($\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) y e es la carga eléctrica elemental (1.602×10^{-19} C).

En un semiconductor del tipo n, $p\ll n$, por lo cual su conductividad se debe a los electrones de valencia. En cambio, en un semiconductor del tipo p, $n\ll p$, por lo cual su conductividad depende de la concentración de huecos. Cabe mencionar que un semiconductor tipo n, se asemeja más al comportamiento de un metal, mientras que uno del tipo p, se asemeja más a un material aislante.

La calcopirita es un material semiconductor, cuya fórmula que mejor la representa es $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2^{2-}$ (Córdoba et al., 2008; Y. Li et al., 2013). En la Figura 2.11, se presenta la estructura cristalina de la calcopirita, que consiste en una estructura tetragonal donde el S^{2-} es rodeado por cuatro iones Fe^{3+} o Cu^+ . La calcopirita es un semiconductor tipo n, cuya banda de valencia corresponde los orbitales Cu 3d y S 3p y su banda de conducción es el orbital Fe 3d (Figura 2.12), y cuya BG es de 0.6 eV (Córdoba et al., 2008; Crundwell, 1988).

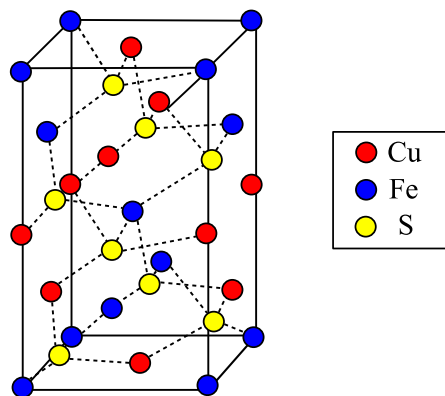


Figura 2.11. Estructura cristalina de la calcopirita (adaptado desde Córdoba et al., 2008).

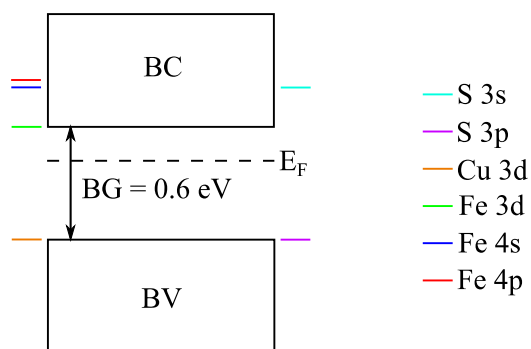


Figura 2.12. Diagrama de bandas de la calcopirita (Córdoba et al., 2008).

2.4 Electroquímica de semiconductores

Cuando un semiconductor extrínseco (sea tipo n o tipo p) se pone en contacto con un electrolito y en la interfase ocurre una reacción electroquímica del tipo $Ox + ne^- \rightarrow Red$ cuyo potencial redox es E . Para que el sistema se encuentre en equilibrio, la energía del electrolito debe ser igual a la energía de Fermi³ del semiconductor, E_F , y cuando esto ocurre al potencial redox se le suele denominar potencial de banda plana (E_{fb}). En un semiconductor tipo n, la E_F se encuentra próxima y por debajo de la energía de la banda de conducción E_C (Figura 2.13 a) mientras que en un semiconductor tipo p, la E_F se encuentra por encima de la energía de la banda de valencia E_V (Figura 2.13 b).

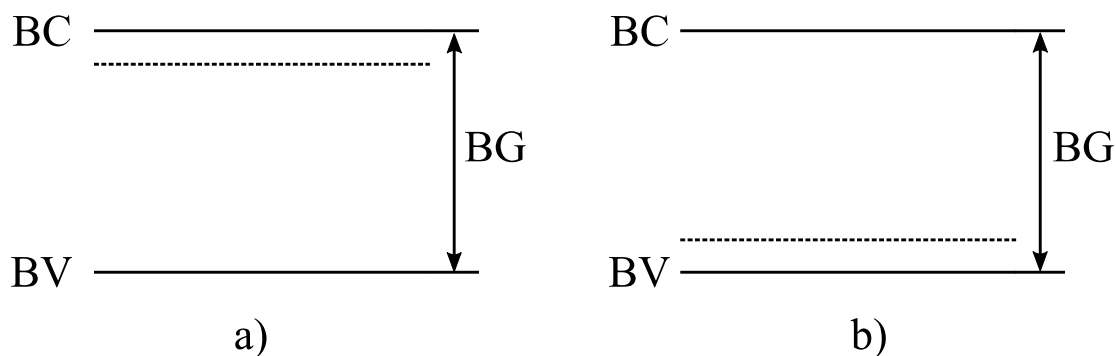


Figura 2.13 Diagrama de bandas de semiconductores a) tipo n b) tipo p (Bott, 1998).

Cuando la energía en el electrolito, asociada a E se encuentra por encima de E_F , en un semiconductor tipo n ocurrirá una transferencia de electrones entre una especie electroactiva presente en la solución

³ Nivel de energía donde la probabilidad de ocupación de un electrón es 0.5.

y el electrodo, formándose una región de descarga en el semiconductor. Por tanto, la superficie del semiconductor adquiere una carga negativa y los niveles de energía aumentan su valor. En cambio, en un semiconductor del tipo p en la misma situación, ocurrirá una acumulación de carga puesto que aumentarán los huecos en el semiconductor.

Cuando la energía en el electrolito asociada a E se encuentra por debajo de E_F en un semiconductor tipo n habrá transferencia de electrones desde una especie electroactiva que se encuentra en la solución al semiconductor, ocurriendo una acumulación de cargas negativas. Para un semiconductor tipo p en esta misma situación, se dice que habrá una descarga de huecos, puesto que estos serán ocupados por electrones que vienen desde la especie electroactiva que se está oxidando.

En la interfase semiconductor-electrolito, se forma la doble capa de Helmholtz, al igual que en los metales. Sin embargo, la diferencia entre los metales y los semiconductores es que al interior de estos últimos se forma una región de carga espacial debido a la transferencia de e^- (o de h^+) (González Velasco, 2010), lo cual se muestra en la Figura 2.14.

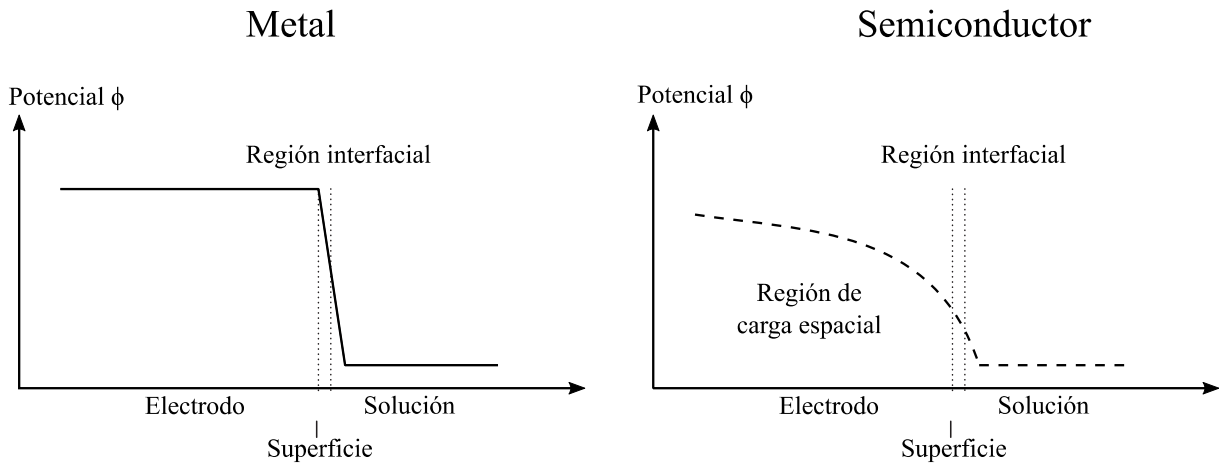


Figura 2.14 Potencial eléctrico en la interfase del electrodo-electrolito para un metal y para un semiconductor (adaptado de González Velasco, 2010).

En circuito abierto, estas capas se comportan como dos capacitores en serie, donde C_{SC} corresponde a la capacitancia de la capa de la región de carga y C_L corresponde a la doble capa de Helmholtz (Figura 2.15).

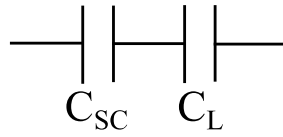


Figura 2.15. Circuito equivalente de la interfase semiconductor-electrolito (adaptado de Rajeshwar, 2007).

En este caso la capacitancia total del sistema queda determinada por:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_L} \quad (25)$$

Por lo general $C_{SC} \ll C_L$, por lo que esto implica que $C \approx C_{SC}$. En este caso, se puede utilizar la ecuación de Mott-Schottky (Bott, 1998; Lasia, 2014; Orazem & Tribollet, 2008; Rajeshwar, 2007), descrita por la ecuación (26):

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0N} \left(E - E_{fb} - \frac{\kappa T}{e} \right) \quad (26)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 la permitividad en el vacío (8.854×10^{-14} F·cm⁻¹), E es el potencial aplicado (V/ref), y N corresponde a la densidad de impurezas, siendo estas donadoras de electrones para un semiconductor tipo n, en cambio, para un semiconductor tipo p estas son captadoras de huecos. Para un semiconductor tipo n la pendiente en un diagrama de Mott-Schottky será positiva mientras que para uno del tipo p será negativa.

Las ecuación (26) es de gran utilidad cuando se requiere determinar E_{fb} de un semiconductor, puesto que se determina C_{SC} variando E , lo cual se realiza utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para un electrodo del semiconductor. Luego se calcula $1/C_{SC}^2$ y se grafica en función de E . Finalmente se extrapola la recta obtenida, cuya intersección con el eje de las abscisas corresponde al valor de $E_{fb} + \kappa T/e$ (el valor de $\kappa T/e$ a 25°C es aproximadamente 25.7 mV). Lo descrito anteriormente se ilustra en la Figura 2.16 para un semiconductor del tipo n.

La importancia de la determinación del comportamiento semiconductor de la calcopirita es que los compuestos tipo n no se oxidan espontáneamente en un proceso electroquímico, por lo que requieren

de un aporte energético externo para que las semirreacciones de oxidación ocurran. En cambio, en uno del tipo p, las reacciones de oxidación ocurren sin la necesidad de este aporte energético.

Por otro lado, el valor de potencial de banda plana permite conocer la condición de potencial en la cual un semiconductor del tipo n, como es el caso de la calcopirita, pasara de una condición de acumulación de electrones a una condición de descarga, lo que es necesario para que ocurran las reacciones de oxidación en la superficie del mineral.

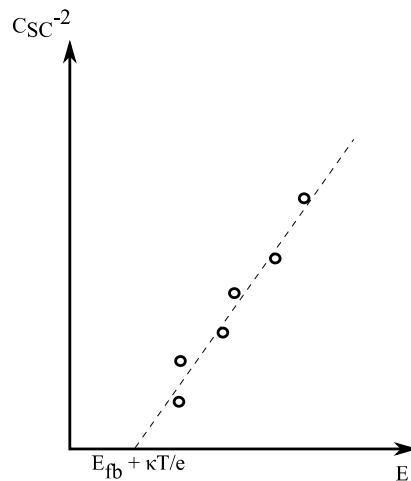


Figura 2.16. Determinación de E_{fb} en un semiconductor tipo n.

2.5 Fotoelectroquímica de semiconductores

La energía asociada a un fotón, E_w , es establecida por la relación de Planck-Einstein de acuerdo con la ecuación (27), donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J·s) y ν es la frecuencia del fotón (s^{-1}) (Serway & Jewett, 2009).

$$E_w = h\nu \tag{27}$$

Como la luz es una onda electromagnética, tiene asociada una longitud de onda, λ , la cual se relaciona con ν según la ecuación (28), donde c es la velocidad de la luz (3×10^8 m·s⁻¹).

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (28)$$

En la Figura 2.17, se presenta el espectro electromagnético, donde el intervalo de longitud de onda de la luz visible se encuentra entre 400 y 700 nm (Serway & Jewett, 2009). De esta figura y de la ecuación (27) se puede observar que la luz roja es la menos energética dentro del espectro visible, mientras que la luz violeta es la más energética.

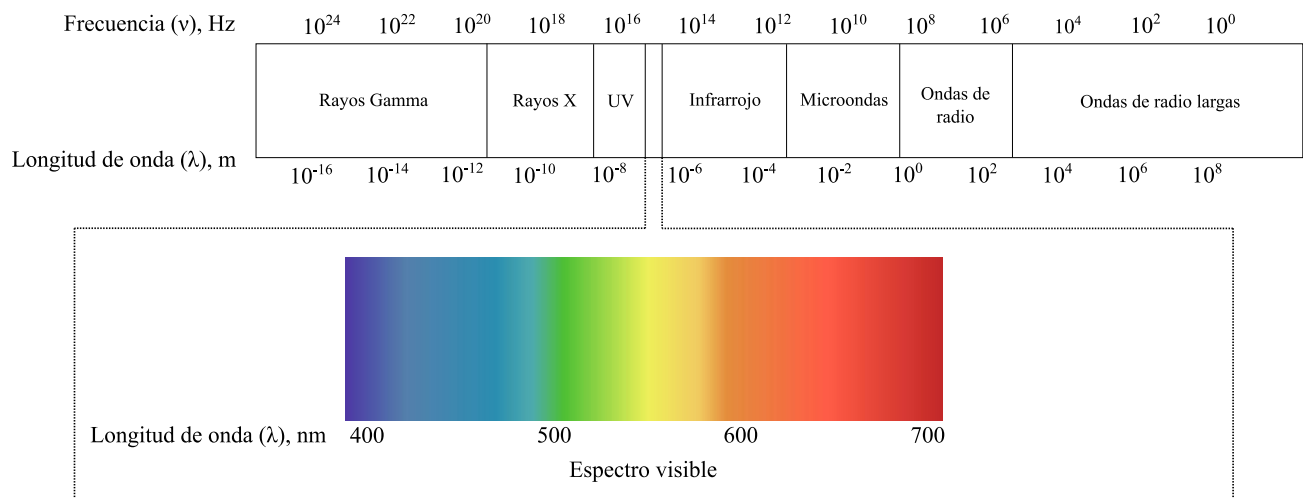


Figura 2.17 Espectro electromagnético (elaboración propia).

Para generar un par electrón-hueco en un semiconductor irradiado por un haz de luz, se debe cumplir que la energía asociada a la onda electromagnética, E_w , cumpla que $E_w > BG$ al momento que el fotón sea absorbido por el semiconductor. Esta excitación resulta en el movimiento de un electrón desde la BV hacia la BC, dejando un hueco en la BV. Estas transiciones pueden ser directas o indirectas.

Teniendo en cuenta lo anterior y las ecuaciones (27) y (28), se obtiene la siguiente expresión con la cual se puede determinar el valor de λ en función de BG donde la energía de la onda electromagnética que incide en el semiconductor es igual al valor de BG :

$$\lambda < \frac{hc}{BG} \quad (29)$$

En la Figura 2.18 se presenta la condición energética que debe cumplir un semiconductor para que un fotón pueda darse la excitación de un electrón por una onda del espectro visible, siendo la curva la condición en que la energía del fotón es igual al *band gap* del material. Un material cuyo BG se encuentre debajo de la curva, es decir, un material cuyo BG sea menor que 1.77 eV se producirá la excitación de un electrón por la incidencia de luz visible, mientras que un material con un BG mayor que 3.10 eV no se verá afectado por la incidencia de luz visible sobre su superficie, siendo necesario utilizar un tipo de radiación electromagnética más energética, por ejemplo, radiación ultravioleta.

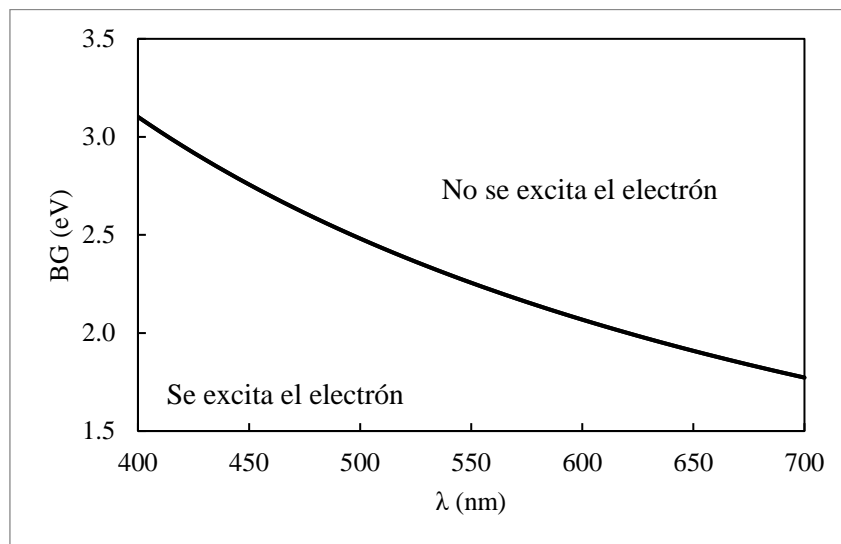


Figura 2.18 Condición energética para que la luz visible excite un electrón en un semiconductor.

Cuando un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito que contiene un par redox es irradiado por un haz de luz, las reacciones anódicas se ven favorecidas debido al movimiento de electrones desde la BV hacia la BC, oxidando alguna especie electroactiva reducida presente en la solución o bien oxidando al mismo semiconductor. Estos electrones se mueven desde la superficie del semiconductor hacia su interior (González Velasco, 2010).

En la Figura 2.19, se presenta el diagrama de polarización de un semiconductor tipo n, donde la curva roja es la respuesta de este material en oscuridad, mientras que la curva azul representa al material siendo iluminado, se pueden distinguir tres regiones distintas. En la región 1, existe una zona de acumulación de electrones, por lo cual el semiconductor puede actuar como cátodo (con o sin luz). En

la región 2 no hay corriente debido a que el potencial aplicado es cercano a E_{fb} (con o sin luz), y finalmente, en la región 3, existe una zona de descarga de electrones, por lo cual no puede haber una corriente eléctrica si no se aplica luz al semiconductor, en cambio, al aplicar luz se genera una fotocorriente, por lo cual el semiconductor se comporta como fotoánodo. Si se realiza un análisis similar al anterior se puede comprobar que un semiconductor del tipo p se comporta como un ánodo en ausencia de luz y como un fotocátodo en su presencia (Figura 2.20).

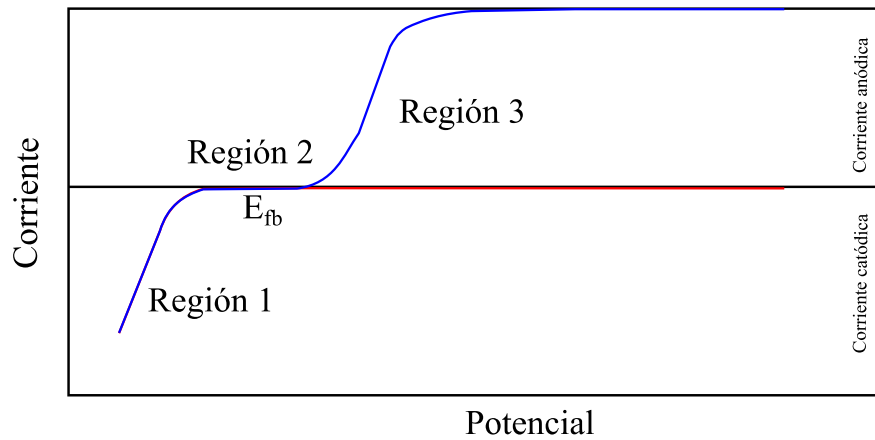


Figura 2.19. Semiconductor tipo n iluminado (adaptado de Bott, 1998).

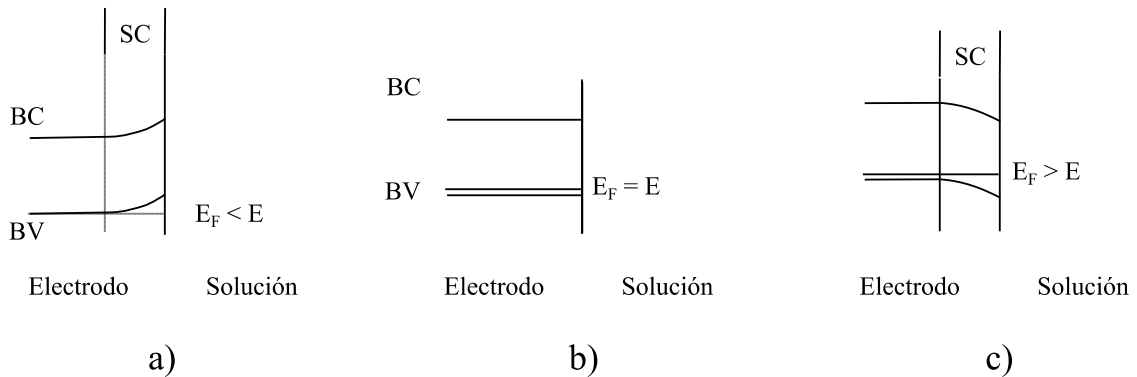


Figura 2.20. Semiconductor tipo p, a) $E > E_{fb}$, b) $E = E_{fb}$, c) $E < E_{fb}$ (Adaptado de Bott, 1998).

3 Estado del Arte

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura respecto de lixiviación de calcopirita, en el cual se incluyen estudios electroquímicos y estudios del efecto de la luz visible en el proceso.

En 2020, Huang et al., hicieron una revisión de la literatura sobre el efecto del potencial redox en la lixiviación de calcopirita, y en conjunto con cálculos termodinámicos, propusieron que dentro de un intervalo de potenciales de la solución se producirá la disolución de cobre más rápida debido a la formación de Cu_2S , mientras que fuera de estos valores se forma la capa pasiva de forma asociada a la formación de polisulfuros metálicos no estequiométricos. En la Figura 3.1 se presenta un esquema de lo planteado por Huang et al.

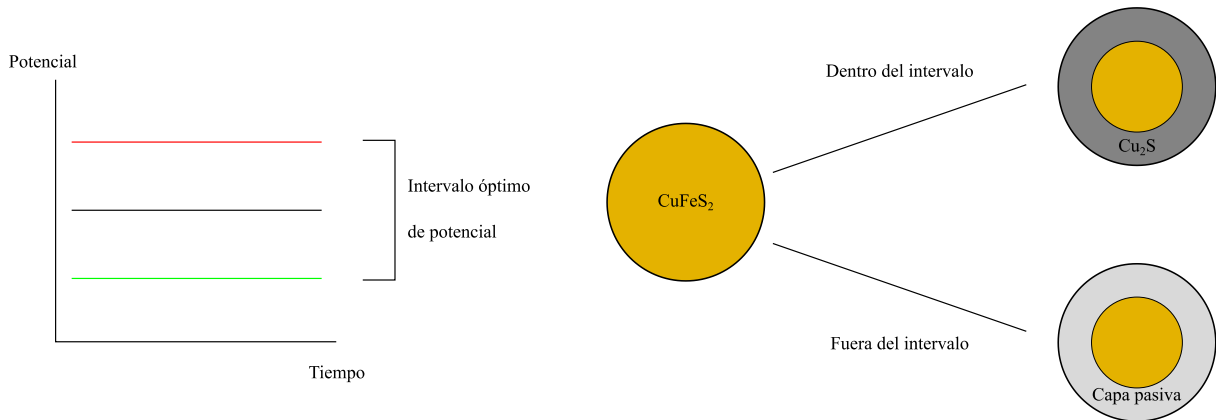


Figura 3.1 Mecanismo planteado para la lixiviación de calcopirita basado en los valores de potencial (fuente: Huang et al., 2020)

Yepsen et al., realizaron un estudio acerca del uso de luz visible en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre en ácido sulfúrico, para lo cual utilizaron calcopirita, covelina y calcosina. Estos investigadores estudiaron tanto el efecto de la fotocorrosión como el de la fotocatalisis. La fuente de luz utilizada fue una lámpara de vapor de mercurio de 400 W, cuya λ fue 360 nm, y reportaron que la presencia de luz visible aceleró la disolución de minerales sulfurados de cobre (Figura 3.2). Para el caso de la calcopirita, al cabo de 4 horas de lixiviación, se determinó que la extracción de cobre fue cercana al 0.2% para el experimento sin luz (hidrólisis), mientras que esta aumentó a 1.6% para la fotocorrosión y a 2% para la fotocatalisis con TiO_2 .

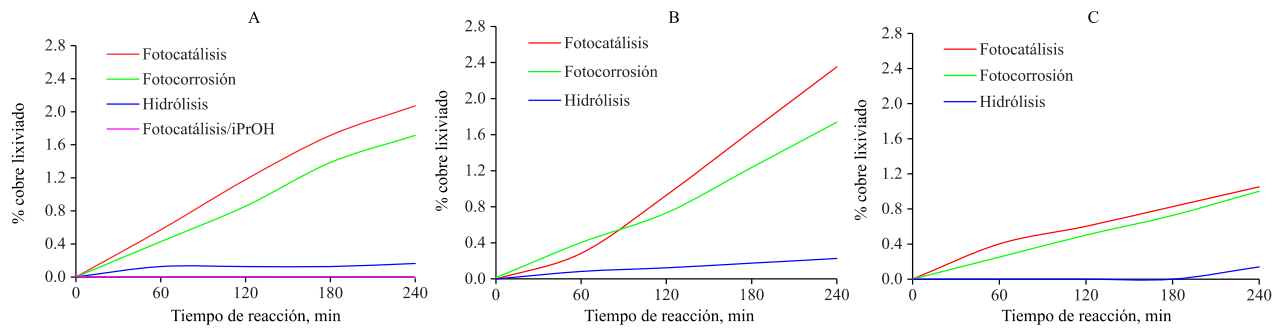


Figura 3.2. Efecto de la luz visible sobre la lixiviación de A) calcopirita B) covelina C) calcosina (adaptado desde Yepsen et al., 2018)

Zhao et al. en 2020, realizaron un estudio sobre el efecto catalítico de la luz visible y el Cd^{2+} en la biolixiviación de calcopirita, en el cual también se incluye un estudio sin uso de bacterias, pero adicionando al sistema Fe^{3+} como agente oxidante a una concentración de 0.1 M, en el cual se lixiviaron 2 g de calcopirita en 100 mL de solución. Los resultados de este estudio indican que la presencia de Cd^{2+} no catalizó la lixiviación de la calcopirita, tanto en presencia como en ausencia de luz. En contraste, observan que hay un aumento de la concentración de Cu en la solución de lixiviación en presencia de la luz, desde una extracción de 27.3% en oscuridad a 44.5% cuando se suministró luz visible.

En la Tabla 3.1 se presenta la composición química de la capa de productos formada durante las experiencias, en la que se observa una mayor presencia de SO_4^{2-} y una disminución de S^{2-} , lo cual indicaría una menor formación de polisulfuros metálicos no estequiométricos en la capa de productos.

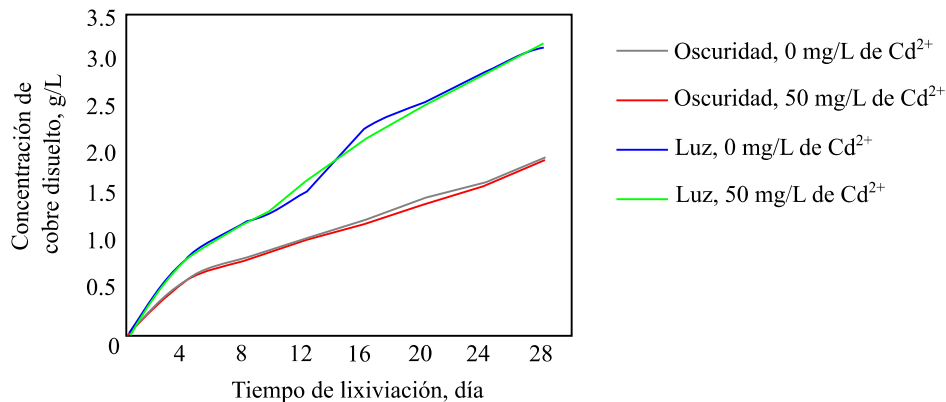


Figura 3.3 Concentración de cobre disuelto (adaptado de Zhao et al., 2020).

Tabla 3.1 Porcentajes de distribución de azufre en la capa de productos (Zhao et al., 2020).

| Concentración de Cd ²⁺ (mg/L) | Presencia de luz visible | S ²⁻ | S ₂ ²⁻ | S _n ²⁻ /S ⁰ | SO ₄ ²⁻ |
|--|--------------------------|-----------------|------------------------------|--|-------------------------------|
| 0 | No | 45.4 | 15.1 | 24.3 | 15.2 |
| 0 | Si | 28.6 | 15.1 | 26.0 | 30.4 |
| 50 | No | 45.8 | - | 41.3 | 12.9 |
| 50 | Si | 32.5 | - | 31.3 | 36.2 |

Crundwell et al. en 2015 realizaron un estudio sobre el efecto de la luz visible en la disolución de la calcopirita en ácido sulfúrico a una concentración de 30 g/l, para lo cual emplearon cronoamperometrías de 600 segundos de duración a distintos valores de potencial. A los 200 segundos del experimento, iluminaron el electrodo con luz visible durante 200 segundos. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró la fuente de luz. Además, se realizó un estudio de Mott-Schottky para determinar la naturaleza semiconductor de la calcopirita en los distintos intervalos de potencial. Se utilizó como fuente de luz un diodo LED de 2W. Mediante las cronoamperometrías, Crundwell et al. identificaron tres regiones de potencial:

- Región A: la calcopirita no se disolvió (inactiva)
- Región B: la calcopirita se disolvió (activa)
- Región C: la calcopirita no se disolvió (inactiva)

En todas las condiciones de potencial, se identificó un aumento de corriente al aplicar la luz, no obstante, el comportamiento del sistema fue distinto para cada región. En la región A es donde se observó el mayor aumento en el valor de la corriente, que luego disminuyó drásticamente su valor al retirar la luz (Figura 3.4). En la región B, se observa un pequeño aumento en el valor de la corriente al aplicar la luz, pero el comportamiento de las dos curvas es distinto debido a que en la cronoamperometría realizada a un potencial de 880 mV/(Ag/AgCl) se aplicó después de 100 segundos mientras que se retiró cerca de los 250 segundos (Figura 3.5). En la región C, el aumento es similar a lo que ocurre en la región B, con la diferencia de que el valor de la corriente disminuye en presencia de la luz (Figura 3.6).

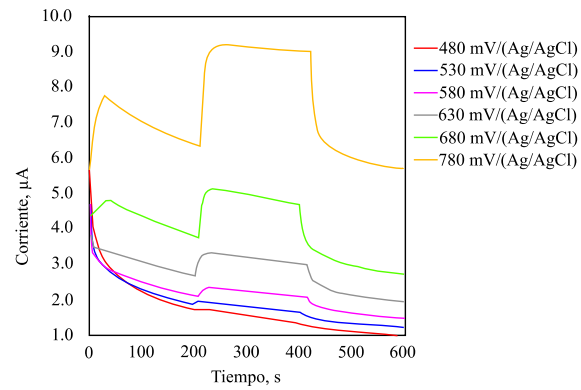


Figura 3.4. Efecto de la luz en la región A (adaptado de Crundwell et al., 2015)

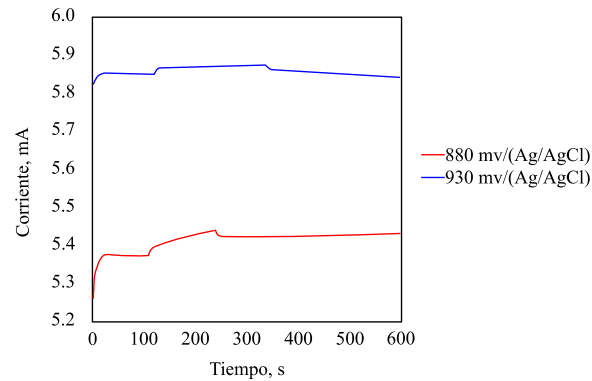


Figura 3.5. Efecto de la luz en la región B (adaptado de Crundwell et al., 2015)

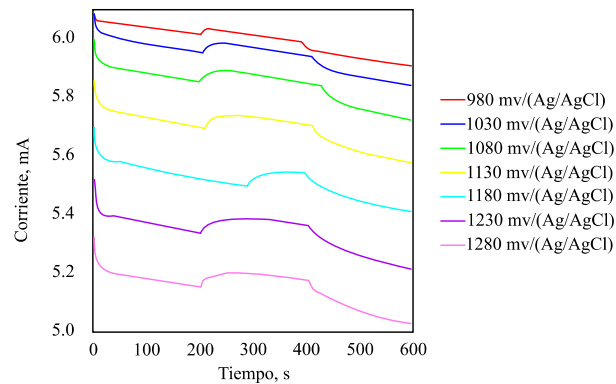


Figura 3.6. Efecto de la luz en la región C (adaptado de Crundwell et al., 2015)

Por otro lado, en la Figura 3.7, se muestra el diagrama de Mott-Schottky, en el cual se identificó una región lineal entre 0.4 y 0.75 V/(Ag/AgCl) con pendiente positiva, lo que indicaría que la calcopirita sería un semiconductor del tipo n. Pasado los 0.75 V/(Ag/AgCl) se identifica una zona de inversión donde, según Crundwell et al., se debe a una capa de inversión causada por la acumulación de huecos

en la BV de la calcopirita. Posteriormente entre 1 y 1.1 V/(Ag/AgCl) se observó nuevamente un comportamiento de semiconductor tipo n.

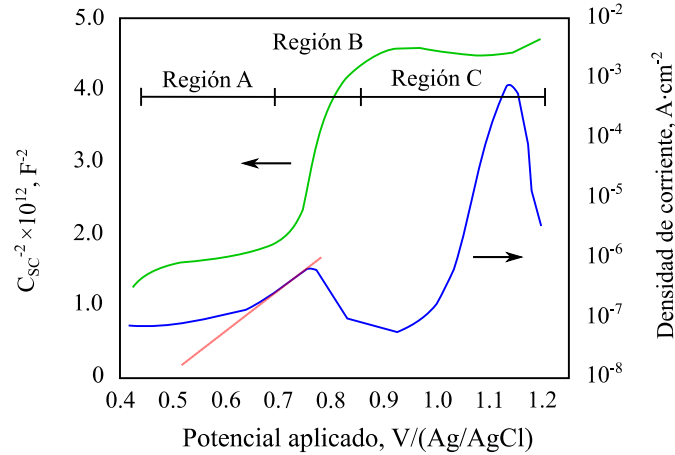


Figura 3.7 Diagrama de Mott-Schottky obtenido por Crundwell et al. (área de trabajo de 25 mm²) (adaptado desde Crundwell et al., 2015).

En 2016, Nicol realizó un estudio para identificar las fotocorrientes que menciona Crundwell mediante cronoamperometría, para lo cual utilizó muestras de calcopirita provenientes de Messina y China. Además, utilizó una termocupla para registrar la temperatura durante la experiencia. En este estudio se determinó que las muestras de mineral eran de tipo p. Esto se puede explicar debido a que la calcopirita se comporta como un semiconductor tipo p cuando presenta impurezas. En este estudio se utilizó como electrolito una solución de ácido sulfúrico a una concentración de 0.5 M.

A diferencia de Crundwell et al. y Yepsen et al., Nicol además de utilizar luz LED para iluminar la calcopirita utilizó tres diodos láser de colores rojo, verde y violeta, cuyas longitudes de onda fueron 650 nm, 532 nm y 405 nm respectivamente (Figura 3.8). Esto se explica debido a que dependiendo del color de la luz (frecuencia de la onda asociada) se asocia a una determinada energía de acuerdo con la ecuación (27).

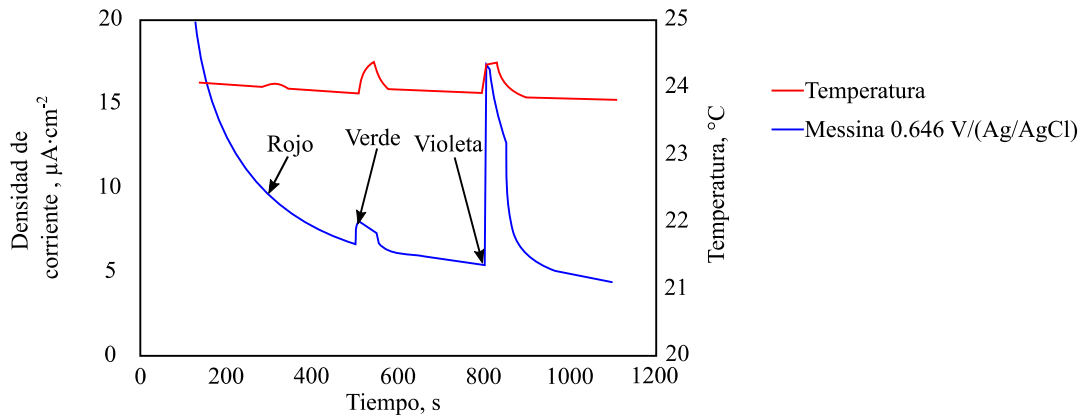


Figura 3.8 Corriente anódica bajo diodos laser (adaptado desde Nicol, 2016).

Por otro lado, Nicol et al. en 2016 investigó sobre la reducción de Cu^{2+} y Fe^{3+} en medio clorurado, para lo cual utilizó distintos minerales sulfurados como electrodo, observando que al aplicar luz de manera periódica en arsenopirita (reportado como tipo p en este estudio) se registraron aumentos en la corriente catódica, mientras que al hacer lo mismo con calcopirita (tipo n) no se observó el mismo comportamiento (ver Figura 3.9). Lo anterior ocurre debido a que al hacer incidir luz visible en un semiconductor tipo n se catalizan las semirreacciones de oxidación, es decir, se comporta como un foto-ánodo. En cambio, un semiconductor del tipo p se comporta como un fotocátodo debido a que en la misma situación las semirreacciones que son catalizadas son las de reducción (Bott, 1998).

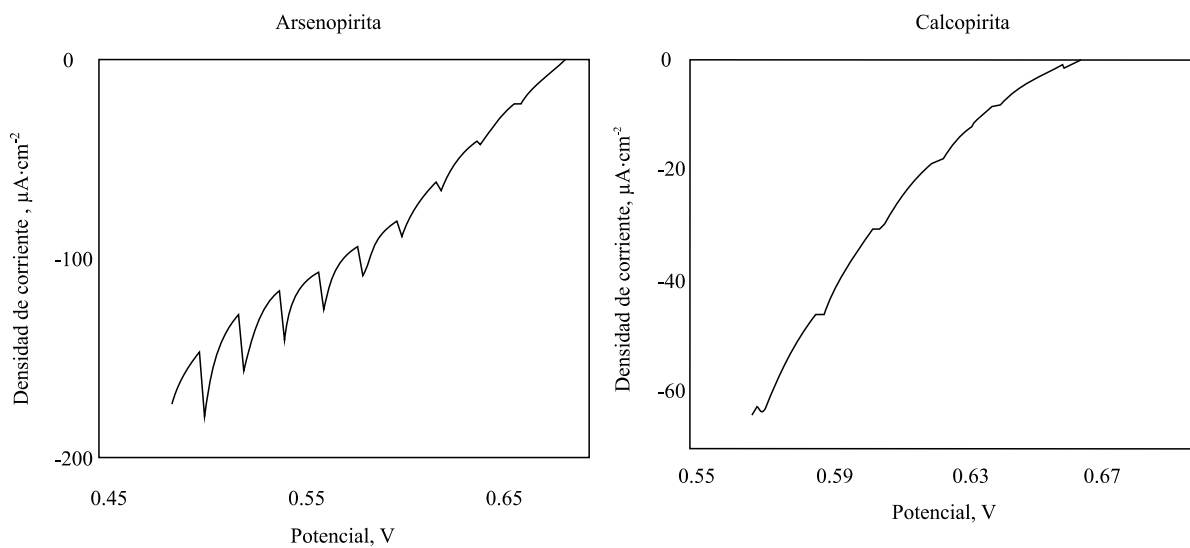


Figura 3.9 Reducción de Cu^{2+} y Fe^{3+} bajo iluminación periódica (adaptado desde Nicol y Zhang, 2016).

Crundwell, en 2021, publicó acerca del efecto de la radiación UV-VIS sobre esfalerita y pirita, donde en el caso de la pirita aumenta la disolución de Fe al aplicar luz visible, mientras que en la esfalerita fue necesario usar radiación UV para conseguir un aumento en la disolución de Zn. Esto se debe al valor de la banda prohibida de esta última.

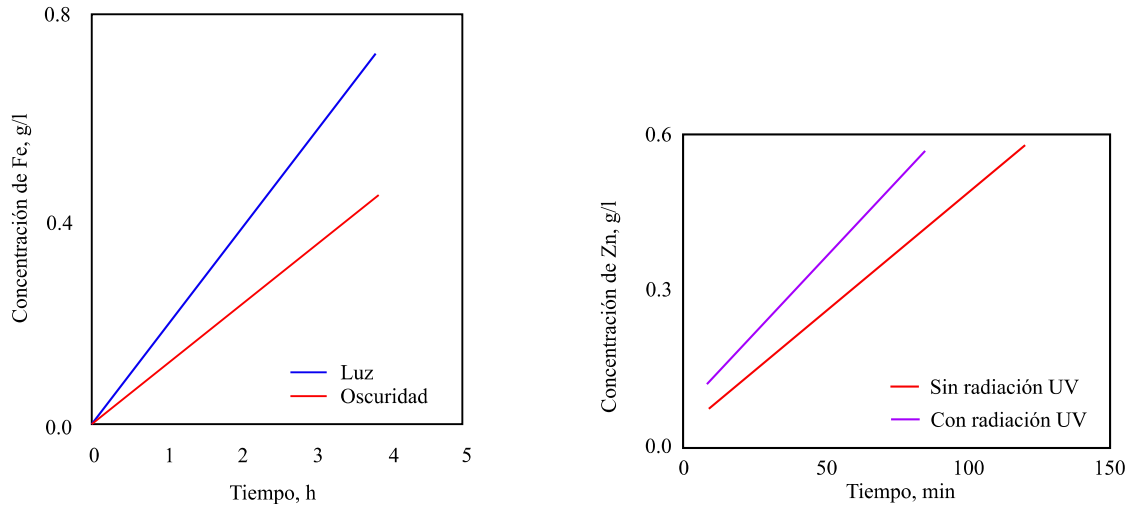


Figura 3.10. Efecto de la luz visible en la lixiviación de i) Pirita ii) Esfalerita (adaptado desde Crundwell, 2021)

En la Tabla 3.2, se presentan valores de banda prohibida de distintos minerales sulfurados y su resistividad a la disolución (Crundwell, 2021). Es necesario tener en cuenta el valor de banda prohibida del mineral con el que se trabajará, dado que a valores altos se necesitará una onda electromagnética más energética para catalizar una semirreacción electroquímica, mientras que para valores más bajos bastaría usar luz visible para lograr catalizar una semirreacción (Figura 2.18).

Con base en los antecedentes revisados, se puede establecer que la luz visible causa un efecto positivo en la disolución de la calcopirita, sin embargo, esto no ha sido mayormente verificado mediante técnicas electroquímicas.

Tabla 3.2. Valores de banda prohibida y su resistencia a la disolución (fuentes: Córdoba et al., 2008; Crundwell, 2021; Pauporte & Lincot, 1995; Xu & Schoonen, 2000; Yepsen et al., 2018).

| Resistencia | Mineral | Fórmula | Tipo de semiconductor | Banda prohibida, eV |
|--------------------|----------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Menor | Pirrotina | FeS | p | 0.10 |
| | Calcosina | Cu ₂ S | p | 1.10 |
| | Covelina | CuS | n/p | 2.05 |
| | Bornita | Cu ₅ FeS ₄ | p | 1.00 |
| | Galena | PbS | n/p | 2.00 |
| | Arsenopirita | FeAsS | n | 0.20 |
| | Esfalerita | ZnS | n | 3.60 |
| | Pirita | FeS ₂ | n/p | 0.95 |
| | Calcopirita | CuFeS ₂ | n/p | 0.50 - 2.90 |
| | Enargita | Cu ₃ AsS ₄ | p | 1.19 - 1.43 |
| Mayor | Molibdenita | MoS ₂ | n/p | 1.17 |

4 Metodología

En este capítulo se presenta la metodología de trabajo que se utilizó en esta investigación, detallando los materiales y el equipamiento requerido, el montaje experimental utilizado y el plan de pruebas.

4.1 Materiales, equipamiento y montaje experimental

Se realizó un estudio electroquímico en un sistema de tres electrodos, para lo cual se utilizó un electrodo de trabajo fabricado con calcopirita proveniente de dos fuentes distintas. La primera fuente de mineral, denominada Cpy-1, fue proveída por Ward Science ®, la cual fue utilizada en un estudio electroquímico anterior (Velásquez, 2019), mientras que la segunda fuente de mineral, Cpy-2, se adquirió de un yacimiento en Durango, México. Se seleccionaron trozos de calcopirita de alta pureza y fueron montados en resina epóxica. El electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl de Hanna Instruments (+201 mV/ENH) y el electrodo auxiliar fue un alambre de Pt. La celda fue recubierta por fuera utilizando papel de aluminio con el fin de aislar las fuentes de luz de los alrededores. En la Figura 4.1 se presenta un esquema del montaje experimental, mientras que en la Figura 4.2 se muestra una fotografía de este.

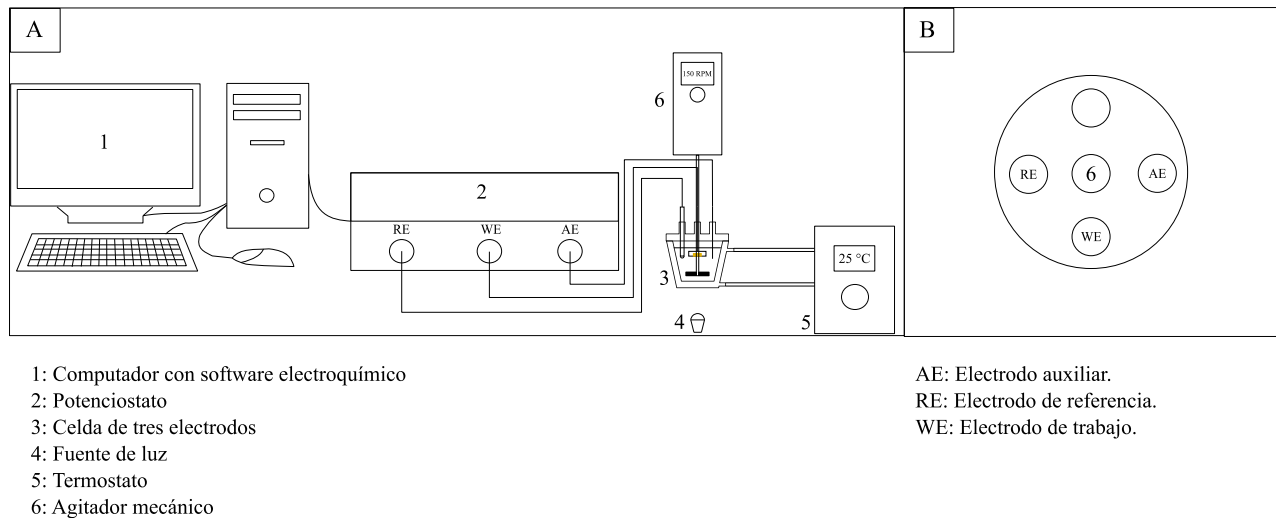


Figura 4.1. A) Esquema del montaje experimental utilizado B) Ubicación de los electrodos en la celda.

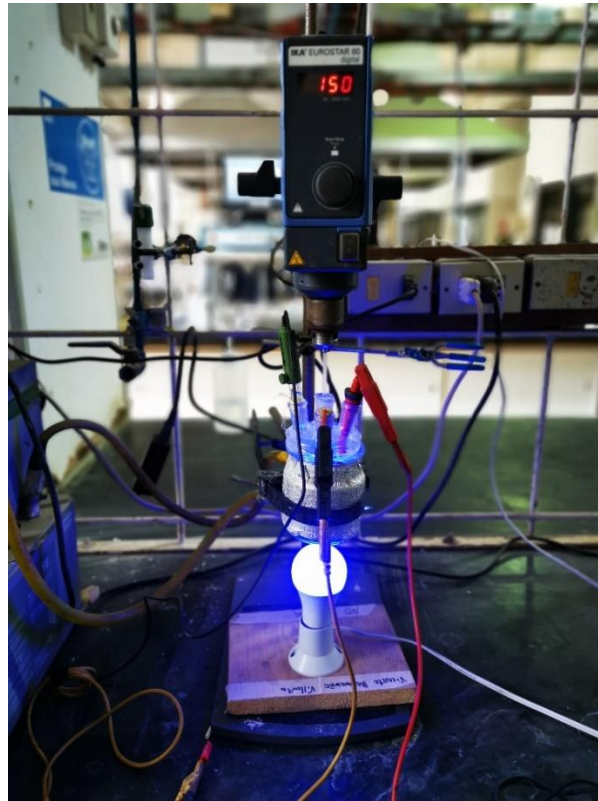


Figura 4.2. Montaje experimental

Los materiales que se utilizaron para esta investigación fueron:

- Mineral de calcopirita.
- Ácido sulfúrico de grado técnico (96 %).
- Celda electroquímica de tres electrodos de doble camisa Tacussel de 200 mL.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl Hanna Instruments (199 mV/ENH).
- Electrodo de platino de 0.64 mm de diámetro.
- Material de laboratorio.
- Fuente de luz LED de 10 W.
- Termómetro digital Hanna Instruments modelo Checktemp 1.
- Resina epóxica PRESI.
- Alumina 0.3 μm BUEHLER.
- Lijas LECO de SiC #240, #320, #400, #600.
- Gel de sílice.

Los equipos y softwares utilizados fueron:

- Estación de trabajo electroquímica Radiometer Copenhagen PGZ 402.
- Software Voltmaster 4.
- MATLAB R2022a.
- Microsoft Excel.
- OriginPro 2023 (Learning Edition).
- Lupa estereográfica Zeiss Stemi 2000-C.
- Microscopio metalográfico Olympus SZ2-ILST.
- Axiovision 4.8.2.
- Espectrómetro Horiba Scientific modelo LabRAM HR Evolution RAMAN SPECTROMETER.
- Baño termostático Grant Y6.
- Agitador mecánico IKA Eurostar 60.
- Pulidora Struers Modelo LaboSystem.
- Lijadora de mano LECO Modelo DS-20.
- Balanza Precisa XB 220A.
- Desecador Normax.

Para la fabricación de los electrodos de trabajo, se extrajeron trozos de mineral de calcopirita y para realizar la conexión eléctrica, se unió el mineral a un cable de cobre añadiendo carbono grafito para asegurar conductividad. Luego, se utilizó pegamento de dos fases para asegurar la unión del cable con el mineral. Estos se montaron en resina epóxica para aislar las partes del mineral que no requerían ser sumergidas.

Finalmente, se procedió a lijar la superficie del electrodo con lijas de SiC #240, #320, #400 y #600 (rotando el electrodo en 90° al cambiar de lija) y posteriormente se pulió la superficie con un paño usando como material abrasivo una suspensión de alúmina (0.3 μm). En la Figura 4.3 se muestra un esquema de los electrodos de calcopirita y una fotografía de uno de los electrodos utilizados en esta investigación.

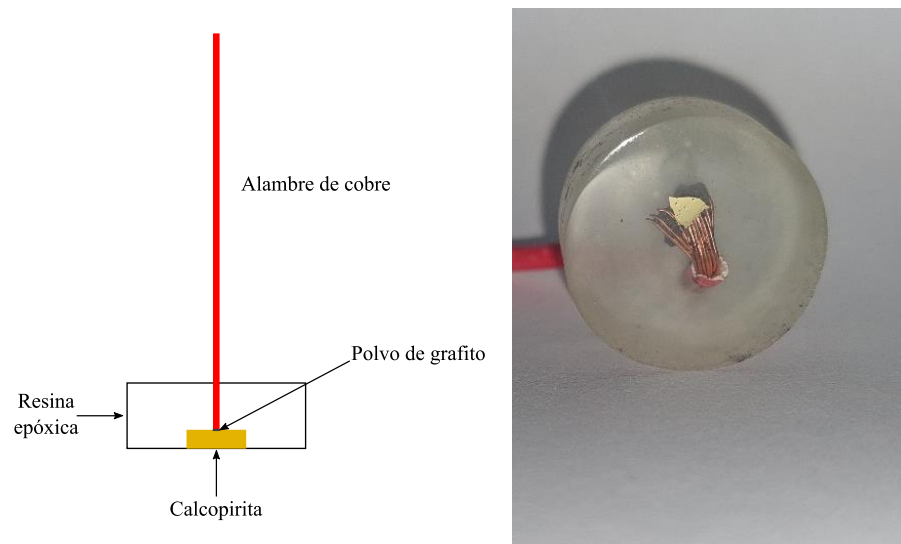


Figura 4.3. i) Esquema de electrodo de calcopirita ii) Fotografía de electrodo de calcopirita.

4.2 Plan de pruebas experimentales

La solución base para este estudio fue ácido sulfúrico con una concentración de 30 g/l (aproximadamente 0.3 M), la cual se mantuvo en agitación usando un agitador mecánico a 150 RPM. En la Tabla 4.1 se presentan las variables a ser estudiadas.

Tabla 4.1 Variables de estudio.

| Variable | Valores |
|---------------------------------|-------------------------|
| Temperatura (°C) | 25, 35, 45 |
| Color de luz (λ en nm) | Rojo (635), Azul (456), |

En cada prueba experimental realizada se agregaron 100 ml de solución a la celda electroquímica y se ajustó la temperatura de la solución utilizando el baño termostático. La temperatura de trabajo fue monitoreada utilizando un termómetro digital. Luego, se midió el área superficial del electrodo de trabajo, y posteriormente, se montaron los electrodos como se muestra en la Figura 4.1.

Una vez montado el sistema, se procedió a medir el potencial de abandono (OCP) por 10 minutos con el fin de observar el comportamiento del sistema, para posteriormente realizar la técnica electroquímica deseada. Una vez finalizada la medición se adquirieron las imágenes de la superficie del electrodo de trabajo. Cada prueba se realizó por triplicado, con excepción de las cronoamperometrías y las mediciones de capacitancia.

4.2.1 Mediciones electroquímicas

Se realizó voltametría lineal a un electrodo proveniente de la Cpy-1 en un intervalo de potencial de -200 a 1400 mV/Ag|AgCl a una velocidad de barrido de 1 mV/s para obtener la curva de polarización de la calcopirita a distintas temperaturas (25, 35 y 45 °C) y condiciones de iluminación (oscuridad, luz roja y luz azul). De los resultados obtenidos se calculó la densidad de corriente de intercambio mediante la aproximación de Tafel.

Para la determinación de la resistencia a la polarización, se realizó una voltametría lineal a un electrodo de la muestra Cpy-2 a 25 °C y 45 °C en distintas condiciones de iluminación (oscuridad, luz roja y luz azul) y en intervalos de potenciales de -100 a 100 mV/Ag|AgCl para las experiencias a 25 °C y de -50 a 150 mV/Ag|AgCl para las experiencias a 45 °C. Se seleccionaron estos valores pues es la zona de potencial donde se pudo aplicar la aproximación al origen. El barrido se realizó a 0.1 mV/s. De los resultados obtenidos se calculó R_p mediante la ecuación (23).

Para la determinación de la naturaleza semiconductor de los electrodos de trabajo se realizaron medidas de capacitancia en corriente alterna en un intervalo de potencial de -200 a 1400 mV/Ag|AgCl a una frecuencia de 10 kHz. Las experiencias se realizaron utilizando una amplitud de onda de 5 mV con el fin de obtener respuestas estables (Victoria & Ramanathan, 2011).

Los resultados de capacitancia obtenidos fueron utilizados para realizar la curva de Mott-Schottky con el fin de determinar el comportamiento semiconductor del mineral en función del potencial y para calcular el potencial de banda plana mediante la ecuación (26). Estas mediciones fueron realizadas a 25 °C en condición de oscuridad. Se realizaron tres pruebas utilizando un electrodo de la muestra Cpy-1 a 25 °C y un electrodo de la muestra Cpy-2 a 25 °C y 45 °C.

Adicionalmente, se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica, EIS, a 25 °C con el fin de proponer un circuito equivalente para la calcopirita bajo potenciales con comportamiento semiconductor tipo n y tipo p. Es por esto que, los valores de potencial elegidos fueron de 300 mV/Ag|AgCl (tipo n) y de 850 mV/Ag|AgCl (tipo p), los cuales fueron definidos durante las pruebas de capacitancia.

Las pruebas se realizaron en un intervalo de frecuencia de 10^5 a 10^{-2} Hz, utilizando una amplitud de onda de 5 mV para obtener respuestas estables (Victoria & Ramanathan, 2011). Estas pruebas se realizaron utilizando distintas condiciones de iluminación (oscuridad, luz roja y luz azul). En el Anexo 7.1 se presentan los aspectos teóricos de la técnica EIS y del análisis de circuitos equivalentes.

Finalmente, se realizaron cronoamperometrías a 25 °C en potenciales de 300 mV/Ag|AgCl (tipo n) y 850 mV/Ag|AgCl (tipo p) durante un periodo de 6 horas en distintas condiciones de iluminación (oscuridad, luz roja y luz azul). Se eligieron estos potenciales de la misma manera que en las pruebas de EIS. Se utilizaron ocho electrodos de la muestra Cpy-2, ya que en estas pruebas no se hizo triplicado.

Una vez terminada cada experiencia, se almacenó cada muestra en un desecador para posteriormente analizar la capa de productos formada mediante espectrometría Raman, la que se realizó empleando un micro-espectrómetro (LabRAM HR Evolution, Horiba France SAS, Villeneuve d'Ascq, France) instalado en el Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Concepción. Se utilizó una fuente de láser de 17 mW de potencia con un filtro de 50% en el intervalo de 50 a 1000 cm^{-1} . El tiempo de integración fue de 60 segundos con diez integraciones. En la Tabla 4.2 se resumen las técnicas experimentales utilizadas en esta investigación y sus respectivos parámetros

Tabla 4.2. Diseño experimental de la investigación.

| Técnica | Temperatura (°C) | Condición de iluminación | Mineral | Parámetros |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|---|
| Voltametría lineal | 25, 35 y 45 | Oscuridad, Luz Roja y Luz Azul | Cpy-1 | Rango de barrido: -200 a 1400 mV Velocidad de barrido: 1 mV/s |
| Resistencia a la polarización | 25 y 45 | Oscuridad, Luz Roja y Luz Azul | Cpy-2 | Rango de barrido: -100 a 100 mV (25°C), -50 a 150 mV (45°C) Velocidad de barrido: 0.1 mV/s |
| Medición de capacitancia | 25 y 45 | Oscuridad | Cpy-1 Cpy-2 | Rango de barrido: -200 a 1400 mV Frecuencia: 10 kHz Amplitud de onda: 5 mV E: 300 y 850 mV |
| EIS | 25 | Oscuridad, Luz Roja y Luz Azul | Cpy-2 | Frecuencia: $10^5 - 10^{-2}$ Hz Amplitud de onda: 5 mV |
| Cronoamperometría | 25 | Oscuridad, Luz Roja y Luz Azul | Cpy-2 | E: 300 y 850 mV Tiempo: 6 horas |

5 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de las pruebas y los cálculos asociados a cada técnica. Cabe mencionar que todos los valores de potencial, E , están indicados con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

En todas las secciones, el caso base corresponde a los resultados obtenidos en condición de oscuridad, los cuales serán comparados con las experiencias con luz.

5.1 Comportamiento electroquímico: curvas de polarización

En la Figura 5.1 se presentan los diagramas de Evans obtenidos desde las curvas de polarización para la muestra Cpy-1 en la condición de oscuridad a 25, 35 y 45 °C. En esta figura, se identifican cuatro zonas asociadas al mecanismo de reacción propuesto por Ghahremaninezhad et al.

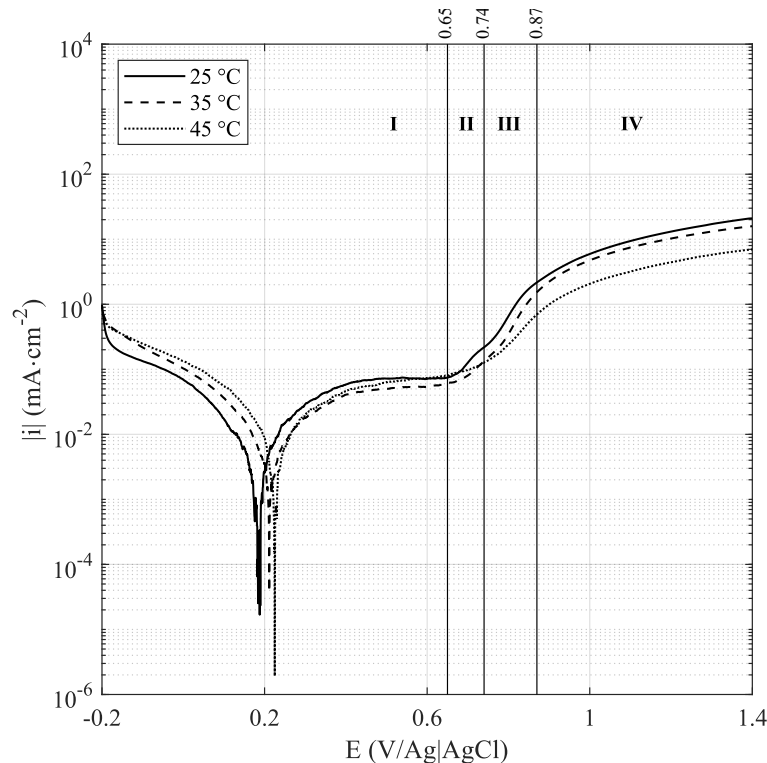
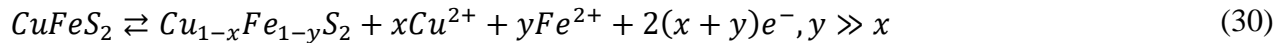


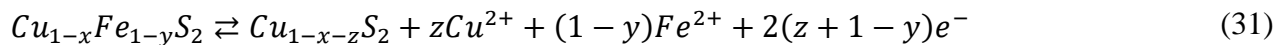
Figura 5.1. Diagrama de Evans de la muestra Cpy-1 en condición de oscuridad a 25, 35 y 45 °C.

Para las tres temperaturas evaluadas, el comportamiento electroquímico de la calcopirita es similar, y el potencial de equilibrio se mantiene aproximadamente en 200 mV con pequeñas variaciones de ± 10

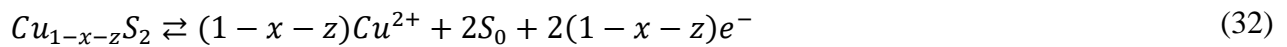
mV dependiendo de la condición estudiada. Este valor de potencial está asociado a la oxidación de la calcopirita descrita en la reacción (30) (Ghahremaninezhad et al., 2010; Hackl et al., 1995; Yang et al., 2015), la cual ocurriría en la zona I, indicada en la Figura 1(a).



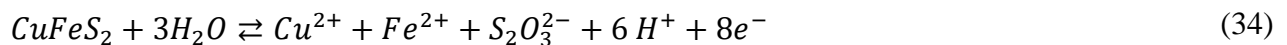
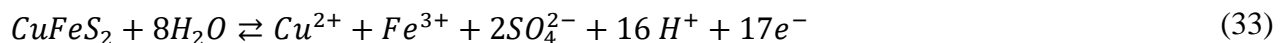
Sobre 200 mV aumenta ligeramente la densidad de corriente estabilizándose en valores de $0.07 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Luego, se observa un cambio en la pendiente al alcanzar los 650 mV, asociado a la disolución transpasiva del $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2$. (zona II, Figura 5.1), la cual tiene como producto a la capa pasiva constituida por $Cu_{1-x-z}S_2$ de acuerdo con la reacción (31) (Ghahremaninezhad et al., 2010; Hackl et al., 1995; Yang et al., 2015).



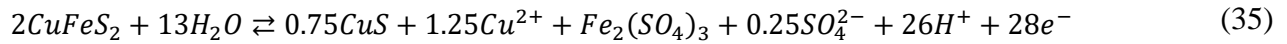
A valores de potencial sobre 740 mV, se observa un aumento constante de la densidad de corriente atribuible a la disolución del $Cu_{1-x-z}S_2$ según la reacción (32) (Ghahremaninezhad et al., 2010; Hackl et al., 1995; Yang et al., 2015), la cual ocurre en la zona III indicada en la Figura 5.1.



La ocurrencia de esta reacción resulta en la despasivación de la calcopirita, en este sentido, Biegler y Swift proponen la disolución de la calcopirita, produciendo Cu^{2+} , Fe^{3+} y SO_4^{2-} mediante la reacción (33) (Biegler y Swift, 1979), mientras que Lazaro y Nicol proponen la reacción (34), con la formación de Cu^{2+} , Fe^{2+} y $S_2O_3^{2-}$ (Lazaro y Nicol, 2006).



A potenciales sobre 870 mV se observa un nuevo cambio en la pendiente con una estabilización en la densidad de corriente por la formación de una capa pseudopasiva de CuS (Ghahremaninezhad et al., 2010; Nava & González, 2006) a partir de la calcopirita no reaccionada de acuerdo con la reacción (35) (Zona IV de la Figura 5.1).



En la Figura 5.2, se presentan los diagramas de Evans en distintas condiciones de iluminación a 25 °C y 45 °C. Al analizar las curvas, es posible establecer que la luz visible sobre el electrodo de trabajo no altera el mecanismo de reacción propuesto para la condición de oscuridad. En particular, a 25 °C, se detecta un aumento de i , sin embargo, este resulta poco significativo. Esto ocurre en todo el intervalo de potencial estudiado. En cambio, a 45 °C, hay un aumento significativo en la densidad de corriente entre valores de potencial entre 440 y 860 mV, aproximadamente. Luego, el efecto es similar a lo observado a 25 °C a potenciales entre 860 y 1100 mV. Finalmente, a potenciales mayores a 1100 mV, se vuelve a observar el incremento significativo de densidad de corriente al aplicar luz visible.

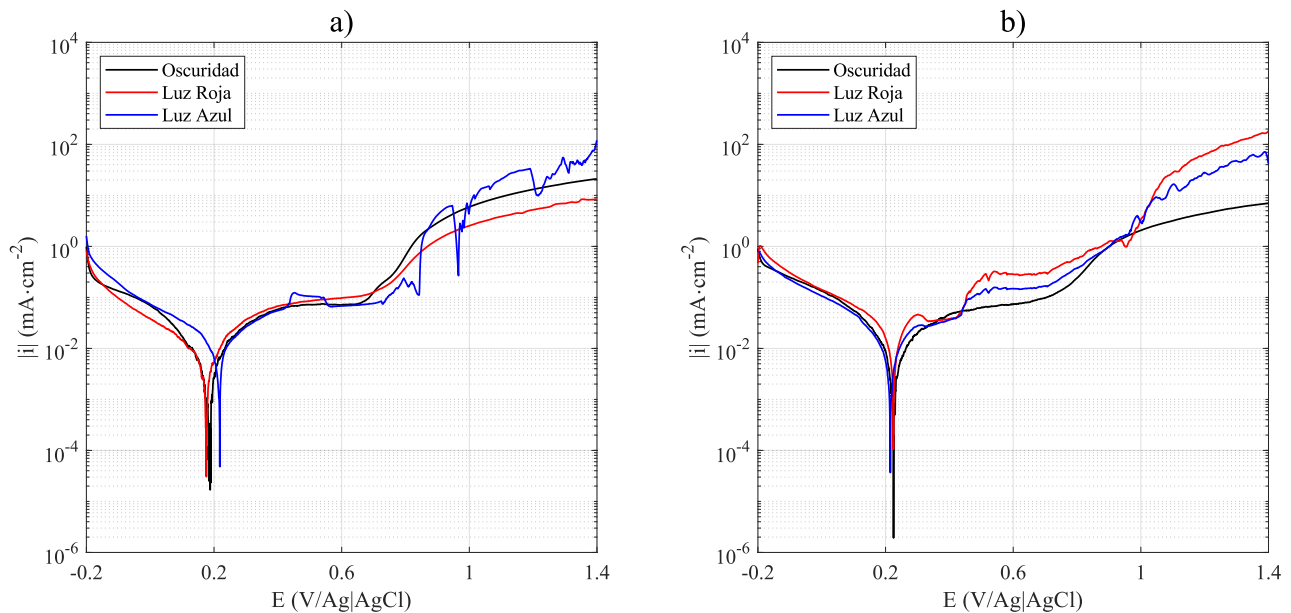


Figura 5.2. Diagramas de Evans en distintas condiciones de iluminación a) 25 °C b) 45 °C.

En la Figura 5.3 se presenta una región de las curvas de polarización correspondientes a la zona I, II y III de la Figura 5.1 a distintas condiciones de iluminación entre 200 y 800 mV a 25 °C, 35 °C y 45

°C, respectivamente. En este rango de potencial se observa que a 25 y 35 °C el efecto de la luz visible es poco significativo. Por otro lado, a 45 °C hay un mayor incremento en la densidad de corriente al hacer incidir luz visible sobre el electrodo, alcanzando valores entre 0.2 y 0.65 mA·cm⁻².

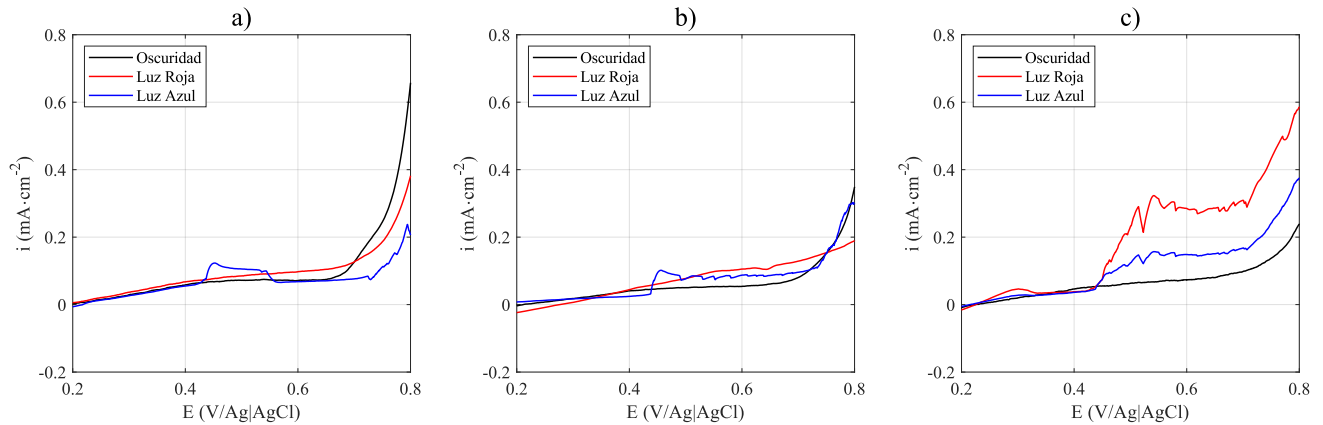


Figura 5.3. Curvas de polarización en distintas condiciones de iluminación entre 0.2 y 0.8 V a) 25 °C b) 35 °C c) 45 °C.

Los resultados presentados en esta sección se analizan en conjunto con las mediciones de capacitancia (Mott-Schottky) posteriormente.

Para evaluar el efecto de la luz visible sobre la cinética de la reacción en condiciones de control por activación, se determinó la densidad de corriente de intercambio, i_0 . Para ello, se empleó la aproximación de Tafel a partir de las curvas de polarización obtenidas por VL. Estos resultados se muestran en la 5.1.

Al comparar los valores de i_0 para las distintas temperaturas de trabajo obtenidos por la aproximación de Tafel, se observa que a 25 °C hay un leve aumento en i_0 al aplicar luz visible, variando desde 10.5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ en condición de oscuridad hasta 14.7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ al usar luz azul. El mismo efecto se observa a 35 °C, sin embargo, el aumento es ligeramente mayor, pues al aplicar luz azul la densidad de corriente aumenta casi al doble. A mayor temperatura, 45 °C, no se observa una tendencia al cambiar las condiciones de iluminación.

En general, los valores de i_0 obtenidos por esta aproximación son del mismo orden de magnitud que los reportados por J. Chen et al. y Li et al. en 2023 (Chen et al., 2023; L. Li et al., 2023). Lo descrito

anteriormente se debe a que el comportamiento semiconductor de la calcopirita en el intervalo de potenciales donde se calculó i_0 mediante la aproximación de Tafel es de tipo n, y que cuando este tipo de semiconductores son irradiados con luz visible los procesos de oxidación son catalizados (Bott, 1998).

Tabla 5.1. Densidad de corriente de intercambio a distintas condiciones de irradiación y temperatura.

| Temperatura (°C) | Condición | i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|------------------|-----------|-------------------------------------|
| 25 | Oscuridad | 10.5 |
| | Luz Roja | 12.8 |
| | Luz Azul | 14.7 |
| 35 | Oscuridad | 12.2 |
| | Luz Roja | 18.9 |
| | Luz Azul | 20.7 |
| 45 | Oscuridad | 17.9 |
| | Luz Roja | 22.7 |
| | Luz Azul | 13.2 |

En las condiciones de oscuridad e iluminación con luz roja se verificó que la densidad de corriente de intercambio se ajusta al modelo de Arrhenius con la temperatura (ecuación (15)) de acuerdo con las ecuaciones (36) y (37) con un coeficiente de correlación, R^2 , de 0.94 y 0.97, respectivamente. De estas ecuaciones se determinó que la energía de activación para la transferencia de carga en las condiciones de oscuridad e iluminación con luz roja es de $20.99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $22.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente (Figura 5.4). Cabe mencionar que no se pudo verificar este comportamiento en la condición de iluminación con luz azul.

$$i_0 = 4.78 \times 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{20990}{RT}\right); R^2 = 0.94 \quad (36)$$

$$i_0 = 1.21 \times 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{22610}{RT}\right); R^2 = 0.97 \quad (37)$$

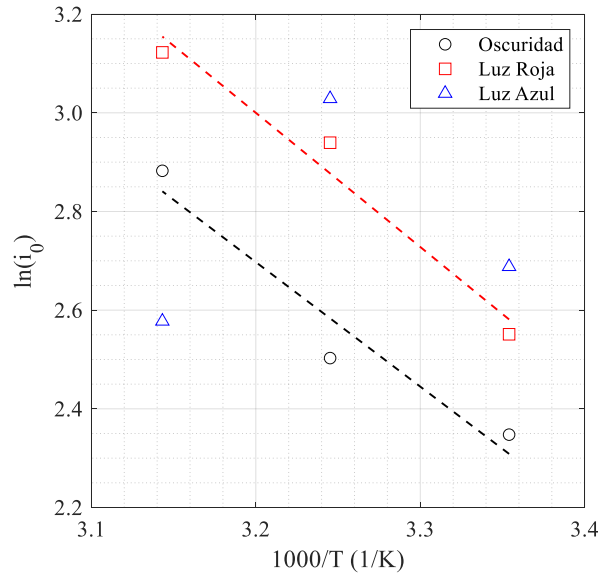


Figura 5.4. Dependencia tipo Arrhenius de la densidad de corriente de intercambio con la temperatura en distintas condiciones de iluminación.

5.2 Determinación de la resistencia a la polarización

En la Figura 5.5 se presenta el valor de R_p para la calcopirita a 25 °C y a 45 °C en condiciones de oscuridad, iluminación con luz roja y luz azul. Los resultados indican que, a 25 °C no hay un efecto de la luz visible sobre la lixiviación de calcopirita. En cambio, cuando la temperatura de la solución fue de 45 °C y bajo condiciones de iluminación (ya sea roja o azul) la cinética de la reacción es más rápida que en condición de oscuridad, y además se observa que la disminución de R_p (es decir, el aumento de i_0) es mayor al usar luz azul comparado con la luz roja. Esto se explicaría puesto que la luz azul es más energética que la luz roja (véase la Figura 2.17 y las ecuaciones (27) y (28)).

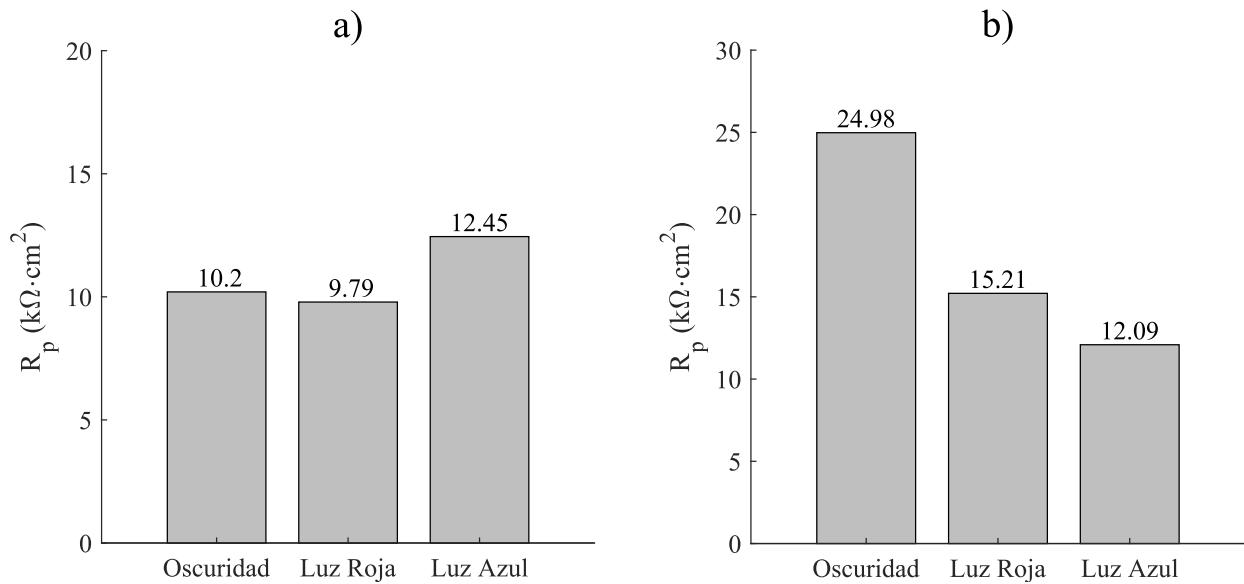


Figura 5.5. Resistencia a la polarización en distintas condiciones de irradiación a) 25 °C y b) 45 °C.

Lo anterior se confirma al calcular i_0 desde la definición de R_p (Tabla 5.2), ya que estos valores a 25 °C son prácticamente iguales, mientras que, al aumentar la temperatura a 45 °C con luz azul, la densidad de corriente de intercambio es el doble de la calculada en la condición de oscuridad. Se observa, además, que los valores i_0 obtenidos son menores en un orden de magnitud que los calculados por la aproximación de Tafel, pues los resultados que se presentan en esta sección se obtuvieron de voltametrías lineales con una velocidad de barrido diez veces más baja que los resultados de la aproximación de Tafel. Esto conlleva a que se alcancen valores de densidad de corriente más bajos (Ghahremaninezhad et al., 2010).

Tabla 5.2. Valores de i_0 calculados desde R_p .

| Temperatura (°C) | Condición | i_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) |
|------------------|-----------|-------------------------------------|
| 25 | Oscuridad | 1.26 |
| | Luz Roja | 1.31 |
| | Luz Azul | 1.03 |
| 45 | Oscuridad | 0.55 |
| | Luz Roja | 0.90 |
| | Luz Azul | 1.13 |

5.3 Medición de capacitancia: diagramas de Mott-Schottky

En la Figura 5.6, se presenta el diagrama de Mott-Schottky para la muestra Cpy-1 obtenida a 25 °C, mientras que los diagramas de Mott-Schottky de calcopirita para Cpy-2 a 25 °C y 45 °C se presentan en la Figura 5.7. Cabe mencionar que el comportamiento semiconductor en ambas muestras es parecido al reportado por Ghahremaninezhad et al. en 2010, Apera y Nikoloski en 2019 y Ren et al. en 2022. En estos estudios se observa un comportamiento tipo n hasta un valor de potencial, cambiando a un comportamiento tipo p. Los valores de potencial donde ocurre este cambio de comportamiento semiconductor varían en estos estudios.

En la muestra Cpy-1 se observa un comportamiento semiconductor tipo n a potenciales entre -200 y 765 mV, para luego cambiar a uno del tipo p. A este último valor se le denomina potencial de transición, E^* . La ecuación que permitió calcular el valor de E_{fb} es:

$$C_{sc}^{-2} \times 10^9 = 240.16 \cdot E - 74.31, R^2 = 0.995 \quad (38)$$

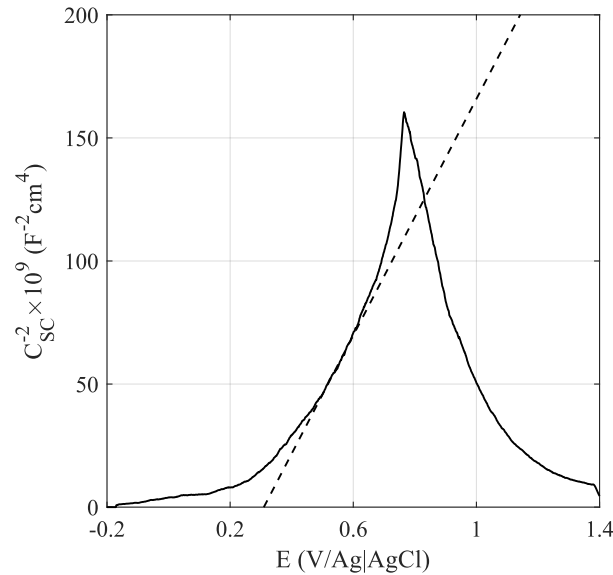


Figura 5.6. Diagrama de Mott-Schottky de Cpy-1 a 25 °C (área 19.96 mm²)

En el experimento a 25 °C, el valor de potencial donde se registra el cambio en el comportamiento semiconductor es a los 764 mV, mientras que en la experiencia a 45 °C, ocurre a los 840 mV. Cabe mencionar que en el mineral Cpy-2 a potenciales muy altos (1327 mV a 25 °C y 1343 mV a 45 °C) se vuelve a identificar un cambio de comportamiento semiconductor, esta vez de tipo p a tipo n.

Las ecuaciones que permitieron calcular los valores de E_{fb} a 25 °C y 45 °C, respectivamente son:

$$C_{sc}^{-2} \times 10^9 = 304.56 \cdot E - 103.04, R^2 = 0.995 \quad (39)$$

$$C_{sc}^{-2} \times 10^9 = 354.86 \cdot E - 127.10, R^2 = 1.000 \quad (40)$$

En la Tabla 5.4 se presenta la comparación de los valores calculados de E_{fb} de las pruebas realizadas en esta investigación con las reportadas en la literatura a las condiciones del experimento. Se observa que en los estudios de Crundwell et al. y Ren et al. son mayores que los obtenidos en esta investigación. La diferencia observada entre los valores de este estudio con el resto se atribuye a las características cristalográficas y composicionales de los minerales estudiados en cada caso (Barton & Hiskey, 2022).

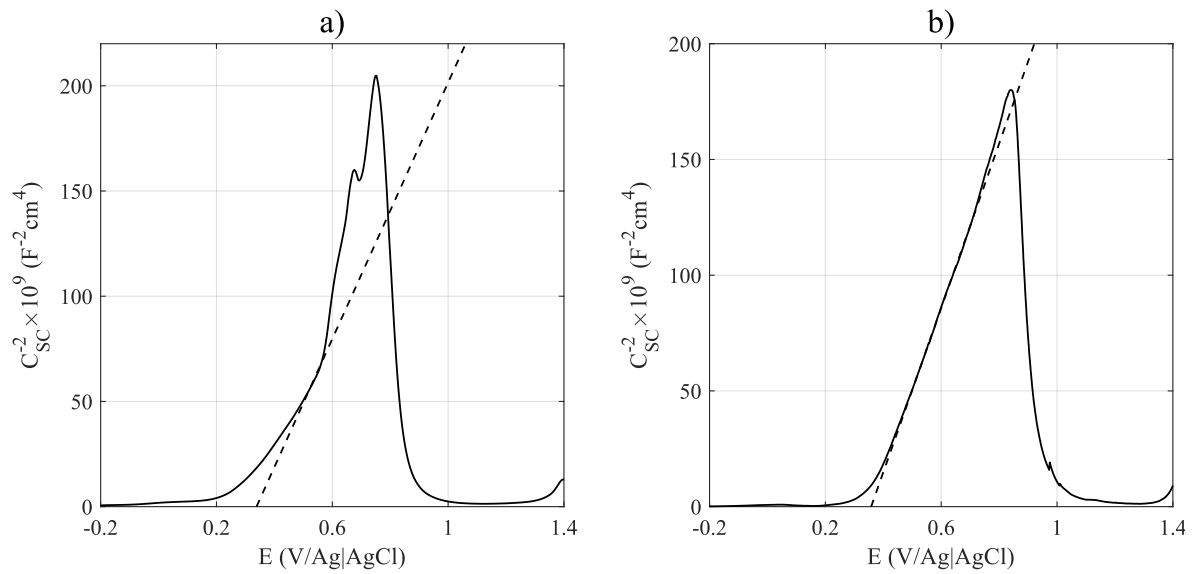


Figura 5.7. Diagrama de Mott-Schottky de Cpy-2 a) 25 °C b) 45 °C (área 17.89 mm²)

Tabla 5.3. Valores de E_{fb} obtenidos y consultados en la literatura.

| Fuente | Solución | Temperatura (°C) | E_{fb} (mV/Ag AgCl) |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|
| Mineral Cpy-1 | H ₂ SO ₄ 0.3 M | 25 | 284 |
| Mineral Cpy-2 | H ₂ SO ₄ 0.3 M | 25 | 313 |
| Mineral Cpy-2 | H ₂ SO ₄ 0.3 M | 45 | 331 |
| Ghahremaninezhad et al., 2010 | H ₂ SO ₄ 0.5 M | 25 | 240 |
| Ghahremaninezhad et al., 2015 | H ₂ SO ₄ 0.5 M | 25 | 265 |
| Crundwell et al., 2015 | H ₂ SO ₄ 0.3 M | 20 | 463 |
| Tapera y Nikoloski, 2019 | H ₂ SO ₄ 0.5 M | 25 | 380 |
| Ren et al., 2022 | H ₂ SO ₄ pH 1.7 | 25 | 504 |

Con base en los valores de E_{fb} y E^* se pueden definir tres regiones de comportamiento de potencial:

- Zona de acumulación ($E < E_{fb}$): el semiconductor acumula portadores de carga, en el caso particular de la calcopirita, e^- . En esta zona, el electrodo tiene un comportamiento semiconductor tipo n.
- Zona de descarga ($E_{fb} < E < E^*$): en este caso, hay una transferencia de carga de e^- mayor desde el electrodo a especies electroactivas en la solución, dejando una mayor cantidad de h^+ en la calcopirita. En esta zona, el electrodo todavía tiene un comportamiento tipo n.
- Zona de Inversión ($E > E^*$): en esta, zona hay una mayor densidad de h^+ que e^- , por lo que la calcopirita y la capa de productos formada se comporta como un semiconductor tipo p.

En la Figura 5.8, se presentan en conjunto, las curvas de polarización y las curvas de Mott-Schottky a 25 °C y 45 °C. En estos gráficos, se marcan las zonas de acumulación, de descarga y de inversión. A 25 °C, no se observan mayores efectos por el uso de luz visible, en cambio, a 45 °C se puede distinguir que, en la región de descarga, la densidad de corriente de oxidación observada en condición de oscuridad es poco significativa, en torno a $0.07 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, mientras que en presencia de luz, se distingue un aumento en la densidad de corriente para estabilizarse en valores de 0.15 y $0.29 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en condiciones de luz azul y roja, respectivamente. Esto sugiere la fotoactivación de la calcopirita, pero al incrementar el potencial, se produce nuevamente la pasivación del mineral aún en presencia de luz. A mayores valores de potencial, en la zona de inversión, la densidad de corriente incrementa en presencia de luz visible, sin embargo, este es un fenómeno que ocurre a valores de potencial significativamente altos por sobre los 1200 mV.

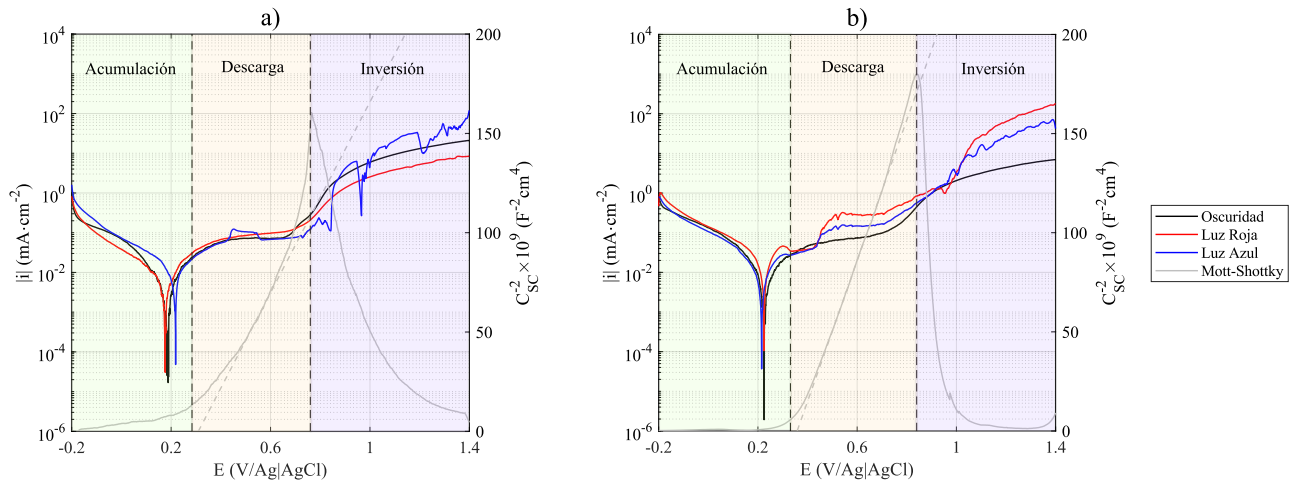


Figura 5.8. Diagramas de Evans y de Mott-Shottky, a) 25 y b) 45 °C.

5.4 Comportamiento electroquímico por EIS

En la Figura 5.9 se presentan los resultados EIS de todas las experiencias realizadas a 300 mV, y a 850 mV. En ambos casos, se muestran los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode de $|Z|$ y de ϕ^4 , con una buena reproducibilidad de los experimentos, además que, el comportamiento de las pruebas en oscuridad y con irradiación de luz es bastante similar, por ende, basta con proponer un solo circuito equivalente para cada valor de E.

Del diagrama de Bode de $|Z|$, se aprecia que el orden de magnitud de $|Z|$ a 300 mV es el mismo en todos los valores de frecuencia, además para el diagrama de Bode de ϕ se observa una mayor dispersión de los datos a frecuencias entre 10^0 y 10^{-2} Hz. Sin embargo, el comportamiento de las experiencias es similar, lo cual confirmaría que a 300 mV, se puede plantear el mismo circuito equivalente en las distintas condiciones de iluminación.

El comportamiento obtenido a este potencial se puede asociar a la formación de una capa de productos que con comportamiento semiconductor tipo n (Ghahremaninezhad et al., 2010; Velásquez, 2019). Es por lo anterior que se propone ajustar al circuito equivalente presentado en la Figura 5.10, que consiste en un circuito $R_s-(C_{sc}||R_{sc})-(CPE||R_1-C_1||R_2)$, donde R_s es la resistencia de la solución, la sección

⁴ En el Anexo 7.1 se presenta la definición de Diagrama de Nyquist y de Diagramas de Bode.

$C_{sc}||R_{sc}$ corresponde al espacio de carga del semiconductor y la sección $CPE||R_1-C_1||R_2$ corresponde a la capa tipo n formada en la superficie del electrodo.

Para llevar a cabo el ajuste se utilizaron las funciones de MATLAB Zfit (Dellis, 2020a) y ZfitGUI (Dellis, 2020b), además que se calculó el parámetro estadístico χ_v^2 definido por Lasia:

$$\chi_v^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{Z'_i - Z'_{i,c}}{\sigma'} \right)^2 + \left(\frac{Z''_i - Z''_{i,c}}{\sigma''} \right)^2 \right]}{\nu}, \nu = 2n - m \quad (41)$$

Donde ν corresponde a los grados de libertad, n es la cantidad de mediciones realizadas, m es la cantidad de parámetros ajustables en el modelo, σ' es la desviación estándar de Z' , σ'' es la desviación estándar de Z'' y los subíndices c indican que corresponde a Z' o Z'' calculados por el modelo. Si el parámetro χ_v^2 es mayor que 1, el ajuste del modelo resulta incorrecto, mientras que, si es menor que la unidad ($<10^{-4}$), habría una sobreestimación del modelo, es decir, que el circuito equivalente contiene componentes que deben ser eliminados.

Previo a ajustar el modelo, se procedió a eliminar los valores atípicos de los datos entregados al programa. Luego, se utilizó la función ZfitGUI para definir de manera preliminar un circuito equivalente. Finalmente, se ajustó el circuito seleccionado utilizando la función Zfit. En el Anexo 7.5 se presenta un ejemplo de los códigos utilizados en el ajuste de Z .

Los parámetros obtenidos a 300 mV se resumen en la Tabla 5.4, a partir de los cuales se determinó que, al irradiar el electrodo, el valor de R_s aumenta desde $7.7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en condición de oscuridad a $8.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al utilizar luz roja y a $8.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ al usar luz azul, respectivamente.

Por otro lado, se observa un aumento de R_{dl} y una disminución de C_{dl} al aplicar luz roja y luz azul, lo cual podría estar asociado a una mayor velocidad de formación de la capa de $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$. En el Anexo 7.7 se presentan las curvas obtenidas para cada ajuste, además de los valores ajustados de los parámetros y su respectivo χ_v^2 .

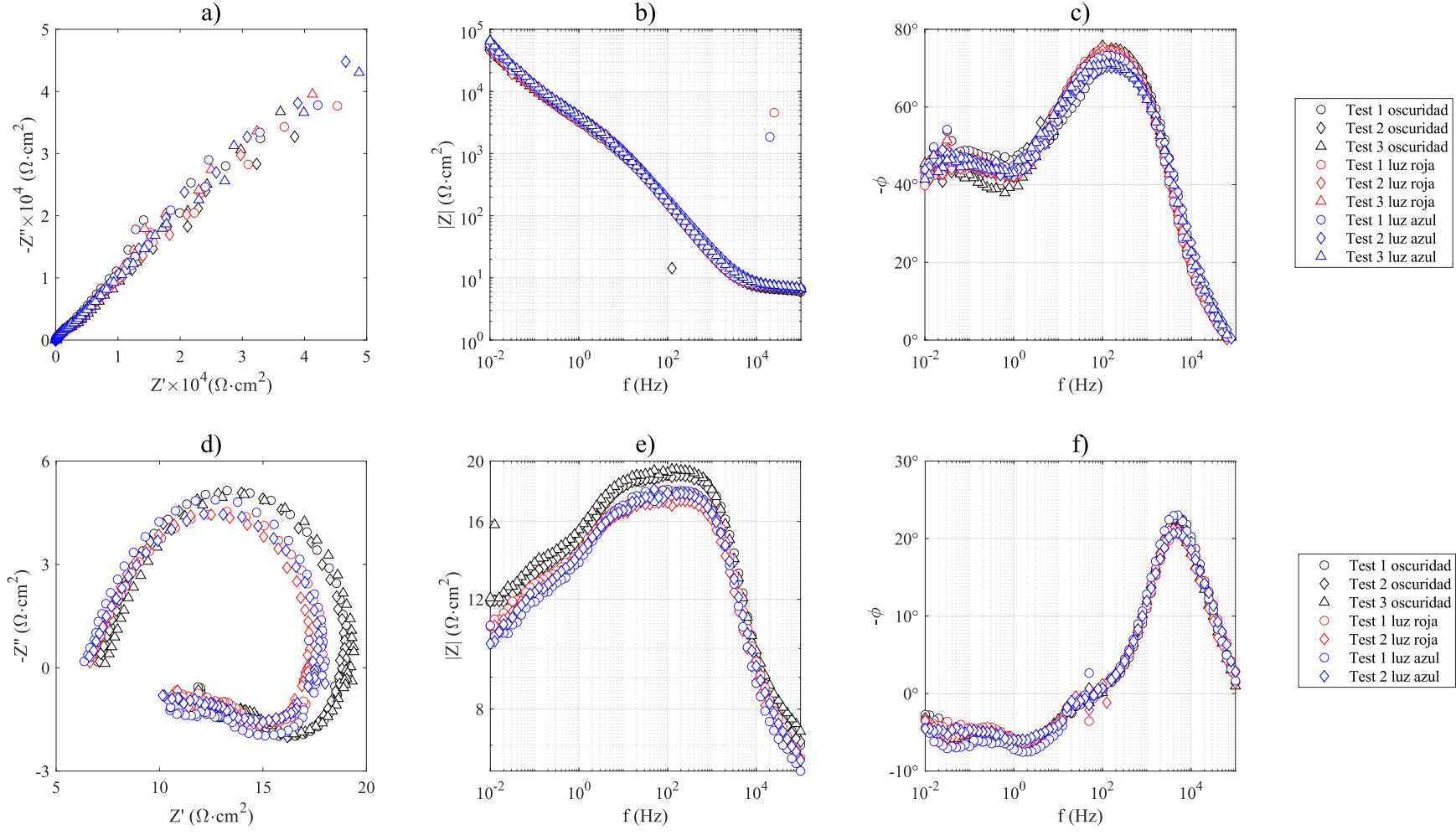


Figura 5.9. Resultados de EIS a 300 mV a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode $|Z|$ c) Diagrama de Bode ϕ y a 850 mV d) Diagrama de Nyquist e) Diagrama de Bode $|Z|$ f) Diagrama de Bode ϕ (área 15.3 mm²).

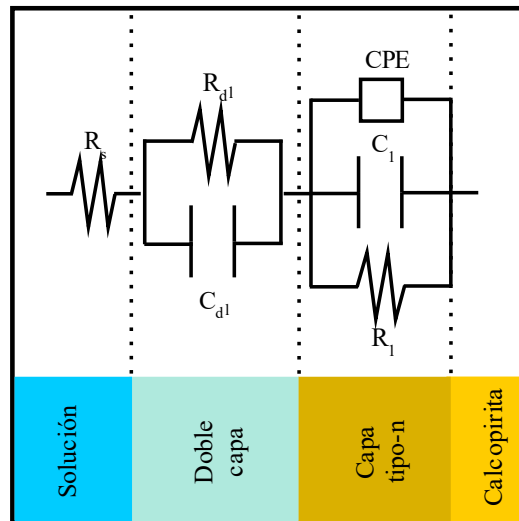


Figura 5.10. Circuito equivalente a 300 mV.

Tabla 5.4. Parámetros ajustados del circuito equivalente a 300 mV/Ag|AgCl

| Condición | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_{dl} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | Q ($\mu\text{F} \cdot \text{s}^{n-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) |
|-----------|---|--|--|--|
| Sin Luz | 7.72 | 415 | 36.3 | 144 |
| Luz Roja | 8.24 | 345 | 40.0 | 149 |
| Luz Azul | 8.51 | 319 | 47.0 | 141 |
| Condición | n | C_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | χ_v^2 |
| Sin Luz | 0.324 | 13.1 | 32707 | 0.017 |
| Luz Roja | 0.298 | 16.6 | 51869 | 0.022 |
| Luz Azul | 0.317 | 13.7 | 43289 | 0.023 |

Al analizar $|Z|$ en función de la frecuencia en las pruebas realizadas a 850 mV, se observa que el sistema es ligeramente menos resistivo al aplicar luz visible, sin embargo, la disminución de $|Z|$ es despreciable. Por otro lado, al analizar el ϕ en función de la frecuencia, se observa que el sistema en cualquier condición de iluminación sigue el mismo comportamiento en todo el intervalo de valores.

Al observar las curvas de Nyquist (Figura 5.9 d) se puede identificar la presencia de un elemento inductivo en paralelo con un capacitor, lo que podría indicar la formación de un producto semiconductor del tipo p (Ghahremaninezhad et al., 2010; Gomes & Vanmaekelbergh, 1996; Vanmaekelbergh & Searson, 1994). Por otro lado, en la zona inductiva (es decir, cuando $Z'' > 0$) se logran identificar dos semicírculos, lo cual podría indicar la formación de dos productos distintos con el mismo comportamiento semiconductor. Es por esto que se propone el circuito equivalente presentado en la Figura 5.11, que corresponde a un circuito $R_s - (C_{sc} || R_{sc}) - (C_1 || (R_1 - L_1)) || R_2 - (C_2 || (R_3 - L_2)) || R_4$, donde R_s es la resistencia de la solución, la sección $C_{sc} || R_{sc}$ es el espacio de carga del semiconductor, $C_1 || (R_1 - L_1) || R_2$ corresponde a la primera capa tipo p y $C_2 || (R_3 - L_2) || R_4$ es la segunda capa tipo p.

En la Tabla 5.5 se resumen los valores de los parámetros ajustados del modelo y χ_v^2 a 850 mV, siendo lo más notable que los valores de los parámetros inductivos aumentan al aplicar luz visible. Esto podría indicar una mayor formación en la capa de productos tipo p asociada al valor de potencial de las pruebas. Por otro lado, también aumenta el valor de C_{sc} , lo que podría indicar un área electroactiva menor al hacer incidir luz visible. Lo descrito anteriormente se asocia a la reacción (3), ya que el compuesto $Cu_{1-x-z}S_2$ tiene un comportamiento similar al que presenta el CuS, es decir, tipo p (Q. Xu et al., 2012).

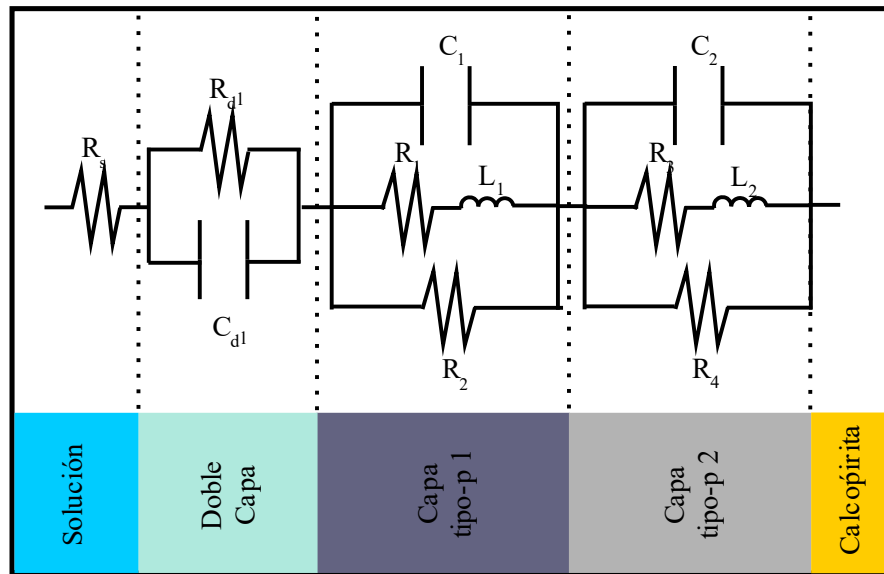


Figura 5.11. Circuito equivalente a 850 mV.

Tabla 5.5. Parámetros ajustados del circuito equivalente a 850 mV.

| Condición | R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_{dl} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_1 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_1 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | L_1 ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$) |
|-----------|---|--|---|---|---|---|
| Sin Luz | 7.959 | 1.540 | 2.832 | 6.135 | 13.95 | 3.357 |
| Luz Roja | 7.291 | 2.071 | 3.106 | 5.733 | 12.89 | 3.776 |
| Luz Azul | 7.268 | 2.490 | 2.558 | 5.210 | 5.392 | 4.290 |
| Condición | R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_2 ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2}$) | R_3 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$) | L_2 ($\text{H} \cdot \text{cm}^2$) | R_4 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | χ_v^2 |
| Sin Luz | 7.32 | 15.5 | 53.3 | 6.63 | 2.89 | 0.040 |
| Luz Roja | 6.17 | 27.0 | 6.29 | 7.41 | 2.22 | 0.049 |
| Luz Azul | 6.83 | 23.4 | 5.82 | 8.67 | 2.60 | 0.049 |

5.5 Formación de capa de productos

En las Figura 5.12 y 5.13 se presentan imágenes de la superficie de los electrodos de calcopirita polarizados durante 6 horas en condición de oscuridad a 300 mV y 850 mV, respectivamente. En la prueba a 300 mV, la calcopirita se comporta como un semiconductor tipo n, y se observa un leve cambio de color en el electrodo al finalizar la prueba, lo cual podría estar asociado a una disolución parcial de la calcopirita.

En cambio, a 850 mV, se observa la formación de una capa de productos de tonalidades grises, además de que a este potencial la calcopirita se comporta como un semiconductor tipo p. De la Tabla 2.1, se podría proponer que la capa formada corresponde a $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ (ecuación (10)).

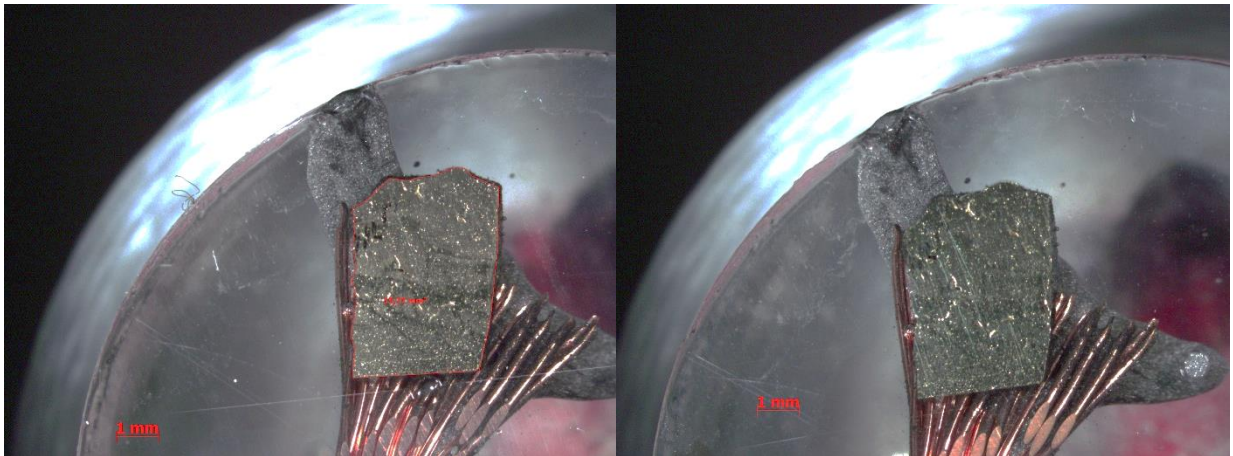


Figura 5.12. Electrodo polarizado a 300 mV sin luz (área 15.27 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

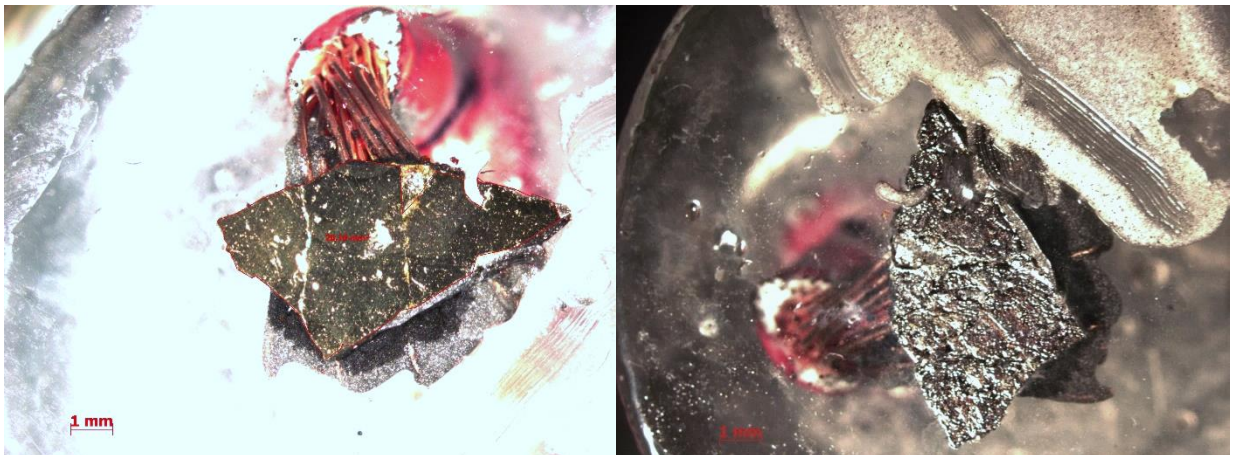


Figura 5.13. Electrodo polarizado a 850 mV sin luz (área 20.18 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

En las Figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se presentan imágenes de la superficie de los electrodos de calcopirita polarizados durante 6 horas irradiados con luz roja a 300 mV, primera muestra a 850 mV y segunda muestra a 850 mV , respectivamente.

A 300 mV, se observa una zona de desgaste en la calcopirita al finalizar la prueba y un cambio en la tonalidad del electrodo. En la primera prueba a 850 mV, se aprecia la formación de una capa de productos de tonalidad gris y azul, sin embargo, esta capa no cubre toda la superficie del mineral. En cambio, en la prueba 2 se observa una capa de tonalidad gris.

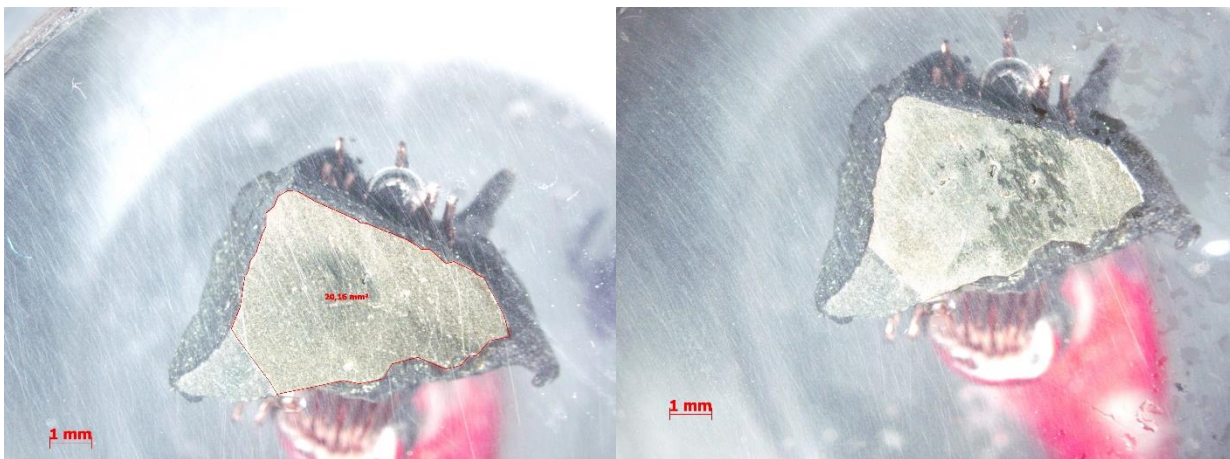


Figura 5.14. Electrodo polarizado a 300 mV con luz roja (área 20.16 mm² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba.

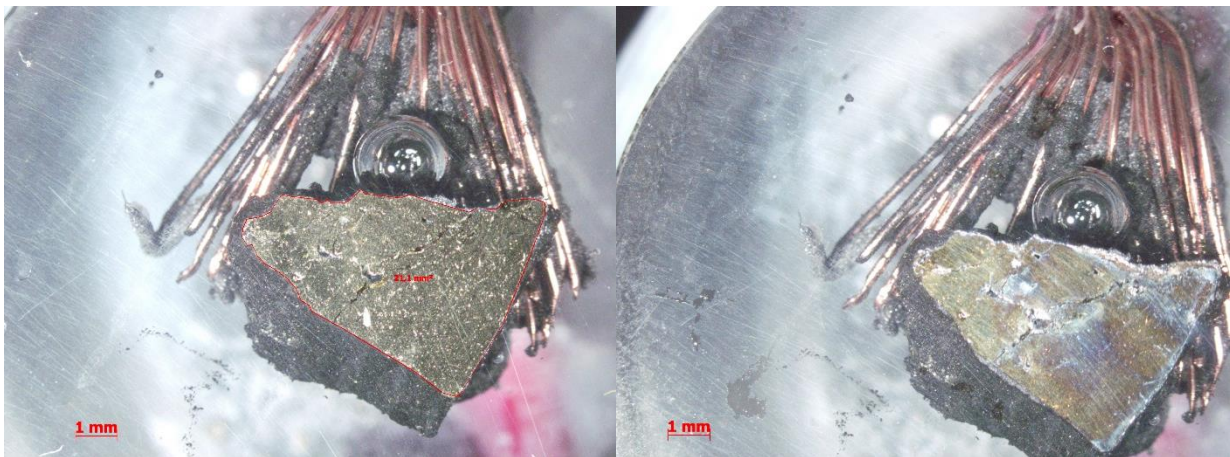


Figura 5.15. Electrodo polarizado a 850 mV, prueba 1, con luz roja (área 21.2 mm² i) antes de la prueba ii) despues de la prueba.

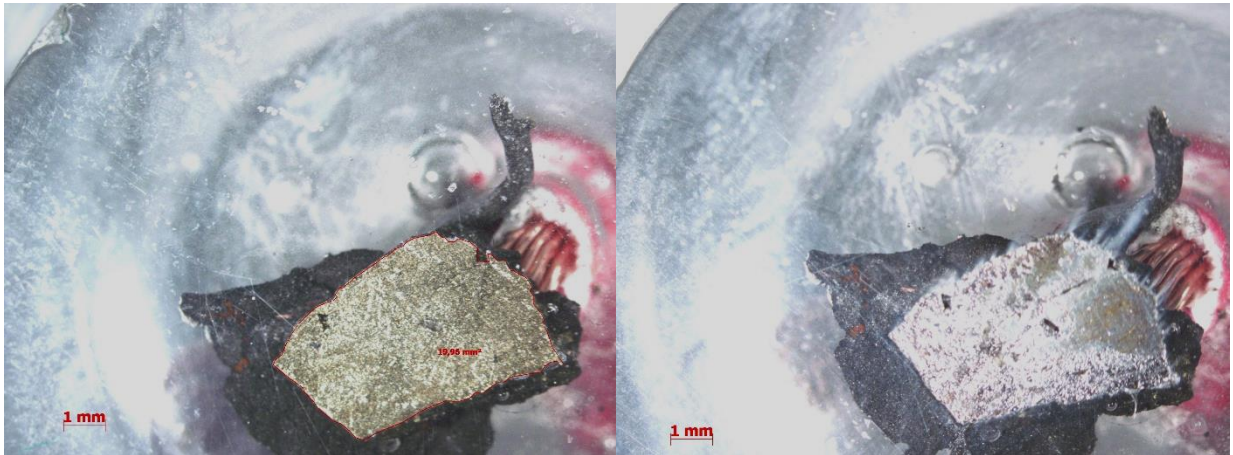


Figura 5.16. Electrodo polarizado a 850 mV, prueba 2, con luz roja (área 19.96 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

En las Figuras 5.17, 5.18 y 5.19 se presentan imágenes de la superficie de los electrodos de calcopirita polarizados durante 6 horas irradiados con luz azul a 300 mV, primera muestra a 850 mV y segunda muestra a 850 mV, respectivamente.

A 300 mV, se observa un cambio en la tonalidad de la superficie del electrodo. En la primera prueba a 850 mV, se aprecia la formación de una capa de productos rugosa de color gris, mientras que en la segunda prueba se observan zonas con coloraciones distintas, por ejemplo, la zona I presenta una tonalidad amarilla, así como también se distingue la zona II con una tonalidad verde (ver Figura 5.19).

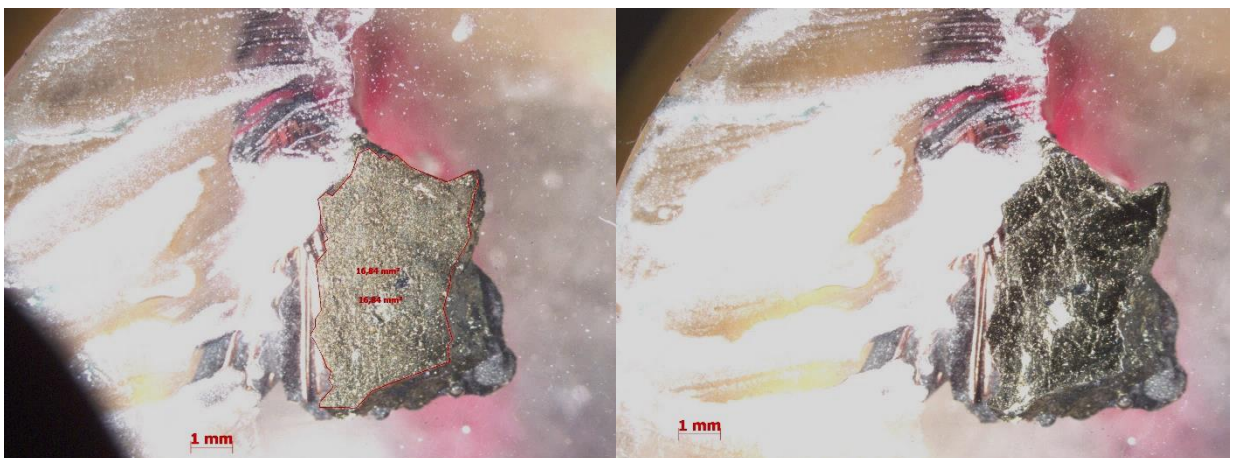


Figura 5.17. Electrodo polarizado a 300 mV luz azul (área 16.84 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

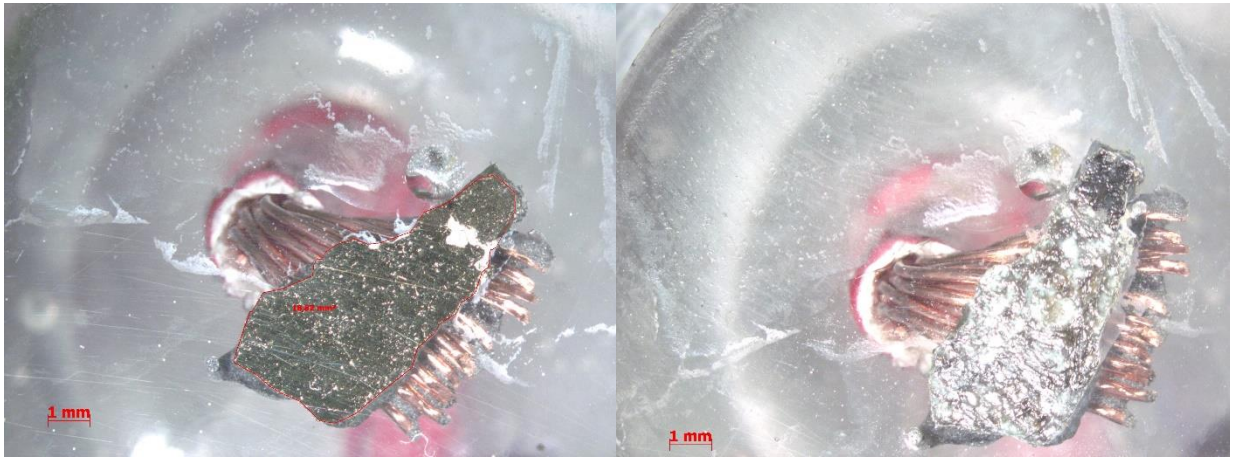


Figura 5.18. Electrodo polarizado a 850 mV luz azul, prueba 1, (área 18.82 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

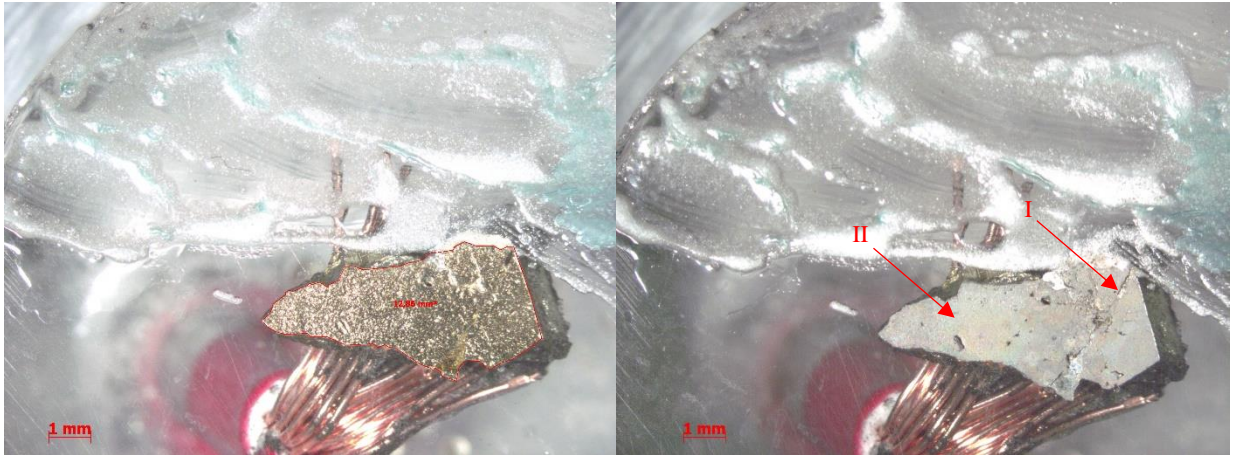


Figura 5.19. Electrodo polarizado a 850 mV luz azul, prueba 2, (área 12.86 mm² i) antes de la prueba ii) después de la prueba.

En la Figura 5.20 se presentan los espectros Raman del mineral Cpy-2 y de los electrodos polarizados a 300 mV y 850 mV. Para la identificación de los peaks de Raman se procesaron los espectros en Origin utilizando el procedimiento presentado en el Anexo 7.2 (Mora-Vilches, 2022).

En el caso del mineral denominado como Cpy-2, se identificaron señales en valores de número de onda de 177 y 292 cm⁻¹, característicos de la calcopirita (Lafuente et al., 2015; Mernagh & Trudu, 1993; Parker et al., 2008; Trofimov et al., 2009). Este último peak está asociado al enlace Fe-S de la calcopirita (White, 2009). En las muestras polarizadas a 300 mV se detectó la presencia de las mismas señales, sin embargo, la intensidad del peak desarrollado en 292 cm⁻¹ es mucho menor que la del peak de 177 cm⁻¹. En el caso de la irradiación con luz roja y luz azul, este peak prácticamente desaparece.

Esto está asociado a la formación de polisulfuros de cobre y hierro no estequiométricos del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$. Lo anterior podría indicar que, al irradiar la calcopirita con luz visible, habría una mayor formación de estos polisulfuros. Estos resultados concuerdan con lo observado mediante las pruebas de VL y de EISZ a 300 mV.

En las muestras polarizadas a 850 mV, en las tres condiciones de iluminación se identificaron señales a 80, 150, 216, 245, 430 y 470 cm^{-1} , asociados a la formación de azufre elemental (Ma & Chen, 2022; Trofimov et al., 2009; White, 2009). No se observa un efecto de la condición de iluminación en la intensidad de los peaks detectados. Esto se debe a que, en este valor de potencial, la calcopirita (y la capa de productos formada) tienen un comportamiento tipo p (Bott, 1998).

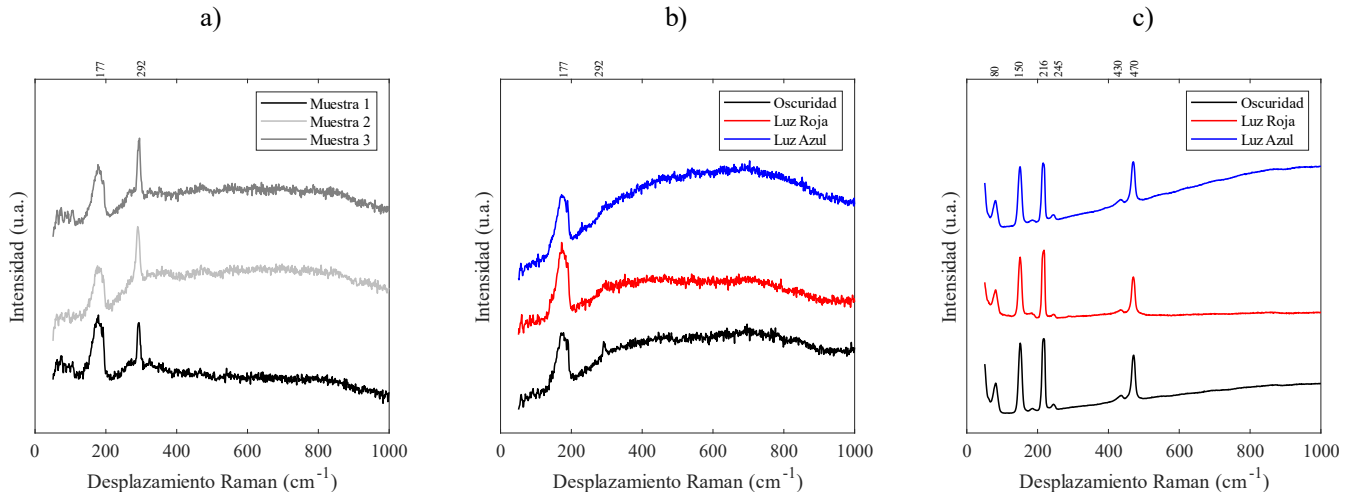


Figura 5.20. Espectro Raman de a) mineral Cpy-2 b) 300 mV c) 850 mV.

5.6 Comentario general

Con base en los resultados presentados en este capítulo se determinó que, bajo un comportamiento semiconductor de la calcopirita tipo n, luz visible tiene un efecto notable en la lixiviación del mineral. Si bien, en la zona de acumulación de cargas, el efecto de la luz no es relevante (tanto a 25 °C como a 45 °C), en la zona de descarga es donde el efecto de la luz visible es mayor, además de apreciar que su efecto aumenta a mayor temperatura de la solución. De lo anterior, la luz visible provocaría una mayor formación de los polisulfuros no estequiométricos $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, $\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_2$ (zonas I, II y III de

la Figura 5.1). Por otro lado, a potenciales elevados (zona IV de la Figura 5.1) hay un efecto positivo de la luz visible en las reacciones involucradas, sin embargo, alcanzar estos valores en una condición industrial resulta inviable.

Lo descrito anteriormente se puede complementar con los resultados obtenidos desde la aproximación de Tafel, pues al incidir luz roja sobre la calcopirita se obtiene como respuesta un aumento del valor de la densidad de corriente de intercambio, lo que también se verificó con la luz azul a 25 y 35 °C. Sin embargo, el cálculo de la energía de activación para la transferencia de carga en condición de oscuridad y de iluminación con luz roja fueron similares y del mismo orden de magnitud, sugiriendo que, bajo esta condición, el uso de luz visible no afecta la lixiviación de calcopirita.

Lo anterior se pudo complementar mediante las técnicas de EIS y cronoamperimetría, y fue posible comprobar el mecanismo propuesto desde los diagramas de Evans con un circuito equivalente, así como por el análisis de la capa de productos formada mediante espectroscopía Raman. A 300 mV se observó que, al aplicar luz visible se favoreció la formación del polisulfuro $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_2$, pues al comparar los espectros Raman de Cpy-2 y de los electrodos polarizados, la desaparición del peak de 292 cm^{-1} fue notoria. Por otro lado, a 850 mV, la luz visible no alteró el comportamiento electroquímico de la calcopirita, y en este caso, la capa de productos formada es de naturaleza tipo p. Cabe mencionar que, si bien, tanto en condición de oscuridad como de iluminación, los resultados de EIS fueron modelados con el mismo circuito equivalente en ambos valores de potencial, el efecto de la luz visible sobre los elementos de los circuitos equivalentes no fue relevante.

Por otro lado, la elección de las técnicas experimentales utilizadas en este estudio se debió a la relevancia de los parámetros cinéticos involucrados. La determinación de la densidad de corriente de intercambio y de la resistencia a la polarización permitirían extrapolar el efecto de la luz visible sobre un proceso industrial de lixiviación de calcopirita, ya que estos valores de densidad de corriente se obtienen a potenciales cercanos al equilibrio, condición que podría corresponderse con una operacional.

Además, las curvas de Mott-Schottky y los resultados de EIS permiten describir la naturaleza semiconductor de la calcopirita, lo cual conlleva a un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción involucrados en la lixiviación del mineral. Además, el análisis conjunto de los resultados de

las distintas técnicas electroquímicas permite realizar un análisis completo sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita.

Cabe mencionar que, a pesar de que el efecto de la luz visible en la lixiviación de calcopirita resultó ser poco relevante, esto no limita a realizar futuras investigaciones utilizando otro tipo de radiación electromagnética más energética, por ejemplo, radiación ultravioleta. Por otro lado, el uso de luz visible también se podría aplicar a sistemas de lixiviación clorurada, pues podría complementar el efecto del Cl^- sobre la disolución del mineral. Esto se debe a que el uso de luz visible no alteraría los mecanismos de reacción en un proceso de oxidación de calcopirita en medio ácido.

6 Conclusiones y Perspectivas

Con base en los resultados de este estudio, se concluye:

- Se realizó un estudio experimental del proceso de lixiviación de calcopirita para investigar el efecto de la luz visible en la disolución de minerales sulfurados de cobre-hierro.
- Se verificó que, en las condiciones estudiadas, hay una transición en el comportamiento semiconductor de la calcopirita, el cual depende del potencial.
- La luz visible afecta al proceso de oxidación de la calcopirita en medio ácido mientras la interfase sólida (es decir, el mineral o la capa de productos formada) tenga un comportamiento semiconductor tipo n.
- En condiciones altamente oxidantes la luz visible no afecta al proceso, debido a la formación de una capa de productos cuya naturaleza semiconductor es tipo p.
- En la región de acumulación, la influencia de la luz visible en el proceso de oxidación en términos de la densidad de corriente no fue relevante ($E < E_{fb}$). En contraste, la zona de descarga, la luz visible aumenta la velocidad de las reacciones ($E_{fb} < E < E^*$), mientras que, en la zona de inversión, el efecto de la luz visible es similar al de la región de acumulación ($E > E^*$).
- Se logró caracterizar mediante espectroscopía Raman la composición de la capa de productos formada cuando esta se comporta como un semiconductor tipo p, cuyos componentes son azufre elemental y polisulfuros no estequiométricos del tipo $Cu_{1-x-z}S_2$, mientras que para comportamiento tipo n se forma un polisulfuro del tipo $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_2$.
- Se logró cuantificar el efecto de la luz visible en parámetros como i_0 y R_p , además de los elementos de los circuitos equivalentes propuestos.

De este trabajo de investigación se plantean las siguientes perspectivas a futuro:

- Realizar un estudio similar utilizando otros medios ácidos como, ácido clorhídrico.
- Estudiar el efecto de la luz visible usando agentes oxidantes como el Fe^{3+} en un trabajo más enfocado en la solución de lixiviación.
- Utilizar otro tipo de ondas electromagnéticas, por ejemplo, radiación UV o infrarrojo.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de las capas de producto formadas a distintos potenciales utilizando como base las técnicas que se utilizaron en esta investigación.

- Utilizar este estudio como base para caracterizar el comportamiento de otros minerales sulfurados ante una lixiviación ácida oxidante y el efecto de la luz visible bajo estas mismas condiciones.

Referencias

- ASM International. (1993). *ASM Handbook, Corrosion* (Vol. 14).
- Barton, I. F., & Hiskey, J. B. (2022). Chemical, crystallographic, and electromagnetic variability in natural chalcopyrite and implications for leaching. En *Minerals Engineering* (Vol. 189). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107867>
- Biegler, T., & Swift, D. A. (1979). Anodic electrochemistry of chalcopyrite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9(5), 545-554. <https://doi.org/10.1007/BF00610940>
- Bott, A. W. (1998). Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations*, 87-91.
- Bustamante, V. (2020). *Estudio conceptual de la viabilidad de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido oxidante y en presencia de radiación UV-VIS*. Universidad de Concepción.
- Chen, J., Xie, H., Zhu, K., Liu, Y., Zhang, P., Jin, Y., Zeng, P., & Liu, D. (2023). Electrochemical characteristic analysis for surface passivation layer of galena and chalcopyrite in acid corrosion. *Minerals Engineering*, 199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108129>
- Cole, P., Bednarski, T., Thomas, L., Muteba, D., Banza, G., & Soderstrom, M. (2016). Understanding aqueous-in-organic entrainment in copper solvent extraction. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 116(6), 525-531. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2016/v116n6a6>
- Córdoba, E. M., Muñoz, J. A., Blázquez, M. L., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy*, 93(3-4), 81-87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
- Crundwell, F. K. (1988). The Influence of the Electronic Structure of Solids on the Anodic Dissolution and Leaching of Semiconducting Sulphide Minerals. *Hydrometallurgy*, 21, 155-190. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X\(88\)90003-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-386X(88)90003-5)

- Crundwell, F. K. (2021). The impact of light on understanding the mechanism of dissolution and leaching of sphalerite (ZnS), pyrite (FeS₂) and chalcopyrite (CuFeS₂). *Minerals Engineering*, 161. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106728>
- Crundwell, F. K., Van Aswegen, A., Bryson, L. J., Biley, C., Craig, D., Marsicano, V. D., & Keartland, J. M. (2015). The effect of visible light on the dissolution of natural chalcopyrite (CuFeS₂) in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 158, 119-131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.014>
- Dellis, J.-L. (2020a). *Zfit - File Exchange - MATLAB Central*. <https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/19460-zfit>
- Dellis, J.-L. (2020b). *ZfitGUI - File Exchange - MATLAB Central*. https://la.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/69811-zfitgui?s_tid=FX_rc1_behav
- Fuller, T., & Narb, J. (2018). *Electrochemical Engineering*. Wiley.
- Ghahremaninezhad, A., Asselin, E., & Dixon, D. G. (2010). Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 55(18), 5041-5056. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.03.052>
- Ghahremaninezhad, A., Dixon, D. G., & Asselin, E. (2013). Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochimica Acta*, 87, 97-112. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.119>
- Ghahremaninezhad, A., Radzinski, R., Gheorghiu, T., Dixon, D. G., & Asselin, E. (2015). A model for silver ion catalysis of chalcopyrite (CuFeS₂) dissolution. *Hydrometallurgy*, 155, 95-104. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.011>
- Gomes, W. P., & Vanmaekelbergh, D. (1996). Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments. *Electrochimica Acta*, 41, 967-973.
- González Velasco, J. (2010). *Fotoelectroquímica de semiconductores*. Editorial Reverté.

- Hackl, R. P., Dreisinger, D. B., Peters, E., & King, J. A. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. En *Hydrometallurgy* (Vol. 39).
- Havlík, T. (2008). *Hydrometallurgy, Principles and application*. CRC Press.
- Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Okamoto, H., Nakayama, R., & Kuroiwa, S. (2008). Improved chalcopyrite leaching through optimization of redox potential. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3), 253-258. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2008.47.3.253>
- Huang, X. tao, Liao, R., Yang, B. jun, Yu, S. chao, Wu, B. qiang, Hong, M. xin, Wang, J., Zhao, H. bo, Gan, M., Jiao, F., Qin, W. qing, & Qiu, G. zhou. (2020). Role and maintenance of redox potential on chalcopyrite biohydrometallurgy: An overview. *Journal of Central South University*, 27(5), 1351-1366. <https://doi.org/10.1007/s11771-020-4371-5>
- Ji, G., Liao, Y., Wu, Y., Xi, J., & Liu, Q. (2022). A Review on the Research of Hydrometallurgical Leaching of Low-Grade Complex Chalcopyrite. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8(3), 964-977. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00561-5>
- Koleini, S. M. J., Aghazadeh, V., & Sandström, Å. (2011). Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite. *Minerals Engineering*, 24(5), 381-386. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2010.11.008>
- Lafuente, B., Downs, R. T., Yang, H., & Stone, N. (2015). The power of databases: the RRUFF project. En T. Armbruster & R. M. Danisi (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography* (pp. 1-30). De Gruyter. <https://rruff.info/about/downloads/HMC1-30.pdf>
- Lasia, A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- Lazaro, I., & Nicol, M. J. (2006). A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(4), 425-431. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9089-4>

- Li, L., King, A., Davis, K., & Yu, B. (2023). Electrochemical Kinetics Study of Ultrasound-Assisted Chalcopyrite Oxidation. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9(2), 678-687. <https://doi.org/10.1007/s40831-023-00672-7>
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A. P., & Gerson, A. R. (2013). A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite. En *Advances in Colloid and Interface Science* (Vols. 197-198, pp. 1-32). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.004>
- Lvov, S. N. L. (2015). *Introduction to electrochemical science and engineering*. www.taylorandfrancisgroup.com
- Ma, Y., & Chen, M. (2022). Combined SECM and spectroscopy investigation of the interfacial chemistry of chalcopyrite during anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, 419. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140393>
- Mernagh, T. P., & Trudu, A. G. (1993). A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chemical Geology*, 103(1-4), 113-127. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90295-T](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90295-T)
- Mora Vilches, C. (2022). *Deconvolución de peaks Raman*. Universidad de Concepción.
- Nava, D., & González, I. (2006). Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid. *Electrochimica Acta*, 51(25), 5295-5303. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.005>
- Nicol, M. J. (2016). Photocurrents at chalcopyrite and pyrite electrodes under leaching conditions. *Hydrometallurgy*, 163, 104-107. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.018>
- Nicol, M. J., & Zhang, S. (2016). Cathodic oxidation of iron(II) and copper(I) on various sulfide minerals in chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 166, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.006>

- O'Connor, G. M., & Eksteen, J. J. (2020). A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. En *Minerals Engineering* (Vol. 154). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106401>
- Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*. Wiley. <http://w.electrochem.org>
- Pagliari, J. (1997). *Electroquímica para metalurgia*. Universidad de Concepción.
- Parker, G. K., Woods, R., & Hope, G. A. (2008). Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3), 160-168. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.12.030>
- Pauporte, T., & Lincot, D. (1995). Electrical, Optical and Photoelectrochemical Properties of Natural Enargite, Cu_3AsS_4 . *Advanced materials for optics and electronics*, 5, 289-298.
- Rajeshwar, K. (2007). *Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*.
- Ren, Z., Chao, C., Krishnamoorthy, P., Asselin, E., Dixon, D. G., & Mora, N. (2022). The overlooked mechanism of chalcopyrite passivation. *Acta Materialia*, 236. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118111>
- Roberge, P. R. (2008). *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. McGraw-Hill.
- Serway, R., & Jewett, J. (2009). *Física para ciencias e ingeniería con física moderna* (Séptima edición, Vol. 2).
- Shakibania, S., Mahmoudi, A., Mokmeli, M., & Rashchi, F. (2020). The effect of chloride ions on copper solvent extraction from sulfate-chloride medium using LIX 984N. *Minerals Engineering*, 156. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106498>
- Smith, W., Hashemi, J., & Presuel-Moreno, F. (2019). *Foundations of Material Science and Engineering* (Sixth Edition). McGraw-Hill Education.
- Tapera, T., & Nikoloski, A. N. (2019). The effect of silver on the acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. Part 4:

- Semiconductor behaviour. *Hydrometallurgy*, 186, 50-57.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.03.016>
- Tian, Z., Li, H., Wei, Q., Qin, W., & Yang, C. (2021). Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview. En *Minerals Engineering* (Vol. 172). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135>
- Torres, C. M., Ghorbani, Y., Hernández, P. C., Justel, F. J., Aravena, M. I., & Herreros, O. O. (2019). Cupric and chloride ions: Leaching of chalcopyrite concentrate with low chloride concentration media. *Minerals*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/min9100639>
- Trofimov, B. A., Sinegovskaya, L. M., & Gusarova, N. K. (2009). Vibrations of the S-S bond in elemental sulfur and organic polysulfides: A structural guide. En *Journal of Sulfur Chemistry* (Vol. 30, Número 5, pp. 518-554). <https://doi.org/10.1080/17415990902998579>
- Vanmaekelbergh, D., & Searson, P. C. (1994). On the Electrical Impedance Due to the Anodic Dissolution of Silicon in HF Solutions. *Journal of The Electrochemical Society*, 141, 697-702.
- Velásquez, F. (2019). *Análisis del comportamiento anódico de la calcopirita mediante espectroscopía de impedancia electroquímica*. Universidad de Concepción.
- Victoria, S. N., & Ramanathan, S. (2011). Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2606-2615.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.007>
- Watling, H. R. (2013). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. *Hydrometallurgy*, 140, 163-180.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.013>
- Watling, H. R. (2014). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 2. Review of acidic chloride process options. *Hydrometallurgy*, 146, 96-110.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.013>

- White, S. N. (2009). Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, 259(3-4), 240-252. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.11.008>
- Xu, Q., Huang, B., Zhao, Y., Yan, Y., Noufi, R., & Wei, S. H. (2012). Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 100(6). <https://doi.org/10.1063/1.3682503>
- Xu, Y., & Schoonen, M. A. A. (2000). The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*, 85(3-4), 543-556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- Yang, Y., Harmer, S., & Chen, M. (2015). Synchrotron-based XPS and NEXAFS study of surface chemical species during electrochemical oxidation of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 156, 89-98. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.011>
- Yepsen, O., Araneda, E., Yepsen, R., & Estay, H. (2021). The Role of Solar Energy (UV-VIS-NIR) as an Assistant for Sulfide Minerals Leaching and Its Potential Application for Metal Extraction. *Minerals*, 11(8), 828. <https://doi.org/10.3390/min11080828>
- Yepsen, O., Yáñez, J., & Mansilla, H. D. (2018). Photocorrosion of copper sulfides: Toward a solar mining industry. *Solar Energy*, 171, 106-111. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.06.049>
- Zhao, C. xiao, Yang, B. jun, Wang, X. xing, Zhao, H. bo, Gan, M., Qiu, G. zhou, & Wang, J. (2020). Catalytic effect of visible light and Cd^{2+} on chalcopyrite bioleaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 30(4), 1078-1090. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65279-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65279-7)
- Zhao, Y., Zhao, H., Abashina, T., & Vainshtein, M. (2021). Review on arsenic removal from sulfide minerals: An emphasis on enargite and arsenopyrite. En *Minerals Engineering* (Vol. 172). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107133>
- Zhong, S., & Li, Y. (2019). An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3487-3494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.020>

7 Anexos

7.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se define como impedancia operacional de un circuito eléctrico al cociente entre la transformada de Laplace del voltaje del circuito y la transformada de Laplace de la corriente que atraviesa el circuito, esto es:

$$Z(s) = \frac{\mathcal{L}\{E(t)\}}{\mathcal{L}\{i(t)\}}; \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt, s = \sigma + j \cdot \omega \quad (42)$$

Cabe destacar que la impedancia de un circuito tiene unidades de resistencia (Ω ó $\Omega \cdot \text{cm}^2$, por ejemplo), es por esto que las reglas para sumar impedancias en serie (ecuación (43)) o en paralelo (ecuación (44)) son las mismas que para el caso de resistencias.

$$Z_{eq}(s) = \sum_{i=1}^n Z_n(s) \quad (43)$$

$$\frac{1}{Z_{eq}(s)} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{Z_n(s)} \quad (44)$$

En el caso que el potencial aplicado al circuito tenga una perturbación del tipo sinusoidal donde \hat{E} es el valor de potencial fijo, ΔE es la amplitud de la perturbación y ω es la frecuencia angular de la misma (ecuación (45)), la impedancia será el cociente entre la transformada de Fourier del voltaje del circuito y la transformada de Fourier de la corriente que atraviesa. Cabe mencionar que, en el caso de circuitos eléctricos (en especial en sistemas electroquímicos), la transformada de Fourier equivale a evaluar la transformada de Laplace de este en $s = j\omega$, con $\omega = 2\pi f$.

$$E(t) = \hat{E} + \Delta E \cdot \exp(j\omega t); \exp(j\omega t) = \cos(\omega t) + j \cdot \sin(\omega t) \quad (45)$$

En la Tabla 7.1 se presenta la impedancia (tanto operacional como en corriente alterna) de distintos elementos que pueden estar presentes en un circuito eléctrico.

Tabla 7.1. Impedancia operacional y en corriente alterna de distintos elementos en un circuito

| Elemento | Impedancia operacional | Impedancia en corriente alterna |
|-----------------|-------------------------------|--|
| Resistencia (R) | R | R |
| Capacitor (C) | $\frac{1}{sC}$ | $\frac{1}{j\omega C}$ |
| Inductor (L) | sL | j ω L |

Otro elemento de impedancia que es bastante utilizado al momento de proponer circuitos equivalentes para sistemas electroquímicos son los elementos de fase constante (*Constant phase element*, CPE), los cuales corresponden a capacitancias no ideales, como se muestra en la ecuación (46).

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^n} = \frac{1}{Q\omega^n} \left(\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right) \quad (46)$$

Donde Q es una constante de unidades $F \cdot s^{n-1} \cdot m^{-2}$ (se suele preferir el cm por sobre el m) y n es un exponente de fase constante cuyos valores se encuentran entre 0 y 1 ($0 < n < 1$). En el caso que n tome el valor de 1 el CPE tendrá la misma definición de impedancia de un capacitor (Tabla 7.1). Los elementos de CPE toman importancia cuando en un sistema electroquímico se presenta la adsorción de especies al electrodo y/o en procesos de difusión (Lasia, 2014).

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica experimental en la que se varía la frecuencia de la señal de E aplicada a un sistema electroquímico, en donde a la respuesta de corriente del sistema se le hace un tratamiento matemático adecuado para obtener la impedancia en función de la frecuencia de la señal.

La ventaja de esta técnica experimental es que cualquier sistema electroquímico puede ser representado mediante un circuito equivalente, pero hay que tener en cuenta que se debe conocer de

manera clara al sistema estudiado para poder proponer un circuito que sea concordante con el mismo (Lasia, 2014; Orazem & Tribollet, 2008).

Los datos obtenidos en un experimento de EIS se pueden representar de la siguiente manera:

1. Diagrama de Nyquist ($-Z''$ vs Z')
2. Diagrama de Bode de Magnitud ($\log|Z|$ vs $\log(f)$ (Ecuación (47)))
3. Diagrama de Bode de Fase (ϕ vs $\log(f)$ (Ecuación (48)))

Los Diagramas de Nyquist son de utilidad para proponer de manera preliminar un circuito equivalente que represente a cierto sistema electroquímico, mientras que los Diagramas de Bode sirven para analizar el comportamiento del sistema en función de la frecuencia de la señal de entrada. Sin embargo, es recomendado utilizar ambas representaciones para comparar datos experimentales con un circuito ajustado.

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (47)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (48)$$

En la Figura 7.1 se muestran las representaciones antes mencionadas para un circuito R(RC)

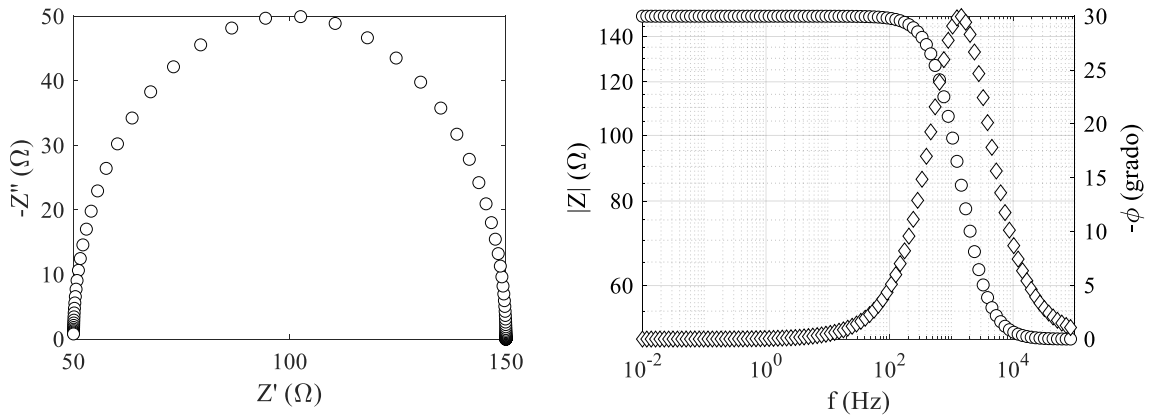


Figura 7.1. Representación de un circuito $R_1(R_2C_1)$ con $R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$ y $C_1 = 2 \times 10^{-6} \text{ F}$ 1) Diagrama de Nyquist, 2) Diagramas de Bode (\circ : $|Z|$, \diamond : ϕ)

Una variante de la técnica de EIS es la medición de capacitancia, la cual consiste en que se aplica una señal de potencial en corriente alterna a una frecuencia fija, mientras que lo que se hace variar es el valor de potencial. En este caso la capacitancia se puede calcular desde los datos obtenidos mediante la ecuación (49) (Lasia, 2014).

Si el electrodo de trabajo es un semiconductor (véase la sección 2.3) se puede calcular $1/C^2$ desde la capacitancia obtenida y graficar estos valores en función de E, es decir, mediante esta técnica se pueden construir los diagramas de Mott-Schottky.

$$C = -\frac{1}{\omega Z''} \quad (49)$$

7.2 Procesamiento de espectro Raman

El procedimiento mostrado en este anexo se realiza utilizando el Software OriginPro 2023

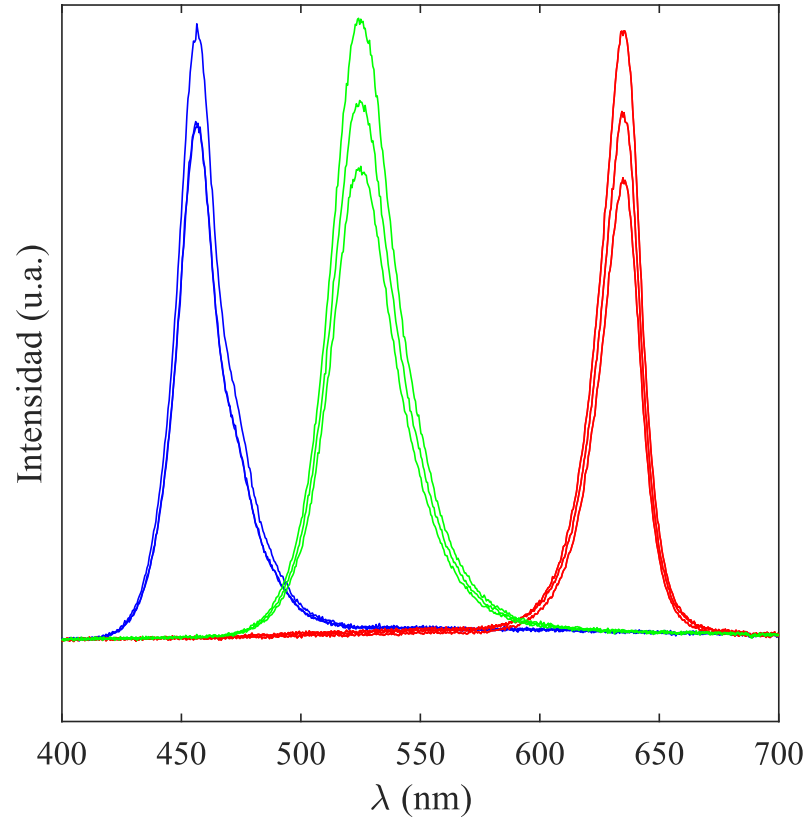
- 1) Se suaviza la curva
- 2) Se crea una línea base usando los datos suavizados
- 3) Se sustrae la línea base a los datos suavizados
- 4) Se normaliza la curva obtenida en 3)
- 5) Se hace la deconvolución de los datos normalizados usando la función de Lorentz

7.3 Longitudes de onda de fuente de luz.

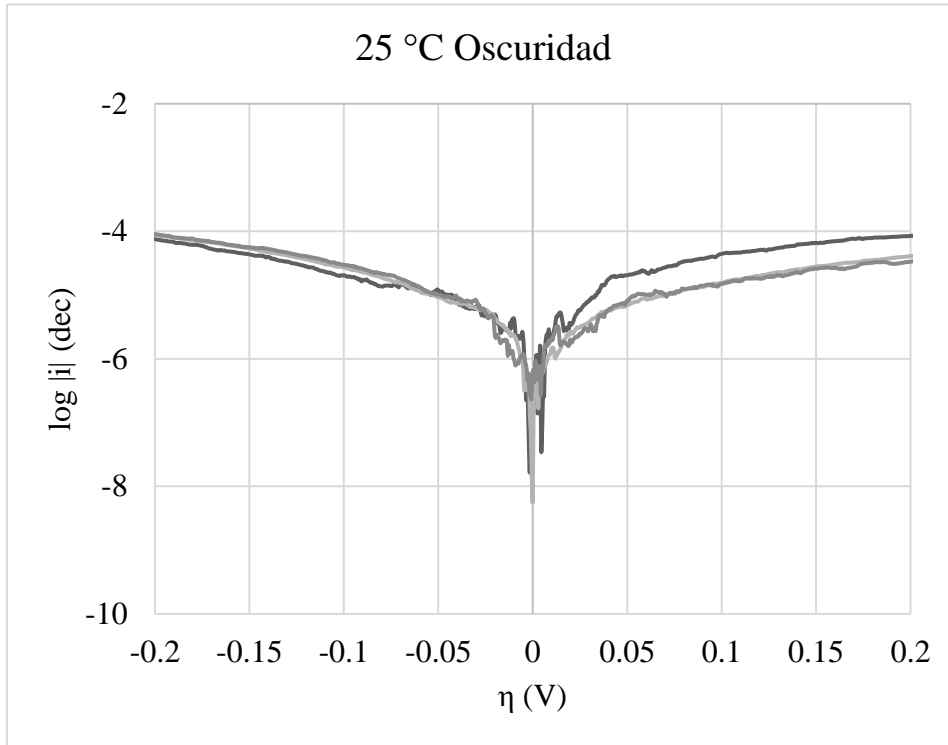
Para determinar la distribución de longitudes de onda de cada uno de los colores seleccionados en la fuente de luz se empleó un espectrómetro Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR, con un rango espectral que abarca desde 200 hasta 1100 nm, junto con una sonda QR 200-7 UV-VIS, con rango espectral de 300 a 1100 nm y un equipo con el software SpectraSuite de Ocean Optics.

El montaje se llevó a cabo conectando el espectrómetro al equipo que contaba con el software SpectraSuite y, simultáneamente, conectándolo a uno de los extremos bifurcados de la sonda de fibra óptica. Este extremo permitió que el haz de luz se dirigiera desde la punta de prueba hacia el espectrómetro, mientras que el otro extremo de la sonda, relacionado con las fibras de iluminación, se mantuvo sin uso. Posteriormente, se encendió la fuente de luz empleada en los experimentos y se seleccionó uno de los colores de interés. Luego, se ubicó la punta de prueba de la sonda a una distancia variable entre 50 y 70 cm respecto a la fuente de luz, registrando tres mediciones en distintas posiciones. Como resultado de este proceso, se obtuvieron tres curvas distintas para cada color, las cuales presentaron variaciones en su intensidad en relación con la distancia a la que se realizó la medición.

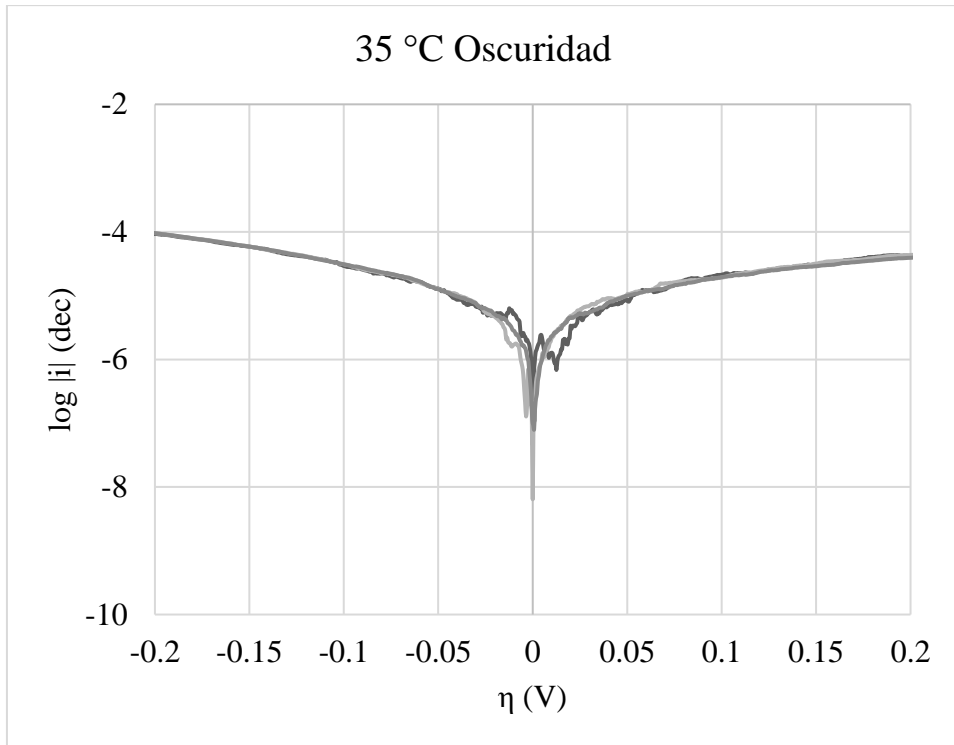
Los resultados de estas curvas indican que el rango de distribución de longitudes de onda para la luz azul se encuentra aproximadamente entre 415 y 530 nm, con su punto máximo de intensidad en 456.5 nm. Por otro lado, la distribución de longitud de onda de la luz verde está 477 y 590 nm, estando el punto de máxima intensidad a 525 nm. Finalmente, la luz roja muestra una distribución de longitudes de onda en un rango aproximado de 590 a 670 nm, con su máximo de intensidad en 635 nm.



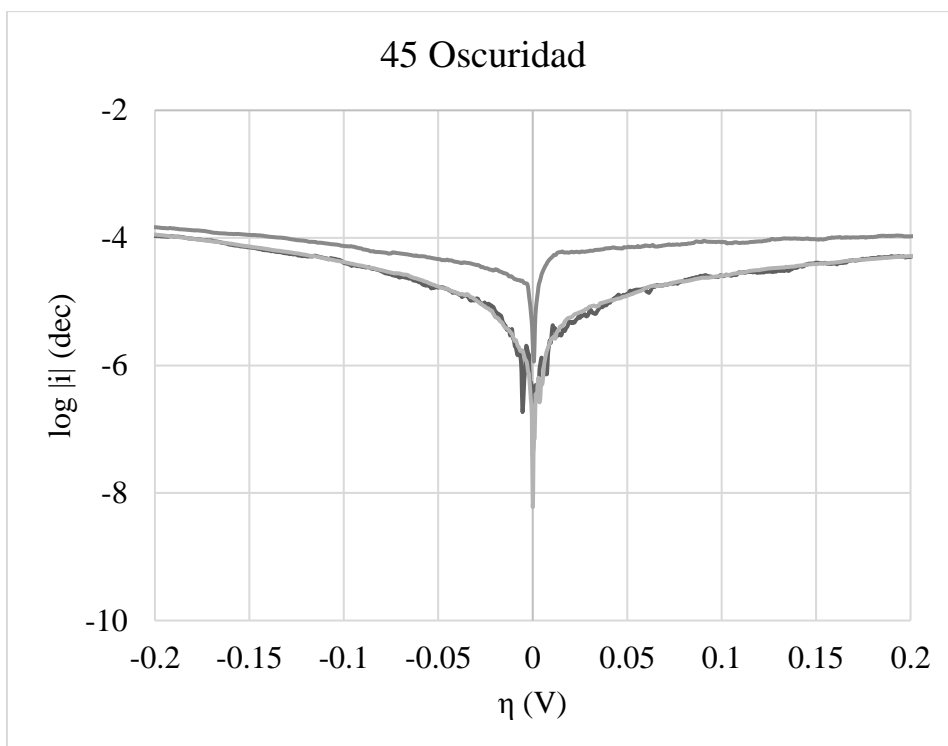
7.4 Diagramas de Evans y parámetros de Tafel de Voltametría lineal



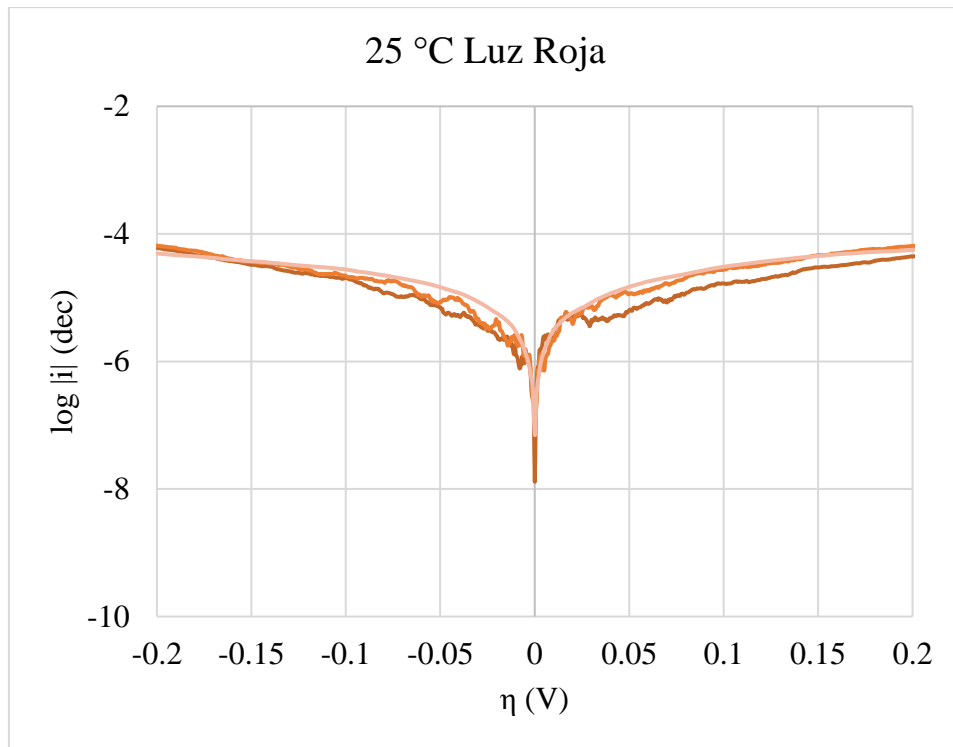
| Prueba | Area (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 19.87 | 1.411E-05 | 0.273 | -0.246 |
| Test 2 | 20.36 | 8.796E-06 | 0.271 | -0.210 |
| Test 3 | 19.67 | 8.474E-06 | 0.290 | -0.216 |



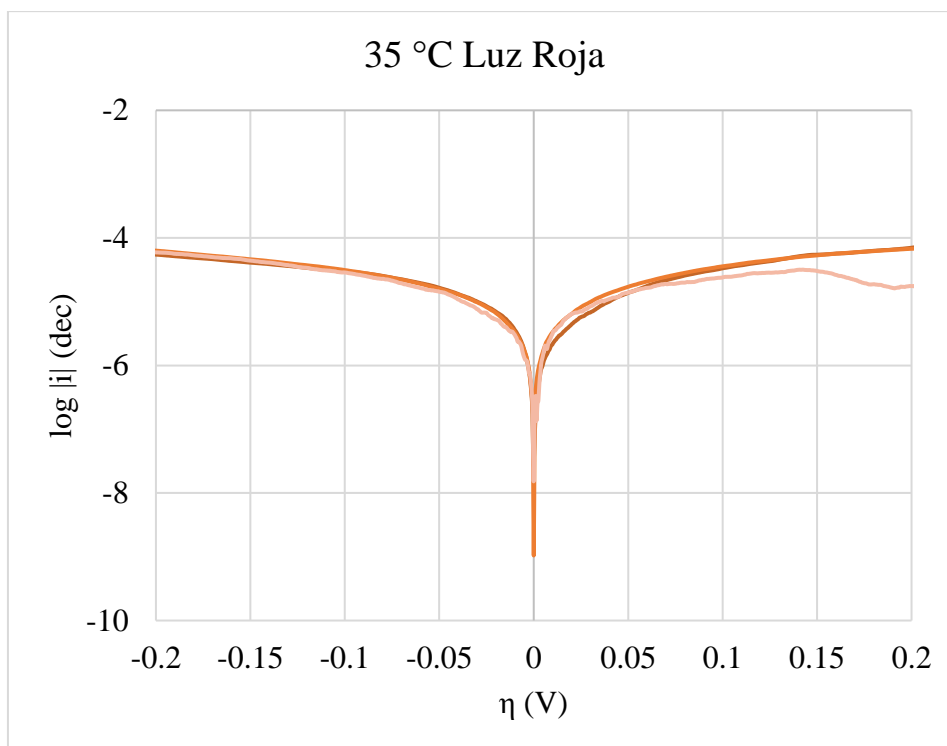
| Prueba | Area (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 19.61 | 1.117E-05 | 0.280 | -0.243 |
| Test 2 | 19.80 | 1.274E-05 | 0.382 | -0.217 |
| Test 3 | 19.35 | 1.170E-05 | 0.366 | -0.219 |



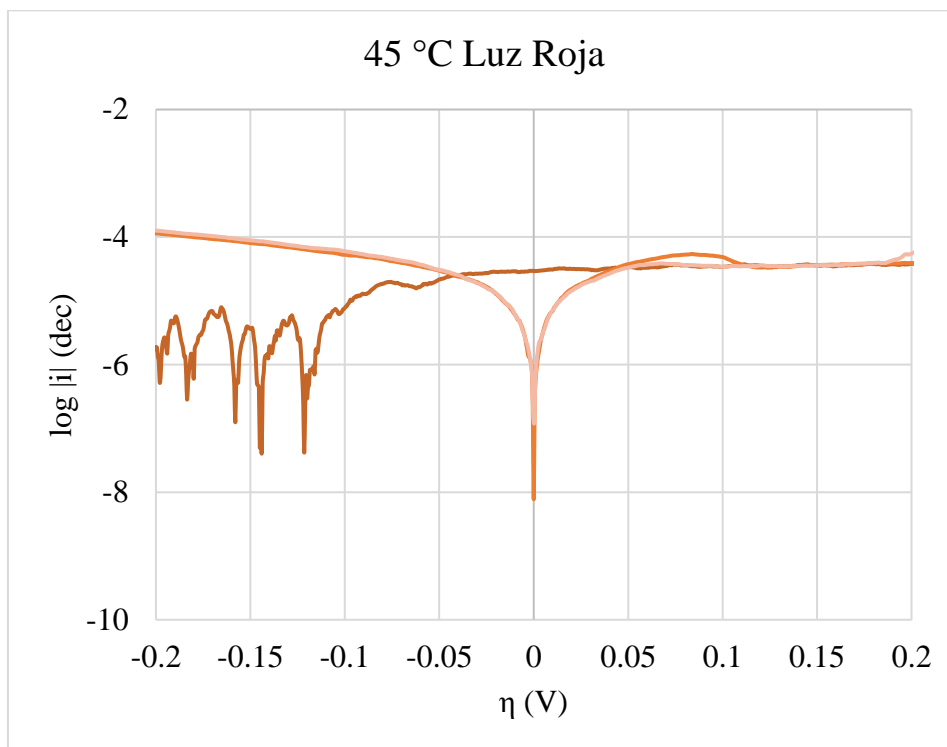
| Prueba | Area (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 19.52 | 2.117E-05 | 0.507 | -0.277 |
| Test 2 | 19.44 | 1.454E-05 | 0.312 | -0.239 |
| Test 3 | 19.44 | 4.247E-05 | 0.406 | -0.213 |



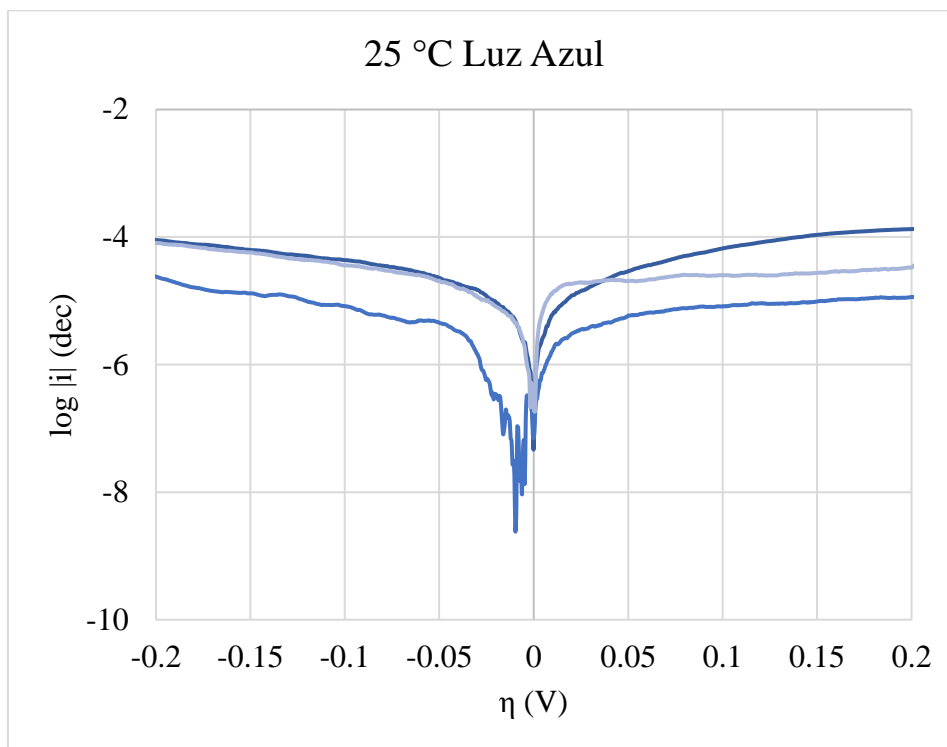
| Prueba | Area (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 8.35 | 9.122E-06 | 0.320 | -0.259 |
| Test 2 | 8.49 | 1.041E-05 | 0.276 | -0.216 |
| Test 3 | 8.60 | 1.893E-05 | 0.432 | -0.451 |



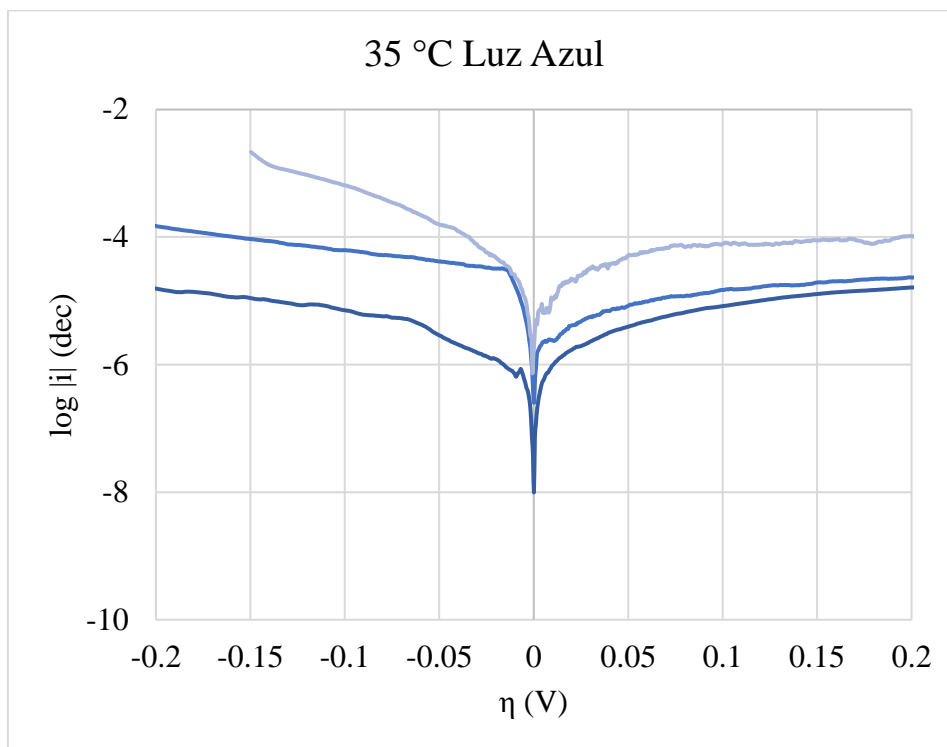
| Prueba | Area (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 9.94 | 2.369E-05 | 0.569 | -0.399 |
| Test 2 | 9.73 | 2.049E-05 | 0.418 | -0.358 |
| Test 3 | 9.40 | 1.253E-05 | 0.357 | -0.277 |



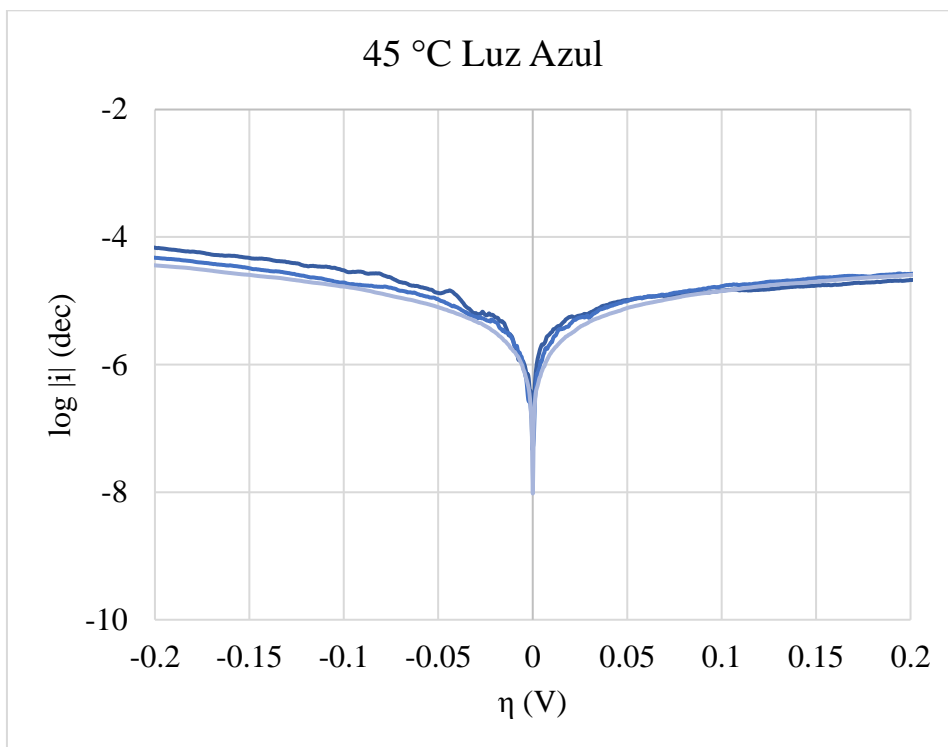
| Prueba | Área (mm ²) | i_0 (mA/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | | | | |
| Test 2 | 11.71 | 2.386.E-05 | 0.221 | -0.291 |
| Test 3 | 11.01 | 2.155.E-05 | 0.297 | -0.205 |



| Prueba | Área (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 14.62 | 3.028E-05 | 0.307 | -0.391 |
| Test 2 | 13.79 | 4.155E-06 | 0.448 | -0.079 |
| Test 3 | 13.17 | 9.676E-06 | 0.224 | -0.104 |



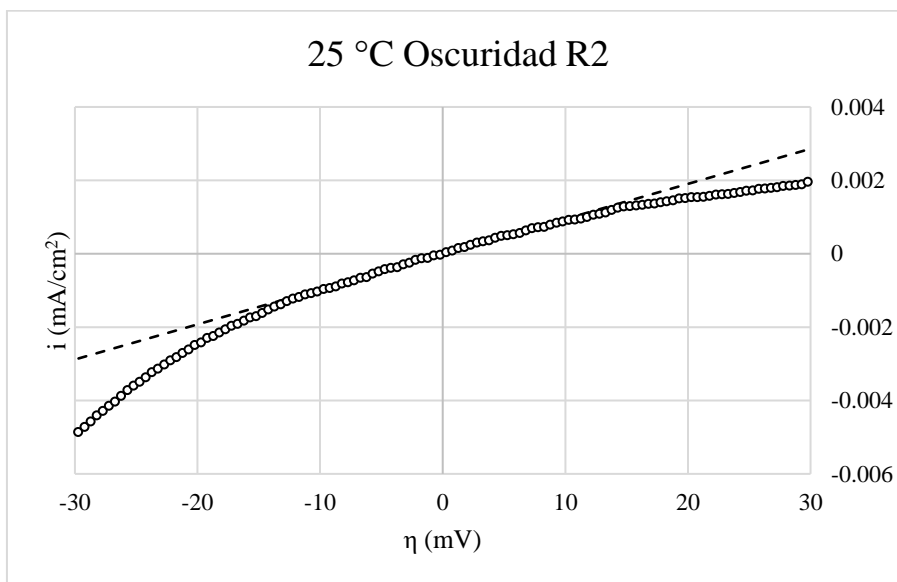
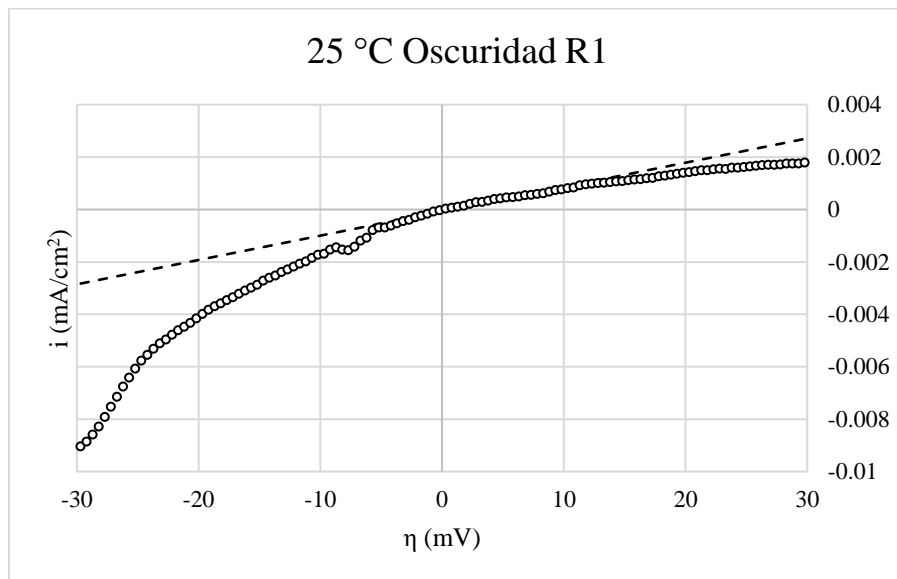
| Prueba | Área (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 17.32 | 5.730E-06 | 0.431 | -0.477 |
| Test 2 | 17.29 | 1.158E-05 | 0.651 | -0.256 |
| Test 3 | 16.81 | 2.975E-05 | 0.171 | -0.079 |

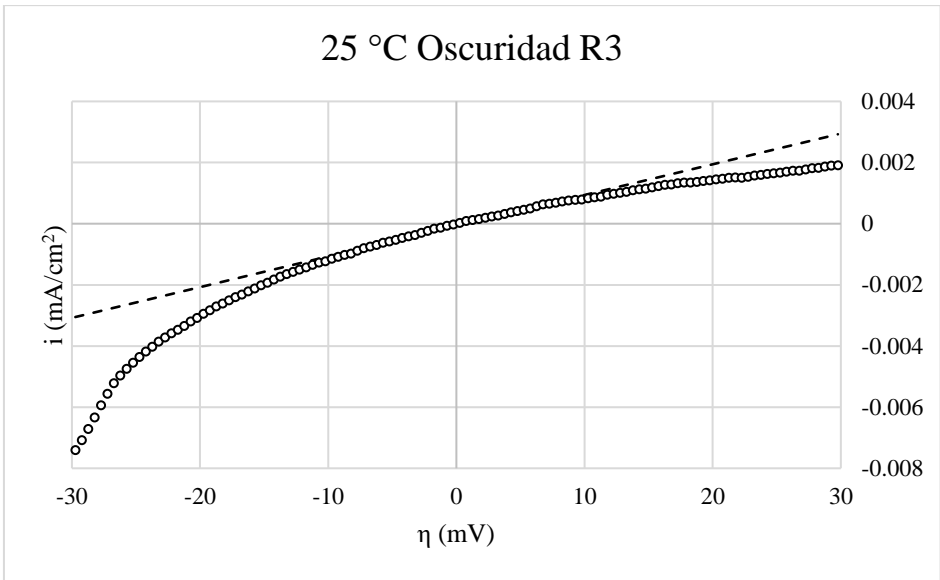


| Prueba | Área (mm ²) | i_0 (A/cm ²) | b_a (V/dec) | b_c (V/dec) |
|--------|-------------------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Test 1 | 16.76 | 1.232E-05 | 0.821 | -0.268 |
| Test 2 | 16.77 | 1.400E-05 | 0.674 | -0.384 |
| Test 3 | 17.78 | 1.209E-05 | 0.614 | -0.423 |

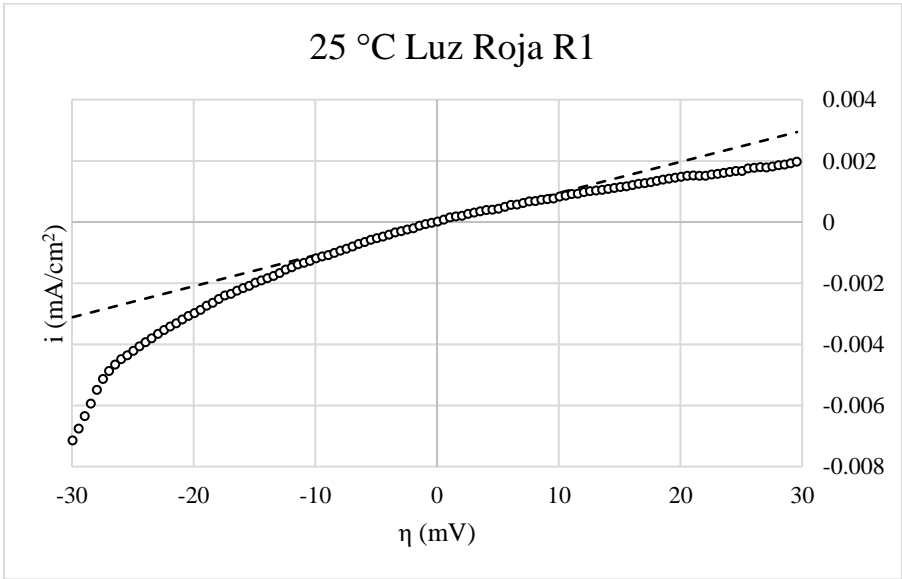
7.5 Resultados R_p

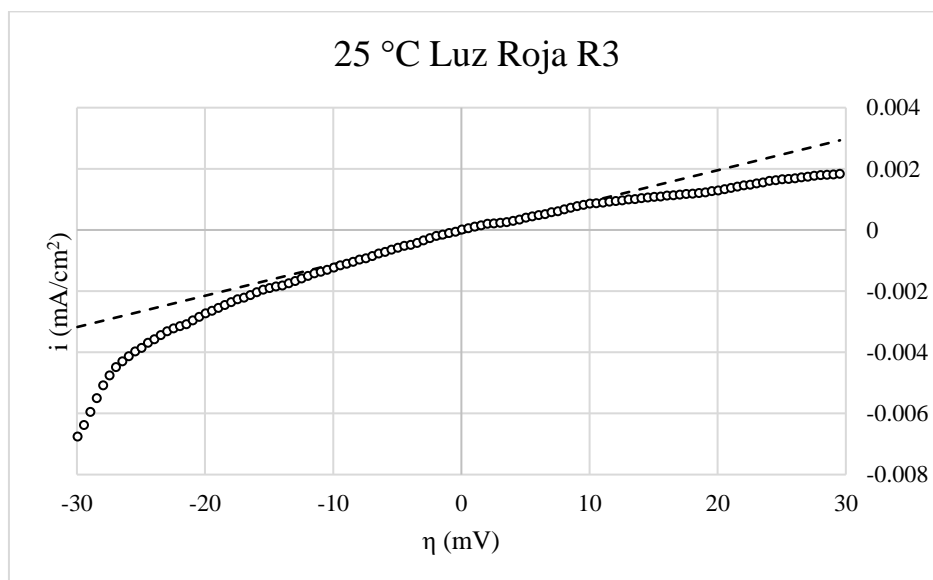
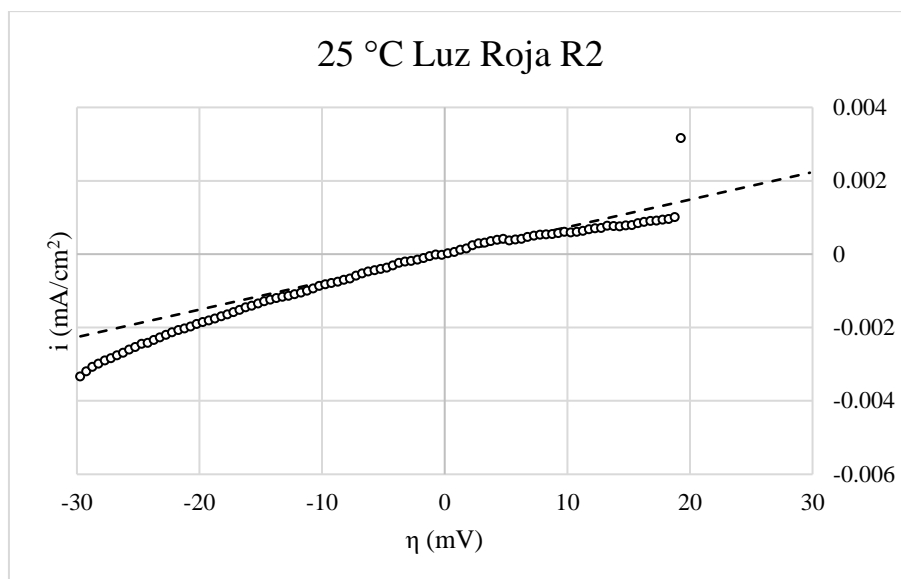
$$i = a + b \cdot \eta$$



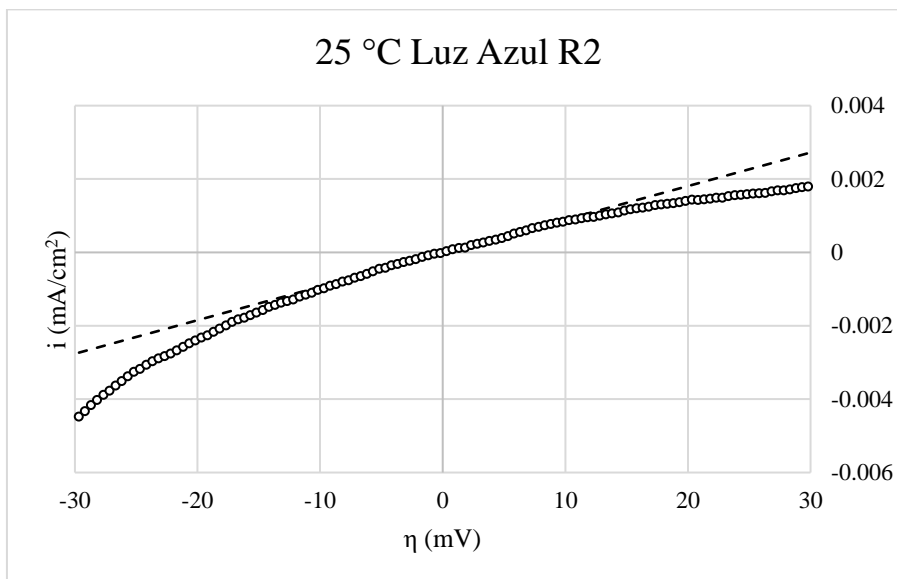
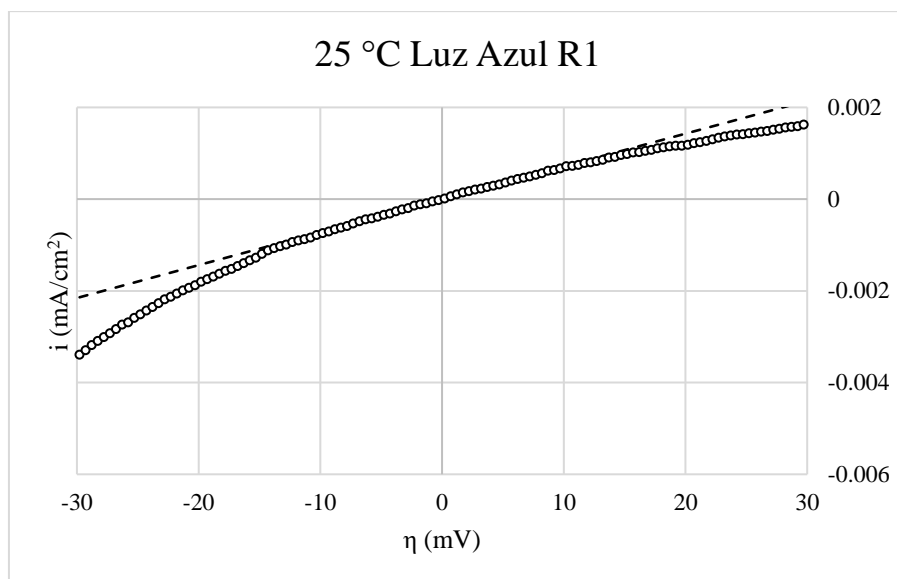


| Parámetro | R1 | R2 | R3 |
|---------------------------|------------|------------|------------|
| b (1/(Ωcm ²)) | 9.278E-05 | 9.572E-05 | 1.005E-04 |
| a | -6.968E-05 | -1.071E-05 | -6.621E-05 |
| R ² | 0.973 | 0.997 | 0.992 |
| Rp (Ωcm ²) | 10778 | 10447 | 9955 |

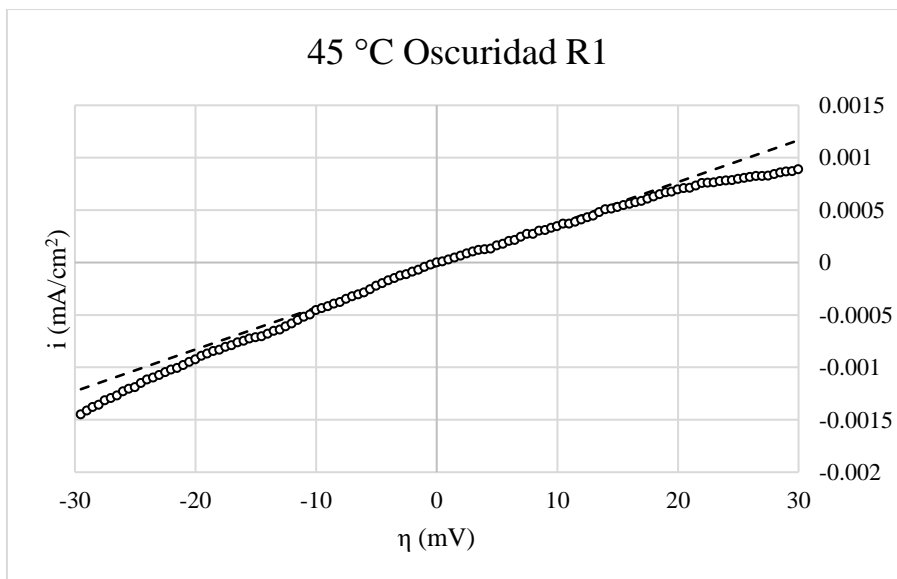
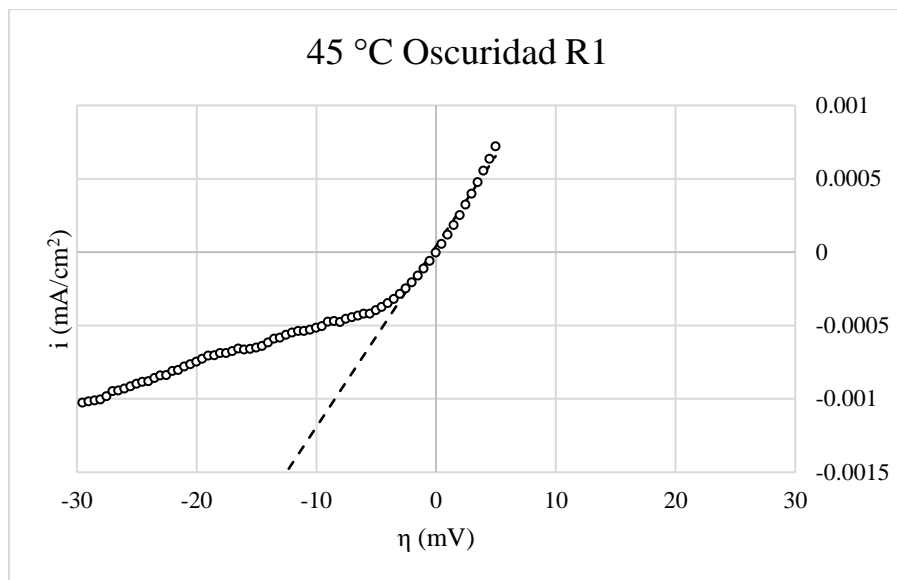


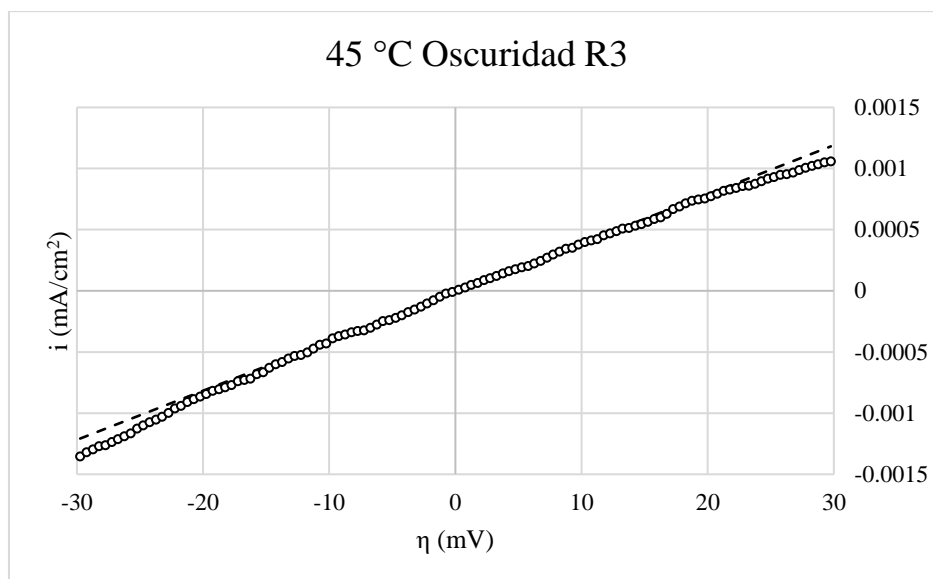


| Parámetro | R1 | R2 | R3 |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| b ($1/(\Omega\text{cm}^2)$) | 1.017E-04 | 7.495E-05 | 1.026E-04 |
| a | -6.629E-05 | -1.327E-05 | -9.881E-05 |
| R ² | 0.986 | 0.982 | 0.988 |
| Rp (Ωcm^2) | 9831 | 13342 | 9746 |

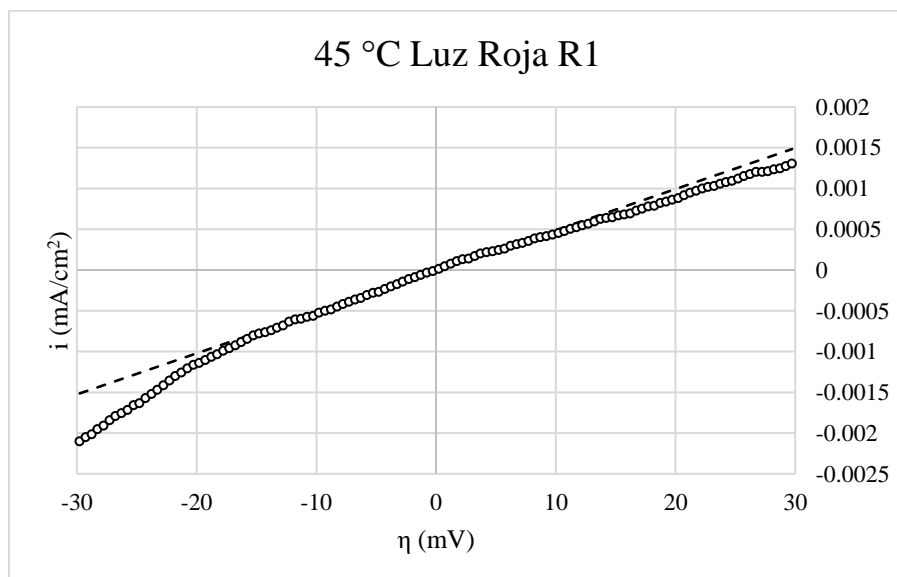


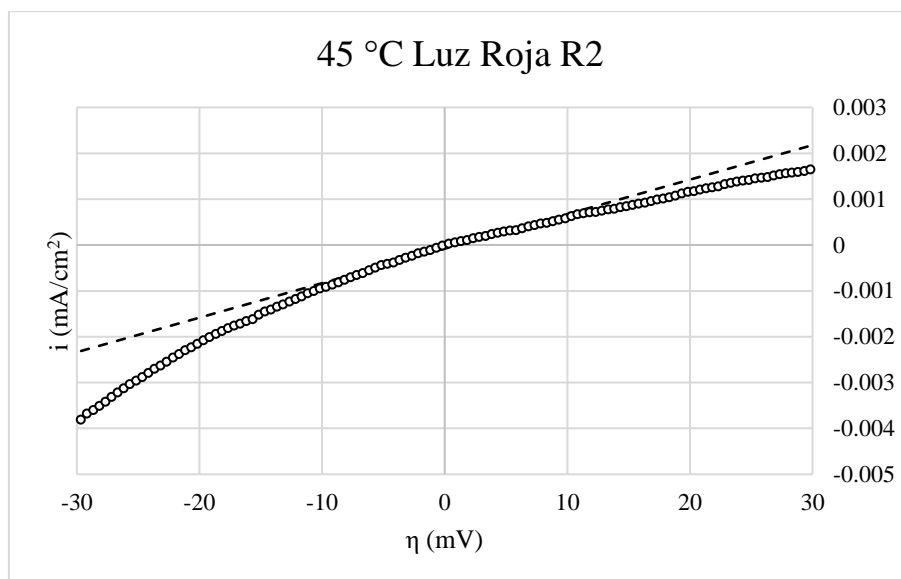
| Parámetro | R1 | R2 |
|---------------------------------|------------|------------|
| b (1/(Ωcm^2)) | 7.166E-05 | 9.139E-05 |
| a | -6.061E-06 | -2.045E-05 |
| R^2 | 0.999 | 0.997 |
| R_p (Ωcm^2) | 13954 | 10942 |



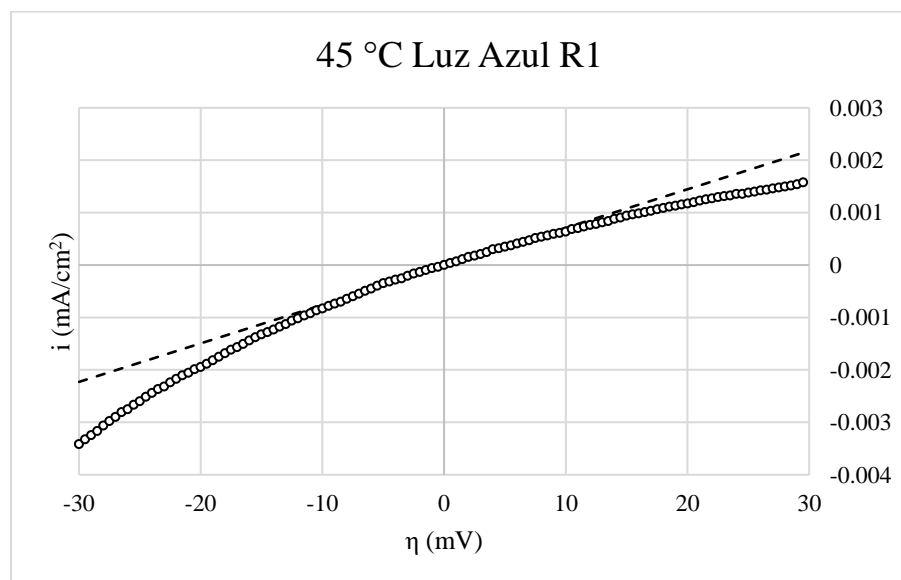


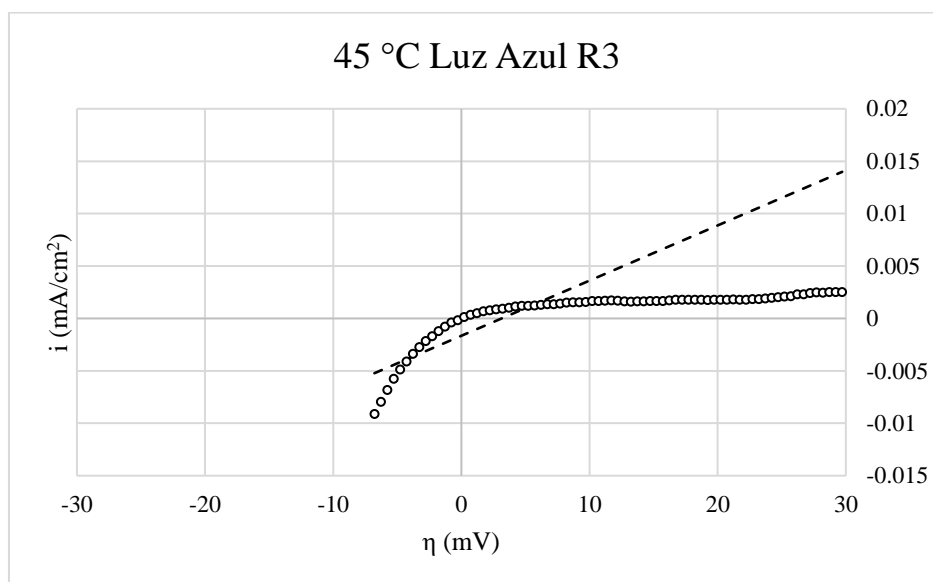
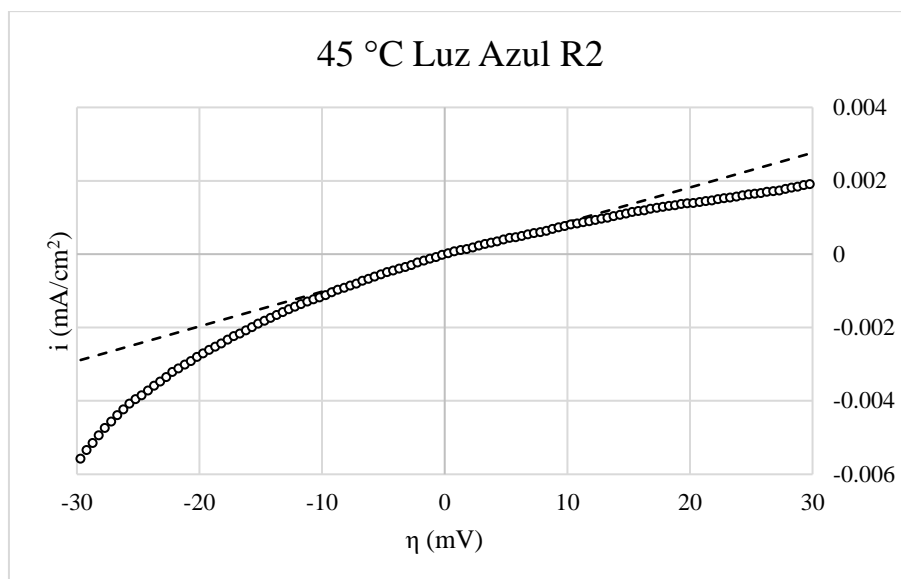
| Parámetro | R1 | R2 | R3 |
|-------------------------------|-----------|------------|------------|
| b ($1/(\Omega\text{cm}^2)$) | 1.232E-04 | 3.992E-05 | 4.015E-05 |
| a | 4.062E-05 | -3.057E-05 | -1.365E-05 |
| R^2 | 0.986 | 0.994 | 0.998 |
| R_p (Ωcm^2) | 8117 | 25053 | 24907 |





| Parámetro | R1 | R2 |
|---------------------------------|------------|------------|
| b (1/(Ωcm^2)) | 5.036E-05 | 7.523E-05 |
| a | -1.457E-05 | -7.963E-05 |
| R^2 | 0.996 | 0.985 |
| R_p (Ωcm^2) | 19856 | 13293 |





| Parámetro | R1 | R2 | R3 |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| b (1/(Ωcm^2)) | 7.350E-05 | 9.462E-05 | 5.263E-04 |
| a | -2.427E-05 | -7.558E-05 | -1.652E-03 |
| R ² | 0.994 | 0.990 | 0.765 |
| Rp (Ωcm^2) | 13606 | 10569 | 1900 |

7.6 Código para ajuste de curvas de EIS.

Se mostrará como ejemplo el ajuste de una prueba sin luz de a potencial n.

```

%% Seleccion de datos
%% Seleccion de datos
clear all;close all;clc;
Z=[xlsread("Datos EIS SL.xlsx",2,'F3:G31'); xlsread("Datos EIS
SL.xlsx",2,'F33:G73')]*1000; %Ohm*cm^2
l_f=[xlsread("Datos EIS SL.xlsx",2,'H3:H31'); xlsread("Datos EIS SL.xlsx",2,'H33:H73')];
Freq=10.^l_f;
Zr= Z(:,1);
Zi=-Z(:,2);
%ZfitGUI()
Datos=[Freq Zr Zi];
circuit='s(R1,p(C1,R1),p(E2,C1,R1))';
%param=[7.55e+00,4.60e-04,3.06e+04,1.21e-04,3.50e-01,1.09e-05,3.61e+07]; %guess 1
param=[7.5526e+00,4.6040e-04,3.0637e+04,1.2116e-04,3.5047e-01,1.0940e-05,3.7968e+07];
%guess 2
LB=[0, 0, 0, 0, 0, 0, 3.7968e+07];
UB=[inf, inf, inf, inf,1,inf, 3.7968e+07];
options=optimset('Display','off','TolFun', 1e-8);
indexes='';
fitstring='';
%% Ajuste

[pbest,zsimu,fval,exitflag,output]=Zfit(Datos, 'z', circuit,
param,indexes,fitstring,LB,UB,options);

%% Graficos
figure(3)
subplot(1,3,1)
plot(Zr,-Zi,'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','black','MarkerFaceColor','white')
hold on
plot(zsimu(:,1),-
zsimu(:,2),'*','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','black','MarkerFaceColor','white')
ylim([0 3.5e4])
set(gca,'FontName','Times New Roman','FontSize',12)
xlabel('Z'' (\Omega\cdot cm^2)')
ylabel('-Z'''' (\Omega\cdot cm^2)')
legend('Experimental','Simulación','Location','Northwest')
axis square

Z_exp=Zr+Zi*j;
Z_sim=zsimu(:,1)+zsimu(:,2)*j;

subplot(1,3,2)
loglog(Freq,abs(Z_exp),'o','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','black','MarkerFaceColor','white')
hold on
loglog(Freq,abs(Z_sim),'*','MarkerSize',6,'MarkerEdgeColor','black','MarkerFaceColor','white')

```

```

xlabel('f (Hz)')
ylabel('|Z| (\Omega\cdot cm^2)')
grid on
xlim([1e-2 1e5])

legend('Experimental','Simulación','Location','southwest')

set(gca,'FontName','Times New Roman','FontSize',12)
axis square
subplot(1,3,3)
semilogx(Freq,-
rad2deg(angle(Z_exp)), 'o', 'Color', 'black', 'MarkerSize', 6, 'MarkerEdgeColor', 'black', 'MarkerFaceColor', 'white')
hold on
semilogx(Freq,-
rad2deg(angle(Z_sim)), '*', 'Color', 'black', 'MarkerSize', 6, 'MarkerEdgeColor', 'black', 'MarkerFaceColor', 'white')

xlabel('f (Hz)')
ylabel('-\phi (grado)')
grid on
xlim([1e-2 1e5])
ylim([-20 90])

legend('Experimental','Simulación','Location','southwest')

set(gca,'FontName','Times New Roman','FontSize',12)
axis square

%% Xi cuadrado
%Lasia

n=length(Freq);
m=length(pbest);
nu=2*n-m;
st_dv_r=std(Zr);
st_dv_i=std(Zi);

sum=0;

for k=1:n
    sum=sum+((Zr(k)-zsimu(k,1))/st_dv_r)^2+((Zi(k)-zsimu(k,2))/st_dv_i)^2;
end
Xi=sum;
Xi_nu=Xi/nu;

% Dellis

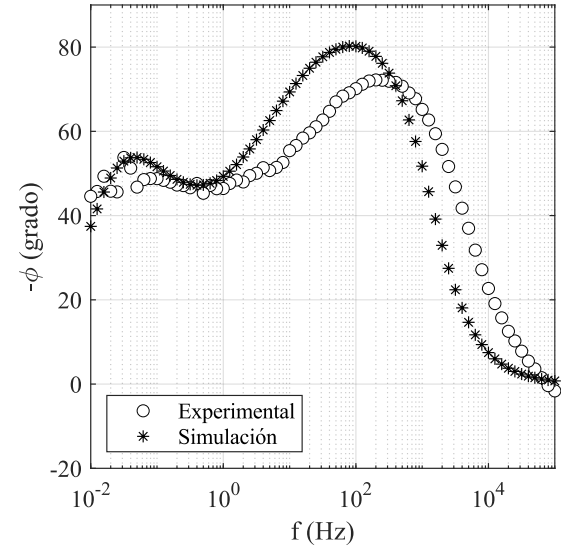
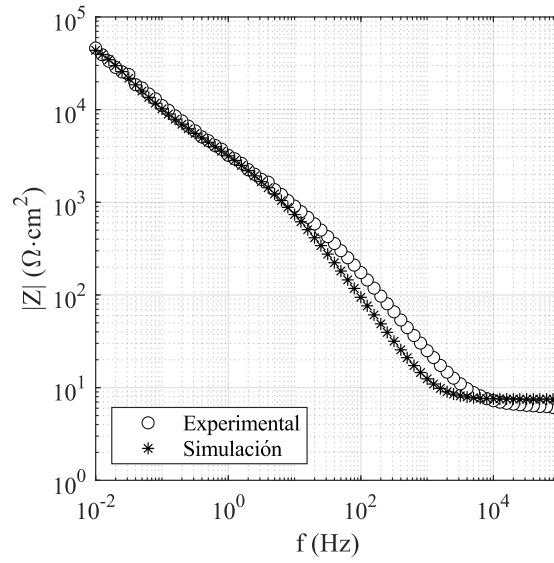
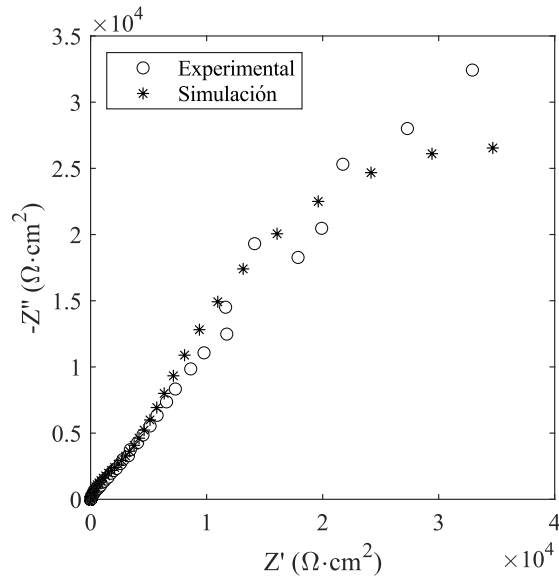
sum1=0;
for kk=1:n
    sum1=sum1+((Zr(kk)-zsimu(kk,1))/Zr(kk))^2 + ((Zi(kk)-zsimu(kk,2))/Zi(kk));
end

```

```
Khi=sum1;  
Khi_norm=Khi/n;
```

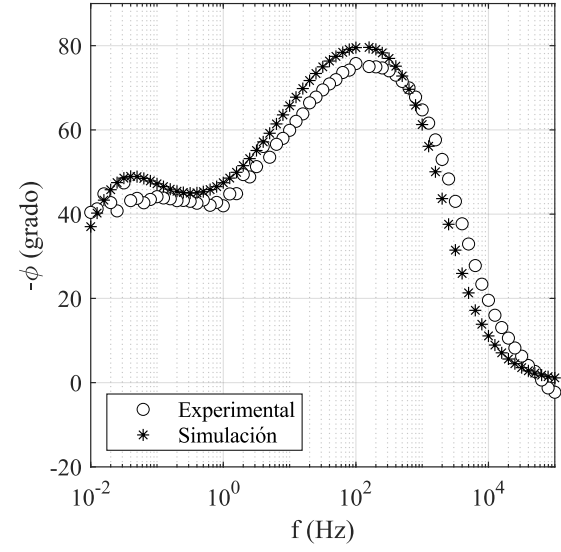
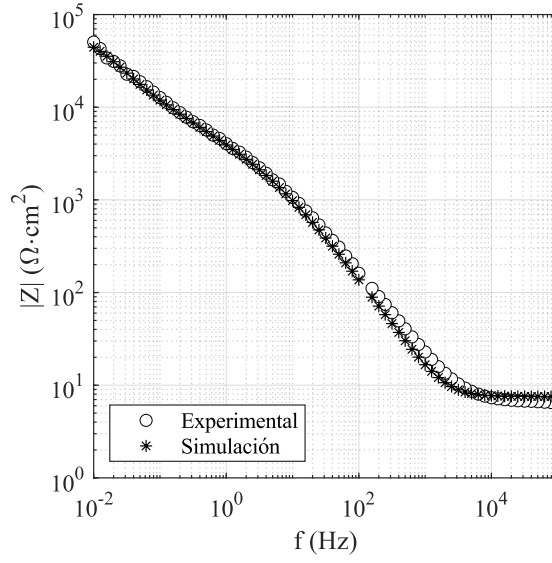
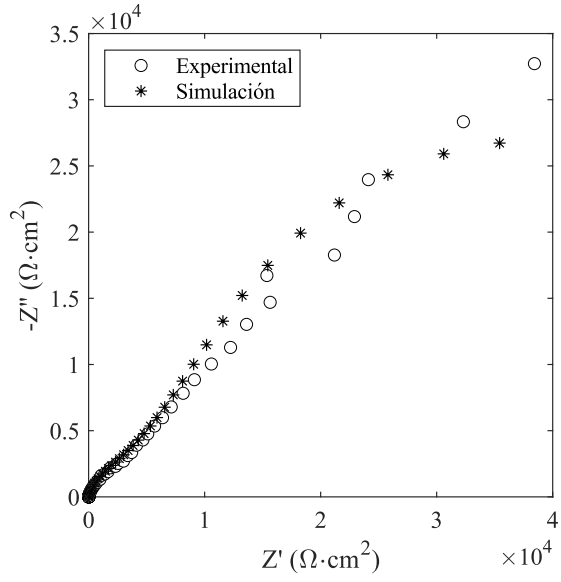
7.7 Ajustes de curvas de EIS

Sin Luz Test 1 300 mV



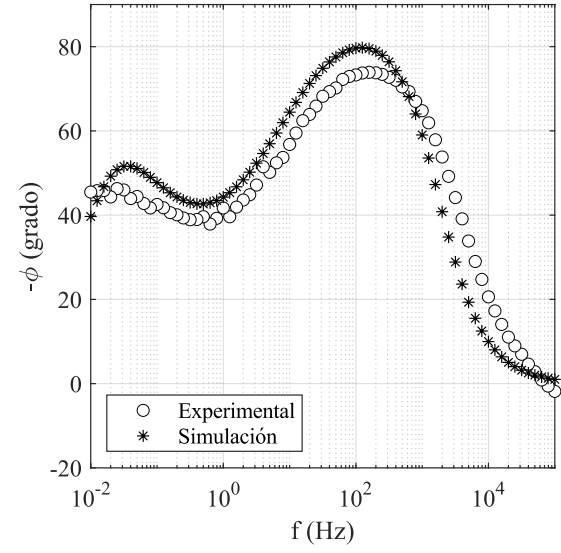
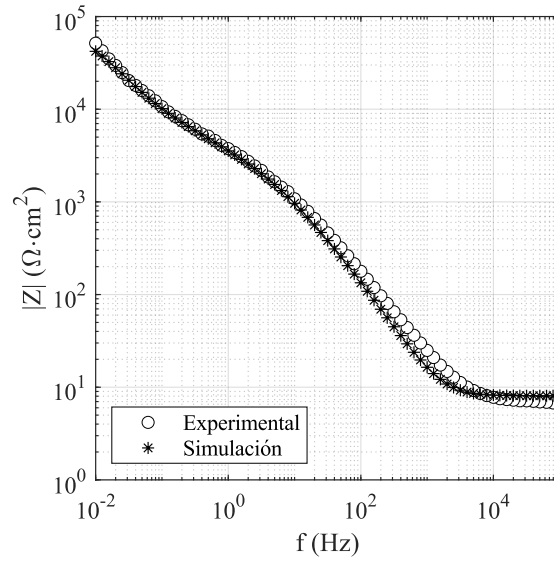
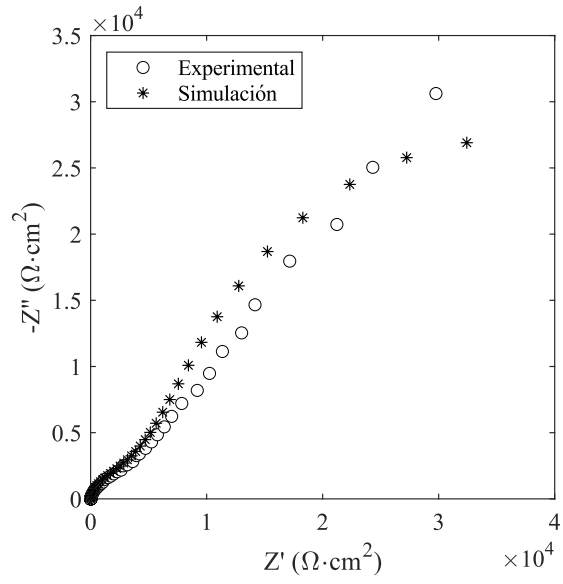
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.513E00 | 3.617E-04 | 3.909E04 | 1.617E-04 | 3.149E-01 | 1.686E-05 | 3.165E07 | 1.287E-02 |

Sin Luz Test 2 300 mV



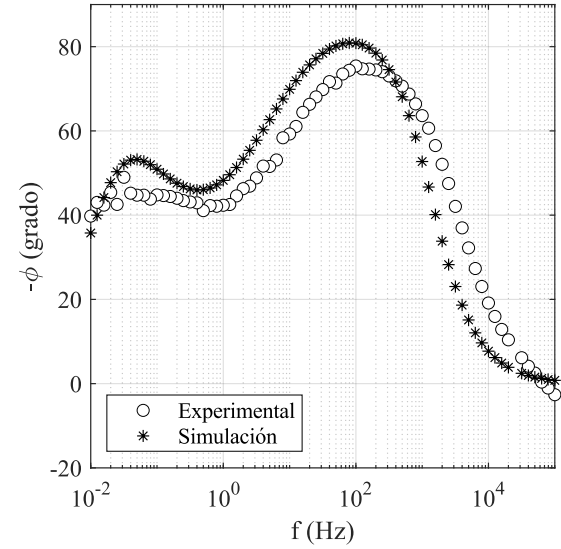
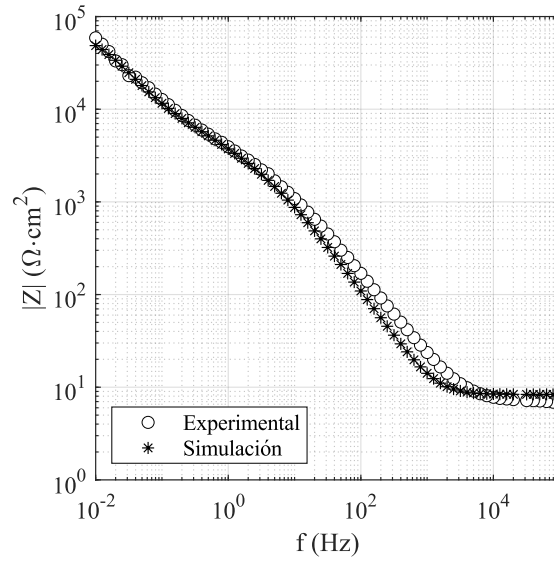
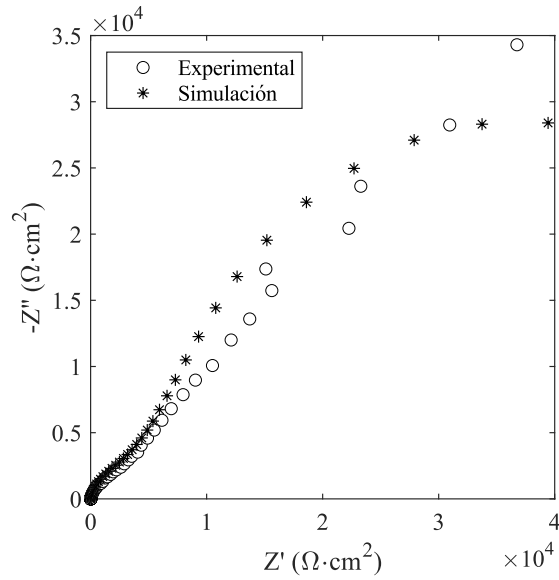
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.553E00 | 4.604E-04 | 3.063E04 | 1.212E-04 | 3.505E-01 | 1.094E-05 | 3.797E07 | 1.252E-02 |

Sin Luz Test 3 300 mV



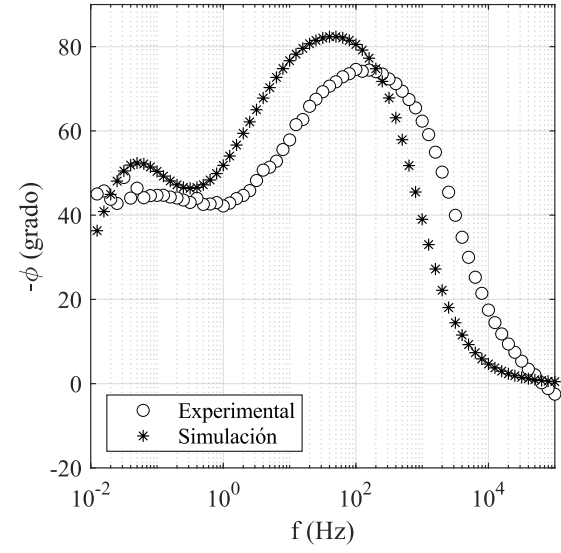
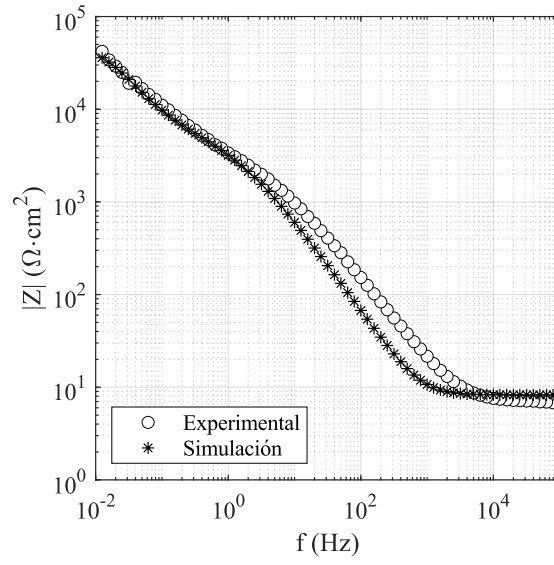
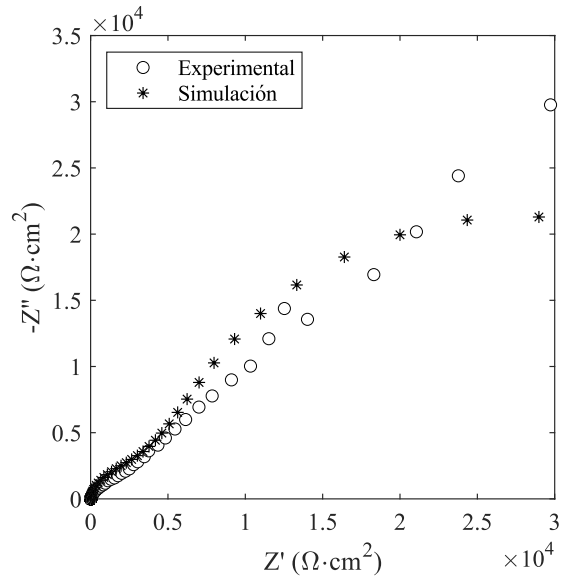
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.080E00 | 4.240E-04 | 3.920E04 | 1.500E-04 | 3.070E-01 | 1.145E-05 | 2.850E07 | 2.622E-02 |

Luz Roja Test 1 300 mV



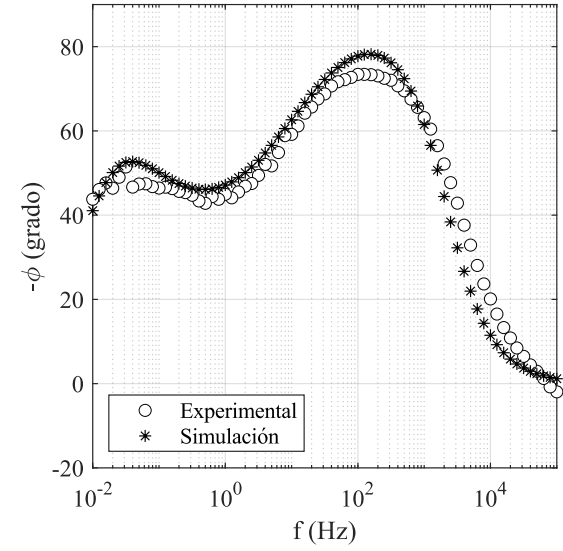
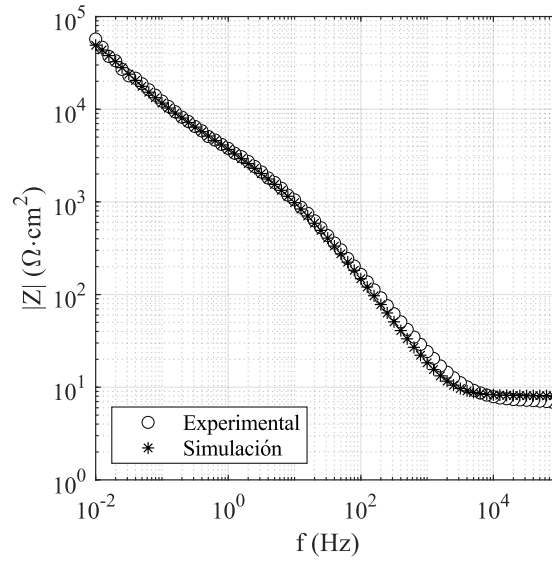
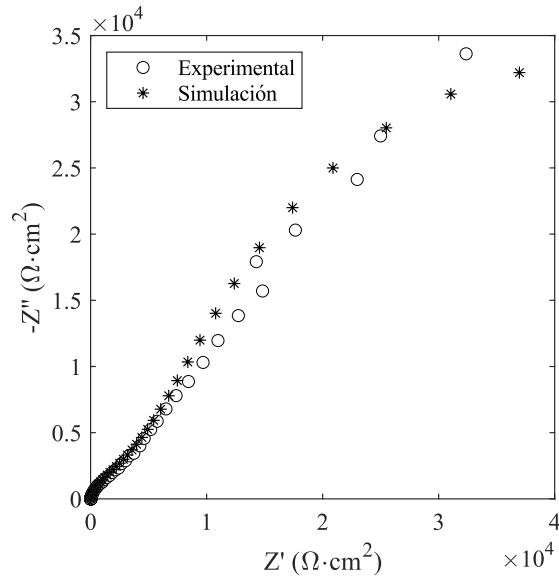
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.361E00 | 3.067E-04 | 4.323E04 | 1.433E-04 | 2.939E-01 | 1.471E-05 | 4.969E07 | 2.596E-02 |

Luz Roja Test 2 300 mV



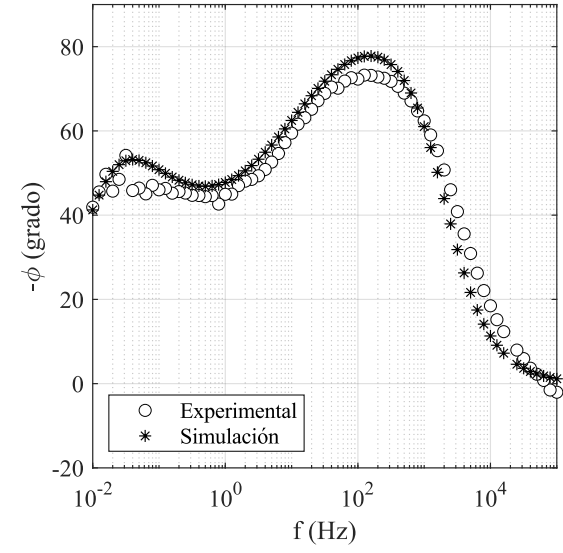
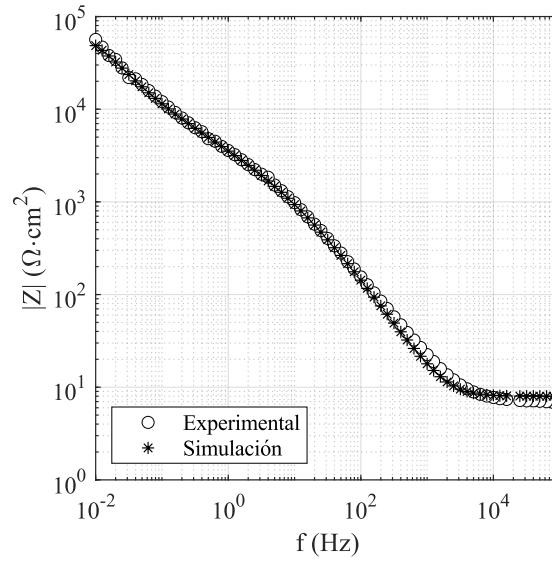
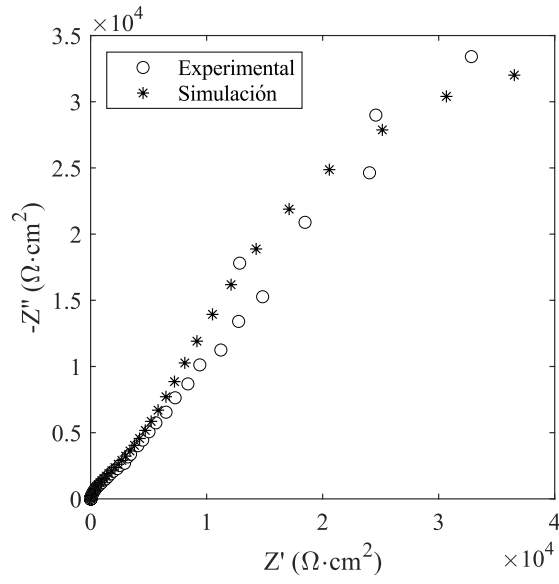
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.270E00 | 3.292E-04 | 3.473E04 | 1.720E-04 | 2.371E-01 | 2.536E-05 | 4.860E07 | 2.729E-02 |

Luz Roja Test 3 300 mV



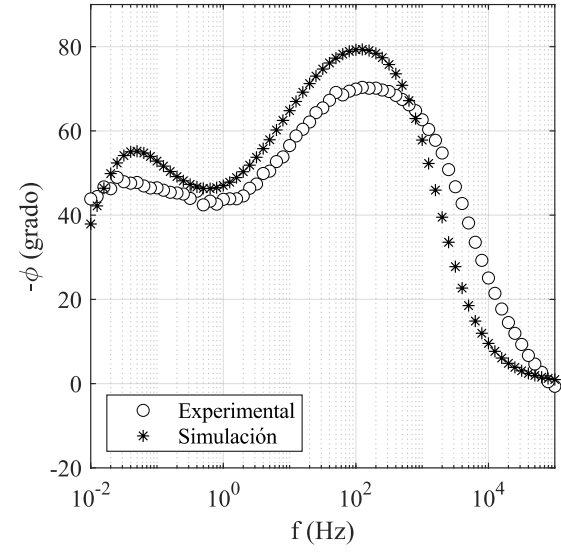
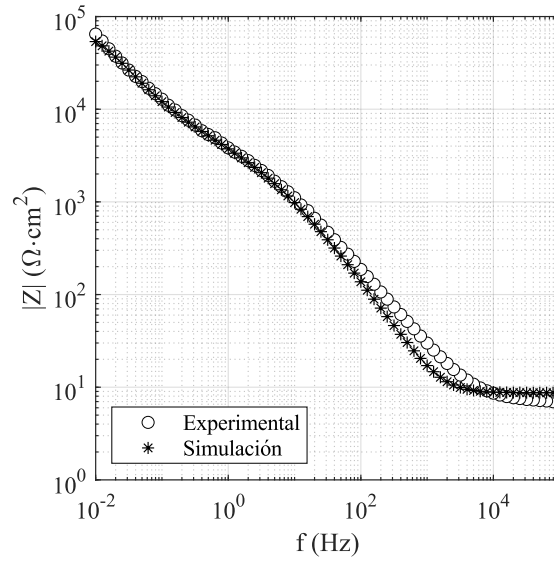
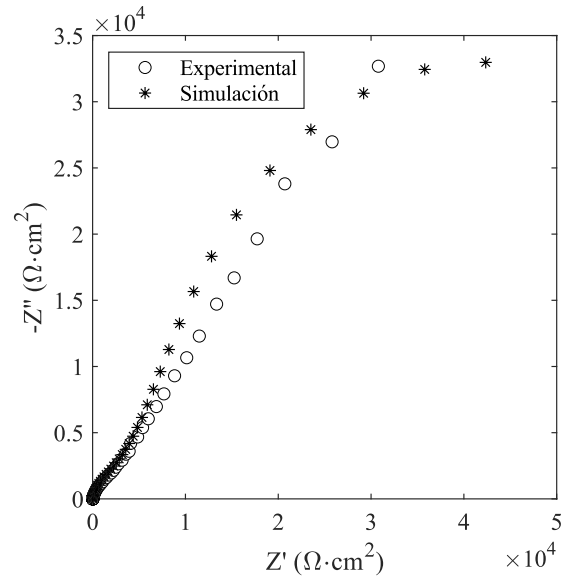
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.093E00 | 4.002E-04 | 4.214E04 | 1.323E-04 | 3.616E-01 | 9.838E-06 | 5.732E07 | 1.272E-02 |

Luz Azul Test 1 300 mV



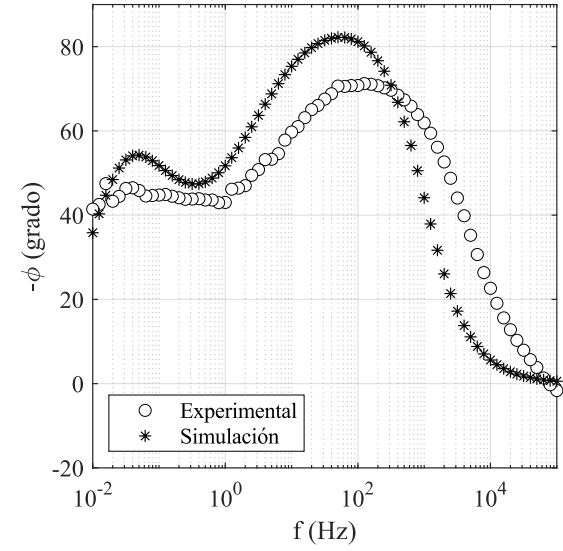
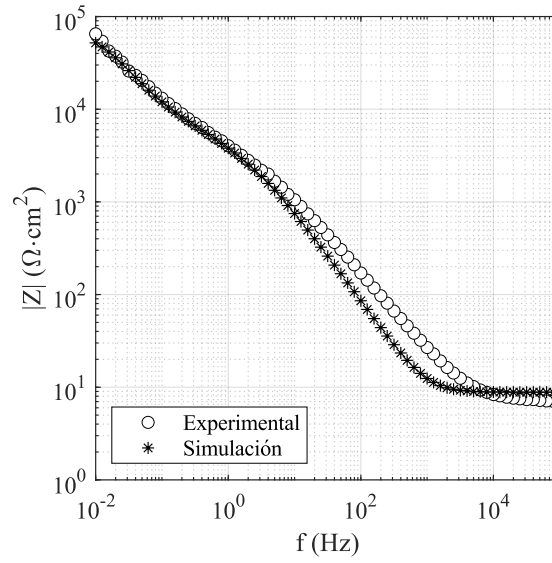
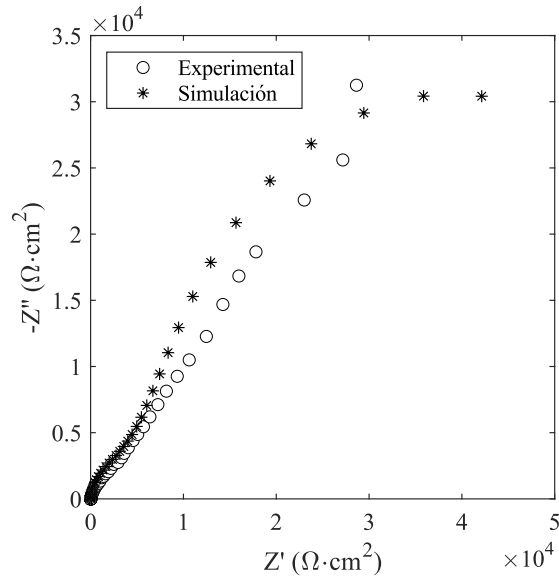
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.988E00 | 4.043E-04 | 4.139E04 | 1.362E-04 | 3.704E-01 | 1.011E-05 | 4.466E07 | 1.417E-02 |

Luz Azul Test 2 300 mV



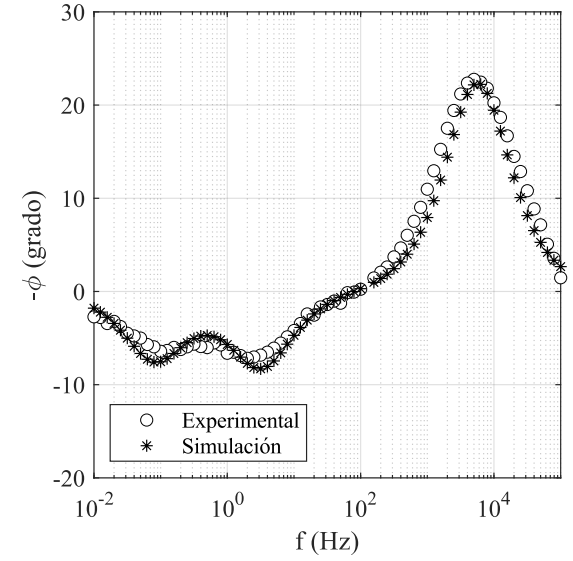
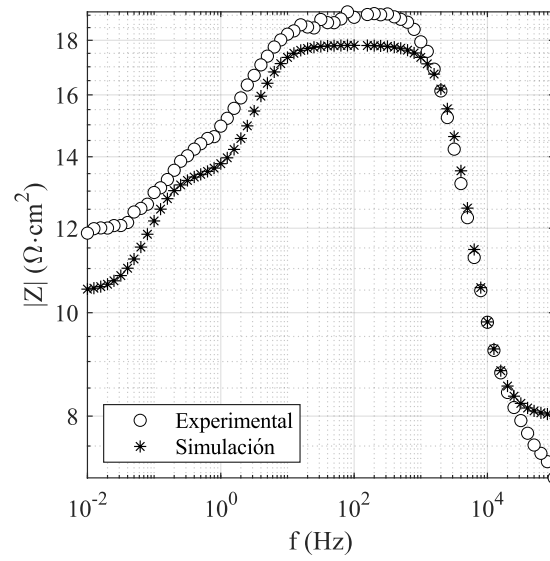
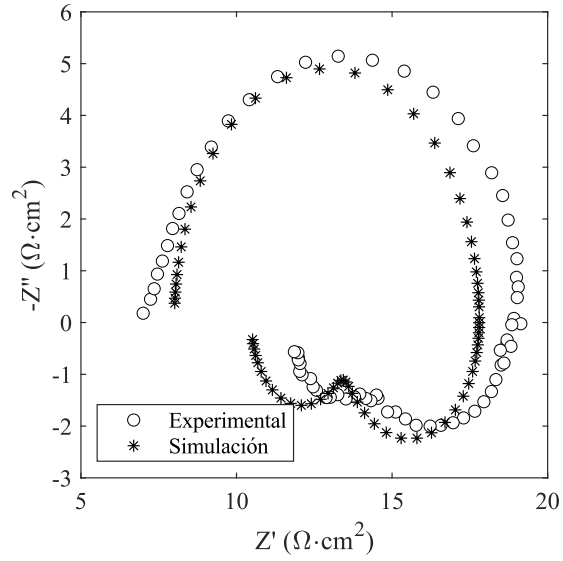
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.716E00 | 2.843E-04 | 4.994E04 | 1.443E-04 | 3.195E-01 | 1.123E-05 | 4.622E07 | 2.272E-02 |

Luz Azul Test 3 300 mV



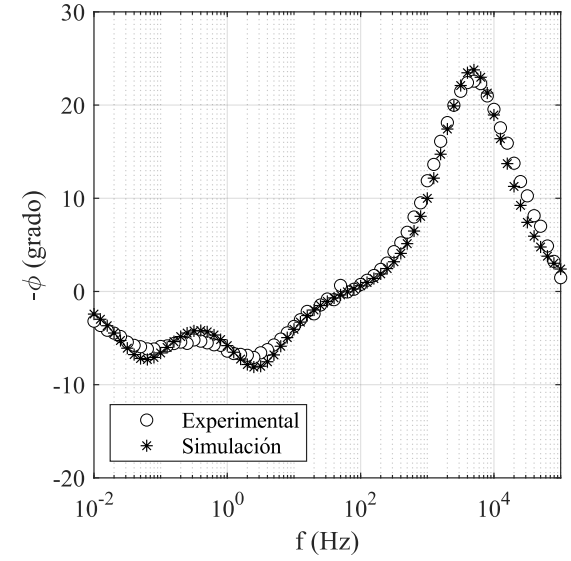
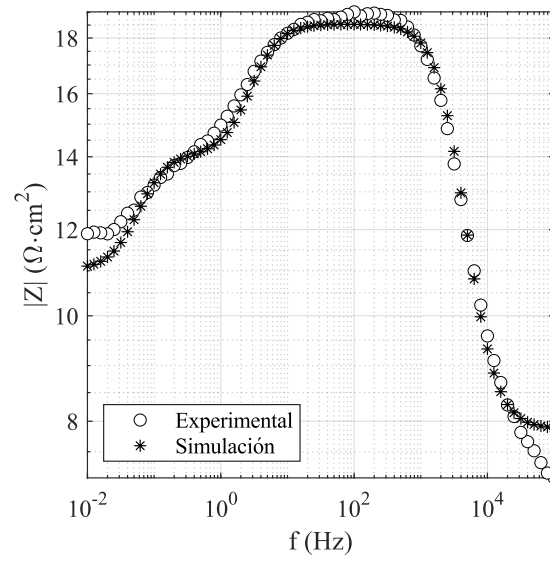
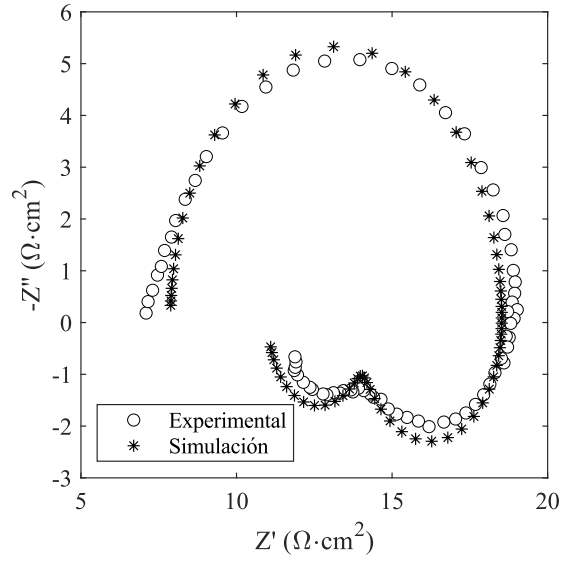
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | Q_1 ($\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$) | n_1 | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|-----------|-----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.832E00 | 2.707E-04 | 4.964E04 | 1.412E-04 | 2.600E-01 | 1.966E-05 | 3.898E07 | 3.196E-02 |

Sin Luz Test 1 850 mV



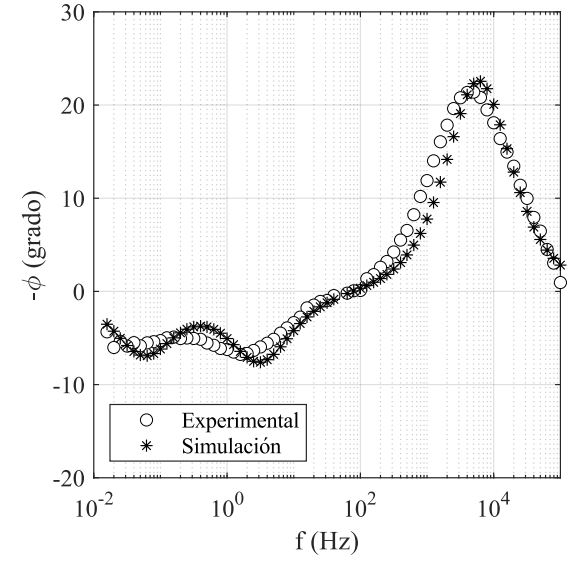
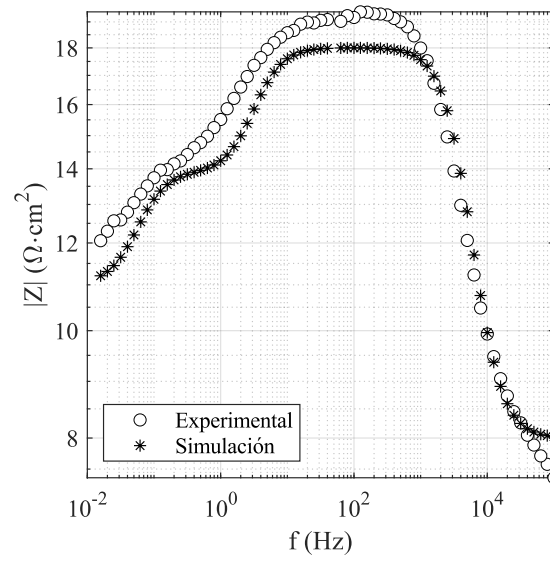
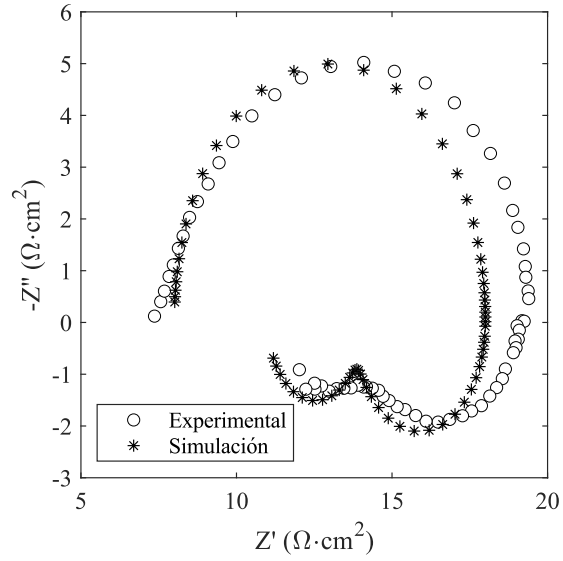
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 8.000E00 | 1.768E-05 | 2.362E+00 | 5.611E-06 | 9.887E-04 | 3.198E-01 | 7.439E00 | 1.424E-02 | 1.247E-01 | 5.399E00 | 2.947E00 | 4.762E-02 |

Sin Luz Test 2 850 mV



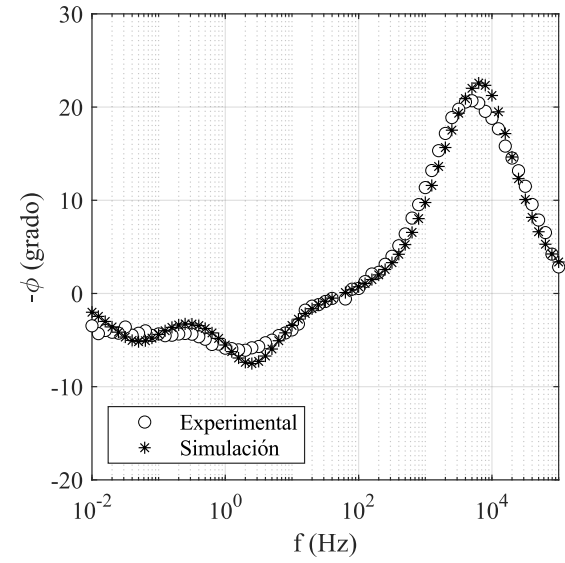
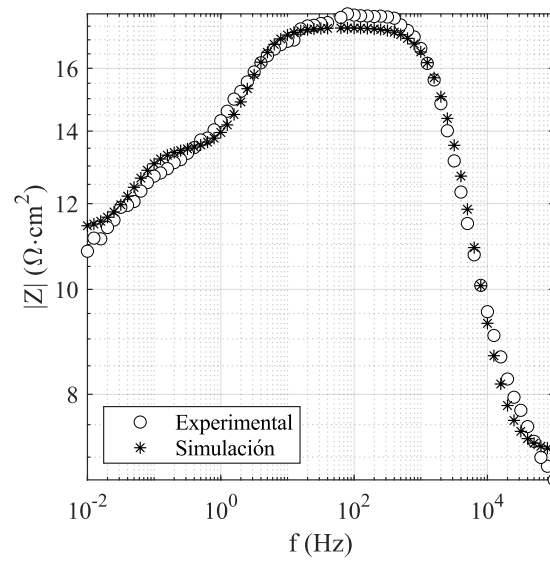
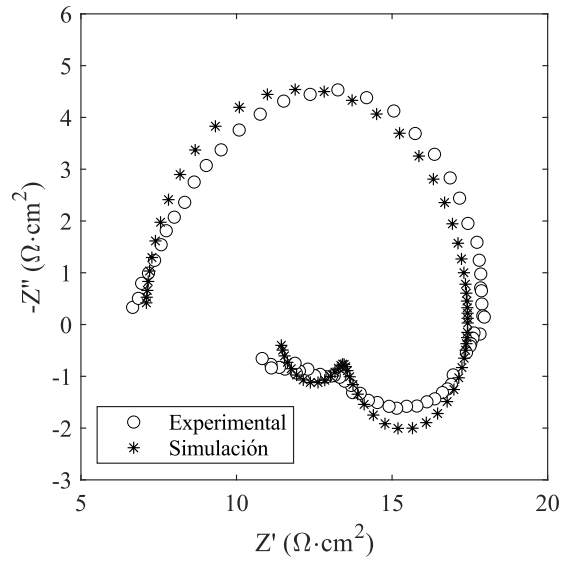
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.876E00 | 1.632E-05 | 3.135E00 | 6.795E-06 | 1.202E-03 | 3.741E-01 | 7.513E00 | 1.665E-02 | 1.560E-02 | 7.357E00 | 2.923E00 | 1.179E-02 |

Sin Luz Test 3 850 mV



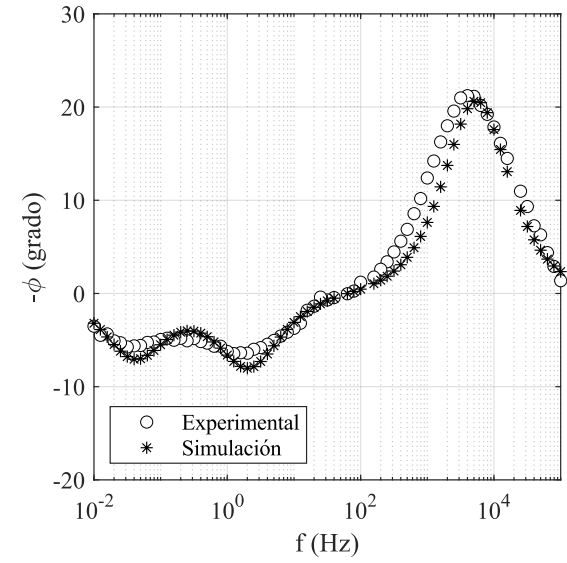
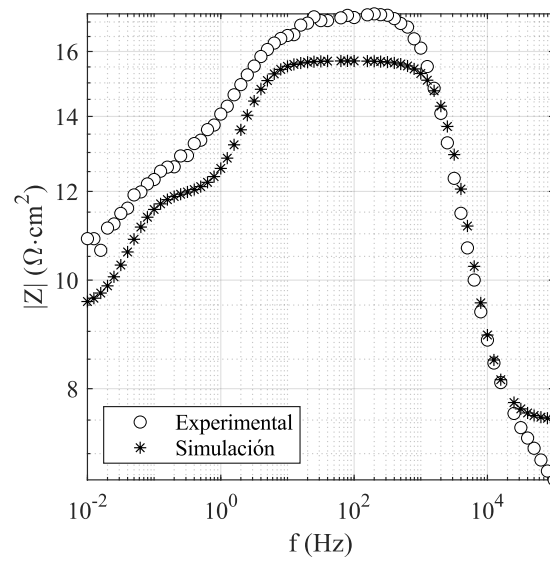
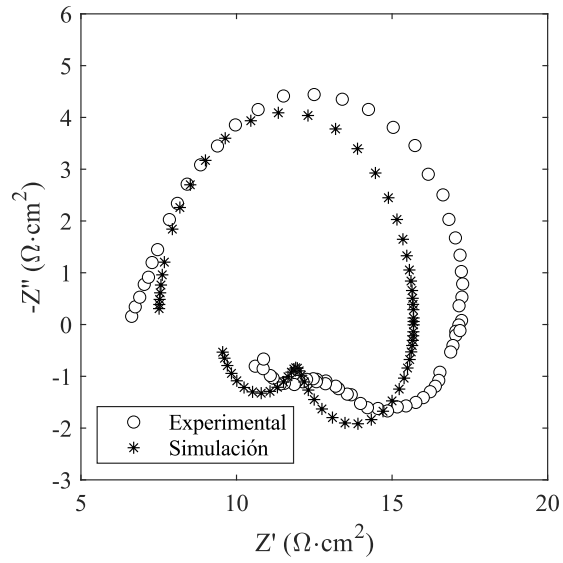
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2_v |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------|
| 8.000E00 | 1.220E-05 | 3.000E00 | 6.000E-06 | 1.995E-03 | 3.131E-01 | 7.000E00 | 1.568E-02 | 1.963E-02 | 7.133E00 | 2.787E00 | 5.964E-02 |

Luz Roja Test 1 850 mV



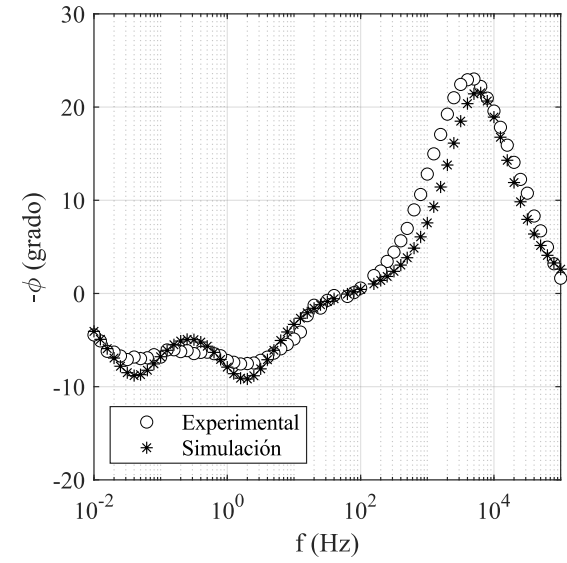
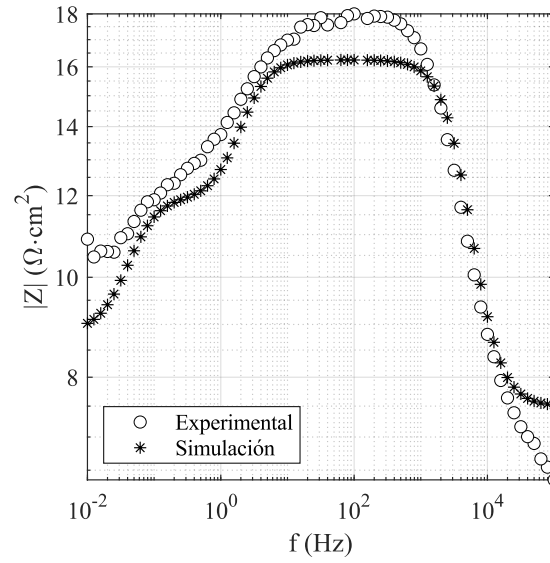
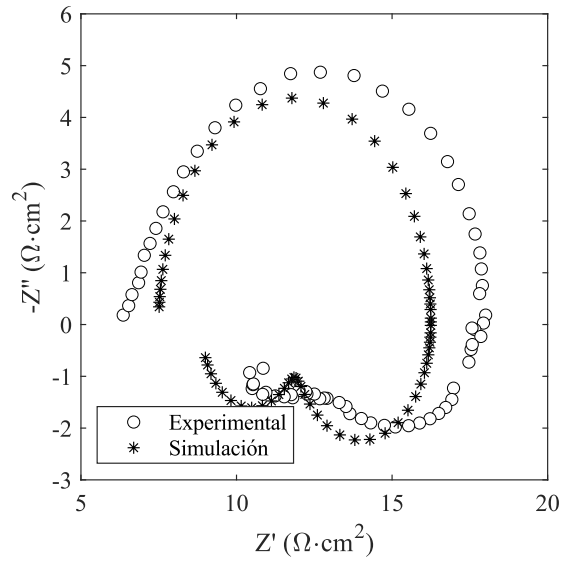
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.082E00 | 1.958E-05 | 4.274E00 | 4.698E-06 | 1.330E-03 | 3.387E-01 | 6.081E00 | 2.686E-02 | 8.830E-03 | 6.345E00 | 2.035E00 | 1.384E-02 |

Luz Roja Test 2 850 mV



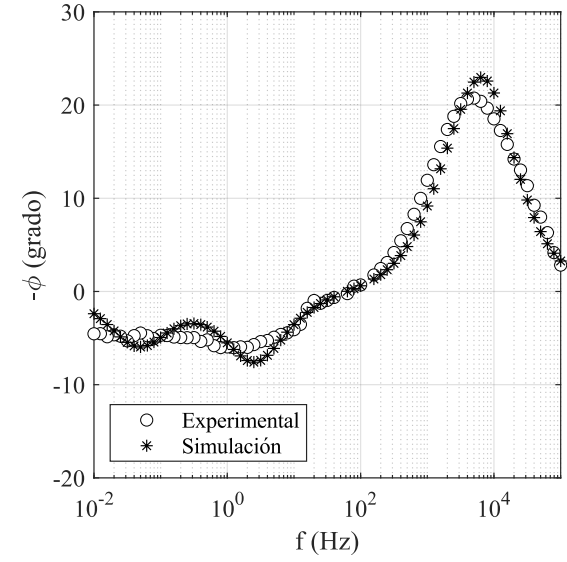
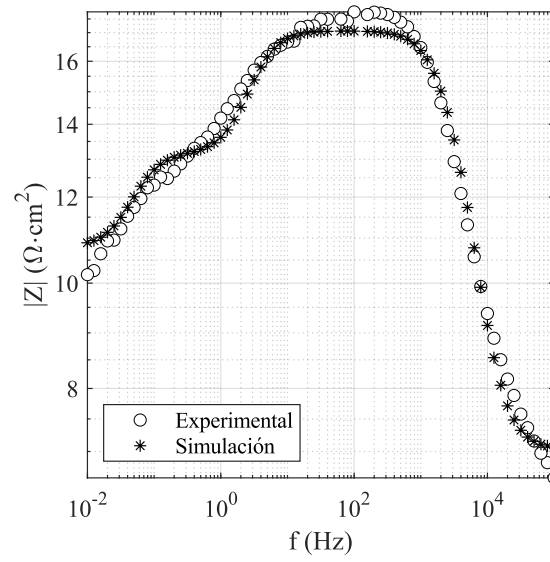
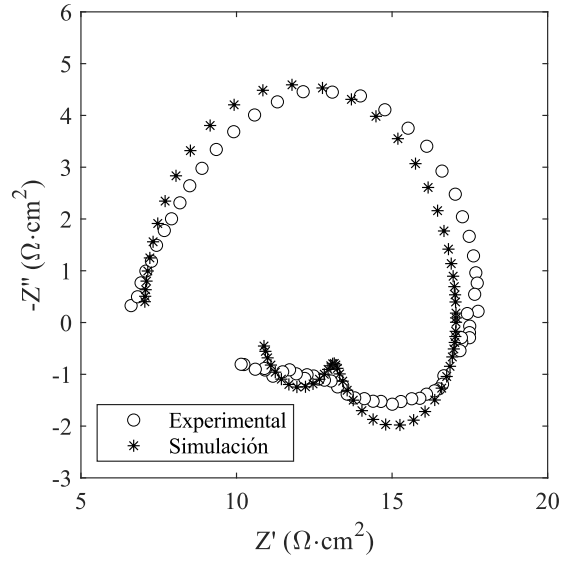
| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2_v |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------|
| 7.500E00 | 2.185E-05 | 1.938E00 | 6.769E-06 | 1.249E-03 | 4.165E-01 | 6.254E00 | 2.711E-02 | 3.753E-03 | 8.479E00 | 2.411E00 | 8.490E-02 |

Luz Azul Test 1 850 mV



| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.500E00 | 2.981E-05 | 1.364E00 | 5.508E-06 | 2.695E-04 | 5.188E-01 | 7.380E+00 | 2.367E-02 | 1.940E-03 | 1.013E01 | 2.908E00 | 7.507E-02 |

Luz Azul Test 2 850 mV



| R_s (Ωcm^2) | C_{dl} (Fcm^{-2}) | R_{dl} (Ωcm^2) | C_1 (Fcm^{-2}) | R_1 (Ωcm^2) | L_1 (Hcm^2) | R_2 (Ωcm^2) | C_2 (Fcm^{-2}) | R_3 (Ωcm^2) | L_2 (Hcm^2) | R_4 (Ωcm^2) | χ^2 |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 7.035E00 | 2.000E-05 | 3.752E00 | 4.912E-06 | 8.090E-04 | 3.391E-01 | 6.273E+00 | 2.319E-02 | 9.700E-03 | 7.206E00 | 2.289E00 | 2.271E-02 |