

**Universidad de Concepción**  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería  
Metalúrgica

**Profesor Patrocinante**  
Eugenia Araneda Hernández

# **Estudio exploratorio del comportamiento electroquímico de sulfuros de cobre en medio acuoso**

Cristian Augusto Fuentes Villagra

**Informe de Memoria de Título**  
para optar al Título de  
Ingeniero Civil Metalúrgico

Septiembre, 2017

## RESUMEN

El agotamiento de las reservas de óxidos y la explotación de zonas con menor ley de cobre, han motivado el desarrollo de nuevos procesos hidrometalúrgicos para lixiviar sulfuros, ya que estos generalmente son tratados por métodos pirometalúrgicos.

La siguiente investigación tuvo como objetivo principal, analizar el comportamiento electroquímico de la oxidación de sulfuros de cobre en medio ácido. Para esto, se emplearon dos técnicas electroquímicas como son la voltametría lineal y cronopotenciometría sobre electrodo fijo, el que correspondió al material de interés, cobre, scrap, metal blanco, eje y calcopirita; sometidos a temperaturas de 20 y 40°C.

En la voltametría de barrido lineal, se focalizó el análisis en las zonas de pasivación y disolución del mineral.

Por otro lado, de la cronopotenciometría se examinó el comportamiento de los sulfuros (calcopirita y metal blanco), a una corriente impuesta de 300 A/m<sup>2</sup>, comparando los efectos que tendría la adición de sulfato férrico y tiourea en las pruebas, obteniendo los tiempos de pasivación y los peak de corriente de cada una.

Finalmente, de los resultados obtenidos se pudo demostrar que en las especies estudiadas existe una pasivación, en el caso de los sulfuros (eje, metal blanco y calcopirita) se podría atribuir a la formación de azufre elemental y/o especies intermedias. Con respecto al cobre, esta se podría asociar a la formación de sulfato de cobre.

Además, al incrementar la temperatura se verificó que la cinética de la reacción y la capacidad oxidativa mejoraron.

## ABSTRACT

The depletion of the oxide reserves and the exploitation of the zones with lower copper law have motivated the development of new hydrometallurgical processes for the leach sulfides, since these treat by pyrometallurgical methods.

The main objective of this research was to analyze the electrochemical behavior of copper sulphide oxidation in acid media. For this, two electrochemical techniques such as linear voltammetry and fixed electrode chronopotentiometry were used, which corresponded to the material of interest, copper, scrap metal, white metal, shaft and chalcopirite; at temperatures of 20 and 40 ° C. In the linear scanning voltammetry, the analysis was focused on the passivation zones and the mineral dissolution.

On the other hand, the behavior of the sulfides (chalcopirite and white metal) was examined from chronopotentiometry at an imposed current of 300 A / m<sup>2</sup>, comparing the effects tending to the addition of ferric sulphate and thiourea in the tests, obtaining the passivation times and the current peak of each one.

Finally, it is possible to show that in the species studied there is a passivation, in the case of sulphides (axis, white metal and chalcopirite), it can be attributed to the formation of elemental sulfur and / or intermediate species. With regard to copper, it can be associated with the formation of copper sulphate.

In addition, increasing the temperature showed that the reaction kinetics and oxidative capacity improved.

## INDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Objetivo general .....	3
1.2	Objetivos específicos .....	3
2.	ANTECEDENTES.....	4
2.1.	Reacción electroquímica .....	4
2.2.	Procesos de disolución electrolítica .....	5
2.3.	Equilibrio electroquímico .....	6
2.4.	Polarización .....	9
2.5-	Lixiviación de sulfuros .....	10
2.6.	Modelo de referencia para la pasivación de ánodos de cobre .....	10
2.7.	Efectos de los aditivos en la lixiviación de sulfuros. ....	12
2.7.1	Tiourea.....	12
2.8.2	Sulfato Férrico .....	13
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	15
3.1.	Pruebas electroquímicas.....	15
3.2.	Voltametría .....	19
3.2.1	Voltametría de barrido lineal .....	19
3.3.	Cronopotenciometría .....	22
3.4.	Análisis por microscopía.....	23
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES. ....	24
4.1.	Caracterización especies sulfuradas. ....	24
4.2.	Voltametría de barrido Lineal.....	28
4.2.1	Cobre .....	28
4.2.2	Scrap .....	31
4.2.3	Metal Blanco .....	32
4.2.4	Eje.....	35

4.2.5 Calcopirita.....	39
4.3. Cronopotenciometría .....	46
4.3.1 Pruebas sin aditivos.....	46
4.3.1.1. Eje.....	46
4.3.1.2. Calcopirita.....	47
4.3.2. Pruebas con FeSO <sub>4</sub> .....	48
4.3.2.1. Eje.....	49
4.3.2.2. Calcopirita.....	50
4.3.3. Pruebas con tiourea.....	51
4.3.3.1. Eje.....	51
4.3.3.2. Calcopirita.....	52
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	55
5.1. Conclusiones.....	55
5.2. Recomendaciones.....	56
6. BIBLIOGRAFÍA.....	57
7. ANEXOS.....	59
7.1 Diagrama conceptual de los procesos hidrometalúrgicos del cobre .....	59
7.2 Modelo de oxidación de calcopirita con ion férrico.....	60
7.3 Diagrama Eh-ph para el sistema Cu-Fe-S-H <sub>2</sub> O.....	61
7.4 Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-H <sub>2</sub> O.....	62
7.5 Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H <sub>2</sub> O .....	63

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Cronopotenciometría ánodo comercial de cobre, 3820 A/m <sup>2</sup> . Extraído de [10].	11
Figura 2: Diagrama Pourbaix CuFeS <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> O. Extraído de [13].	13
Figura 3: Montaje del equipo utilizado para las pruebas electroquímicas.	16
Figura 4: Electrodo de trabajo.	17
Figura 5: Voltametría de barrido lineal. Adaptado de [13].	20
Figura 6: Esquema de Cronopotenciometría.	22
Figura 7: Área superficial electrodo calcopirita.	23
Figura 8: Voltametría de barrido lineal, VCu01, 20°C.	28
Figura 9: Voltametría de barrido lineal, VCu02, 40°C.	29
Figura 10: Voltametría de barrido lineal, VCu01 (20°C) y VCu02 (40°C).	30
Figura 11: Voltametría de barrido lineal, VSc01, 20°C.	31
Figura 12: Voltametría de barrido lineal, VMb01, 20°C.	32
Figura 13: Voltametría de barrido lineal, VMb02, 40°C.	33
Figura 14: Voltametría de barrido lineal, VMb01 (20°C), VMb02 (40°C).	34
Figura 15: Voltametría de barrido lineal, VE01, 20°C.	35
Figura 16: Voltametría de barrido lineal, VE02, 40°C.	37
Figura 17: Voltametría de barrido lineal, VE01 (20°C), VE02 (40°C).	38
Figura 18: Voltametría barrido lineal, VCp01, 20°C.	39
Figura 19: Voltametría de barrido lineal, VCp02, 40°C.	40
Figura 20: Voltametría de barrido lineal, VCp03, 40°C.	41
Figura 21: Voltametría de barrido lineal, VCp01 (20°C), VCp02 (40°C), VCp03 (40°C).	42
Figura 22: Pruebas V.L a 20°C.	43
Figura 23: Pruebas V.L a 40°C.	43
Figura 24: Gráfica $\ln i$ vs $\eta$ en zona anódica, 20°C.	44
Figura 25: Diagrama $\ln i$ vs $\eta$ en zona anódica, 40°C.	45
Figura 26: Cronopotenciometría, CrE01.	47

Figura 27: Cronopotenciometría, CrCp01.....	48
Figura 28: Cronopotenciometría, CrE02.....	49
Figura 29: Cronopotenciometría, CrCp02.....	50
Figura 30: Cronopotenciometría, E03.....	51
Figura 31: Cronopotenciometría, CrCp03.....	52
Figura 32: Cronopotenciometría, CrE01, CrE02, CrE03.....	53
Figura 33: Cronopotenciometría, CrCp01, CrCp02, CrCp03.....	54

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Condiciones experimentales voltametría de barrido lineal.....	20
Tabla 2: Parámetros para cada voltametría de barrido lineal.....	21
Tabla 3: Condiciones experimentales cronopotenciometría.....	22
Tabla 4: Análisis químico elemental, en porcentaje (%). .....	24
Tabla 5: Fases presentes en el mineral.....	25
Tabla 6: Análisis modal y elemental (% peso).....	26
Tabla 7: Parámetros cronopotenciometría, sin aditivos.....	46
Tabla 8: Parámetros cronopotenciometría, adicionando sulfato férrico.....	48
Tabla 9: Parámetros cronopotenciometría, adicionando tiourea.....	51

## NOMENCLATURA

Ox	=	Oxidación
Red	=	Reducción
$e^-$	=	Electrón
$i_0$	=	Corriente de intercambio
$i_\infty$	=	Corriente límite
R	=	Constante de los gases ideales
log	=	Logaritmo
ln	=	Logaritmo natural
E	=	Potencial
ENH	=	Electrodo estándar de hidrógeno
Å	=	Ångström
M	=	Molaridad
V	=	Voltios
mV	=	Milivoltios
gpl	=	Gramos por litro
°C	=	Grados celsius
K	=	Grados Kelvin
t	=	Tiempo
h	=	Hora
s	=	Segundo
rpm	=	Revoluciones por minuto
A	=	Ampere
mA	=	Miliampere
$m^2$	=	Metro cuadrado
cm	=	Centímetro
$cm^2$	=	Centímetro cuadrado
L	=	Litro
ml	=	Mililitro
g	=	gramo





## 1. INTRODUCCIÓN

Convencionalmente, los minerales sulfurados de cobre son tratados por procesos pirometalúrgicos, es decir, mediante su reducción en reactores a altas temperaturas, a través de procesos que finalizan con la obtención de uno o más productos de interés.

Sin embargo, la generación de dióxido de azufre, polvos con altos contenidos de arsénico y otros metales pesados (Zn, Pb, Cd), hacen necesaria la incorporación de procesos de mayor valor económico, que eviten que estos sean enviados directamente a la atmósfera, ya que son nocivos para la salud de las personas.

Adicionalmente, el aumento del contenido de impurezas en los concentrados, ha generado la necesidad de considerar modificaciones en el proceso e incorporación de nuevas etapas para tratar los efluentes de salida (polvos de fundición, ácido, escoria) y así, cumplir con las normas ambientales correspondientes. Lo anterior, sumado a la necesidad de tratar minerales complejos de baja ley, ha impulsado el desarrollo de procesos alternativos de menor complejidad y costos para la producción de cobre.

En los últimos años, se ha renovado el interés en la recuperación hidrometalúrgica de minerales sulfurados y concentrados de cobre. Lo anterior, debido al agotamiento del recurso oxidado en Chile, quedando disponible la infraestructura que se utilizaba en estos procesos. A raíz de esta situación se justifica el aumento de investigaciones y el desarrollo de nuevas técnicas, que tienen como objetivo mejorar estos procesos.

En general, son dos los caminos para procesar los minerales sulfurados por hidrometalurgia. El primero, es el tratamiento directo del mineral extraído, como ocurre en los procesos de lixiviación in-situ en botaderos y en pilas. El segundo, corresponde al tratamiento de concentrados de minerales, normalmente producido por los procesos de molienda fina y flotación selectiva. A pesar de la factibilidad termodinámica de las reacciones propuestas en cada uno de los procesos previamente mencionados, la real viabilidad de aplicación práctica y económicamente competitiva de un determinado proceso hidrometalúrgico a escala industrial, está determinada por la cinética y la pasivación del sulfuro, debido a la formación de azufre elemental, poli sulfuros de cobre, óxidos de hierro o hidróxidos [22].

Uno de los procesos más recientes con respecto a la lixiviación de sulfuros, es el proceso Galvanox [1]. Este proceso utiliza la interacción galvánica que ocurre entre la pirita y la calcopirita para acelerar la disolución de calcopirita en un medio ácido sulfúrico - sulfato férrico a baja temperatura y presión atmosférica.

Actualmente se utiliza para tratar concentrados de cobre altos en arsénico, orientándose preferentemente a la lixiviación de enargita.

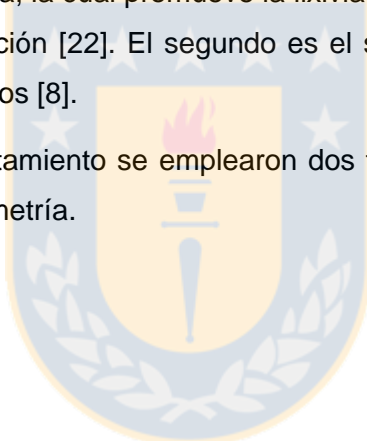
Pese a los avances, aún no existe un proceso hidrometalúrgico que sea competitiva con la pirometalúrgica para el tratamiento de sulfuros.

Antes de realizar cualquier propuesta de alternativa hidrometalúrgica al tratamiento de sulfuros, debiera iniciarse el estudio del comportamiento electroquímico de los mismos, a modo de dilucidar las principales limitaciones asociadas.

En la presente investigación, se realizó un estudio exploratorio del comportamiento electroquímico de tres especies sulfuradas (eje, metal blanco y calcopirita) en medio ácido, con el fin de estudiar la cinética de oxidación en la zona de transferencia de carga, además del efecto de dos aditivos en la cinética de oxidación.

El primer aditivo es la tiourea, la cual promueve la lixiviación oxidativa de los sulfuros además de mejorar la cinética de la reacción [22]. El segundo es el sulfato férrico, utilizado como agente oxidante en la lixiviación de sulfuros [8].

Para evaluar dicho comportamiento se emplearon dos técnicas electroquímicas, voltametría de barrido lineal y cronopotenciometría.



### 1.1 Objetivo general

Estudiar el comportamiento electroquímico de la oxidación de sulfuros de cobre en medio ácido.

### 1.2 Objetivos específicos

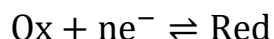
- Estudiar la cinética de oxidación de especies sulfuradas de cobre, a través de técnicas electroquímicas sobre electrodo fijo.
- Verificar el efecto de la adición de tiourea y sulfato férrico en la cinética de la oxidación de especies sulfuradas de cobre.



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Reacción electroquímica <sup>[2]</sup>

Una reacción electroquímica consta de dos especies para las cuales existe un elemento que se encuentra bajo dos estados de oxidación diferentes. Estas dos especies son llamadas agente oxidante y agente reductor, nombrados como Ox y Red, respectivamente. Ellos forman una pareja redox usualmente llamada Ox/Red.



Una reacción óxido-reducción (reacción redox) implica transformar la materia por medio de un intercambio de electrones a nivel atómico. Cuando las especies, o en particular los elementos químicos de estas especies, pierden uno o más electrones, se dice que éstas se oxidan y cuando éstas ganan electrones, se dice que la especie se reduce.

Para que ocurra una reacción entre dos moléculas, éstas deben colisionar en la orientación correcta y poseer una cantidad de energía mínima, la que es necesaria para que los reactantes se conviertan en productos, esta energía es la llamada energía de activación  $E_a$ .

Se puede aprovechar la transferencia de electrones si se realiza la reducción y la oxidación por separado, dando lugar a la formación de una celda electroquímica.

La celda electroquímica consta de un ánodo y un cátodo, los que pueden ser dos electrodos distintos o una superficie que contenga ambos. Estos son sumergidos en una disolución de electrolito y se encuentran conectados por un conductor, en el ánodo tiene lugar la oxidación y en el cátodo la reducción.

Existen dos tipos de celdas electroquímicas:

1.- Celdas galvánicas: Las celdas galvánicas almacenan energía química. En éstas, las reacciones en los electrodos ocurren espontáneamente y producen un flujo de electrones desde el cátodo al ánodo (a través de un circuito externo conductor). Dicho flujo de electrones, genera un potencial eléctrico que puede ser medido experimentalmente, el trabajo que realiza cada unidad de carga al ir de un punto a otro se denomina fuerza electromotriz (f.e.m.).

2.- Celda electrolítica: Las reacciones redox en las celdas electrolíticas no son espontáneas y debe suministrarse energía para que funcionen. Al suministrar energía, se fuerza una corriente eléctrica a pasar por la celda e impulsa a que la reacción redox ocurra.

## 2.2. Procesos de disolución electrolítica <sup>[3]</sup>

Dado que se trata de reacciones no espontáneas, en los procesos electrolíticos se impone una corriente eléctrica para producir oxidación o reducción según sea el caso.

Para estos procesos es necesario contar con una solución iónica y un conductor electrónico, que pueden ser metales o semiconductores. En el caso de los semiconductores, tienen propiedades intermedias entre los metales y los cerámicos, además poseen la capacidad de transferir corriente eléctrica y poseen una mayor resistencia eléctrica que un metal puro.

Los sulfuros metálicos, por ser semiconductores, son adecuados para formar parte de los procesos electrolíticos debido a las propiedades mencionadas anteriormente.

Una de las maneras en la cual se puede diseñar un proceso electrolítico, es instalar el sulfuro ( $MS$ ) como ánodo en un electrolito acuoso (ácido), donde el metal ( $M$ ) es oxidado a su forma iónica y pasa a la solución, según la siguiente reacción:



La reacción en el cátodo resulta en la depositación del metal, según:

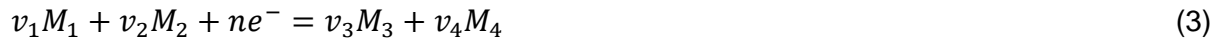


Así, el proceso permite obtener el metal y disolver el sulfuro en una etapa. Sin embargo, una limitación importante de este proceso es la formación de azufre elemental, problema que se detallará más adelante.

### 2.3 Equilibrio electroquímico <sup>[3]</sup>

Las reacciones electroquímicas son aquellas que involucran una transferencia de electrones y están compuestas por dos partes: una semirreacción de reducción y una semirreacción de oxidación.

Considerando una semirreacción general:



El cociente de esta semirreacción, Q, está dado por:

$$Q = \frac{(M_3)^{v_3} (M_4)^{v_4}}{(M_1)^{v_1} (M_2)^{v_2}} \quad (4)$$

donde:

$(M_i)$ : son las actividades de las especies.

$(v_i)$ : son los coeficientes estequiométricos.

Reemplazando  $M$  por los potenciales químicos correspondientes en la semirreacción (3), se obtiene:

$$v_3 \mu_3^\circ + v_4 \mu_4^\circ - v_1 \mu_1^\circ - v_2 \mu_2^\circ - n \mu_{e^-}^\circ = \Delta G_{sr}^\circ \quad (5)$$

donde:

$(\mu_i^\circ)$ : es el potencial químico estándar.

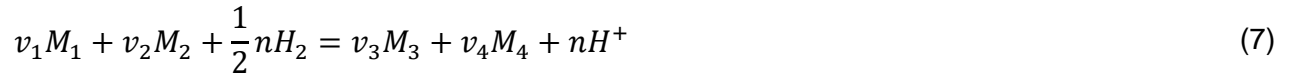
$\Delta G_{sr}^\circ$ : es la energía libre estándar de la semirreacción.

La semirreacción general (3) puede ser combinada con la semirreacción del electrodo estándar de hidrógeno (ENH):



$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}^\circ - \mu_{H^+}^\circ - \mu_{e^-}^\circ = \Delta G_{ENH}^\circ \quad (6)$$

Si a  $\Delta G_{sr}^\circ$  le restamos el  $\Delta G_{ENH}^\circ$ , se obtiene el  $\Delta G_r^\circ$  de la reacción electroquímica global, obtenida por combinación de ambas semirreacciones (o semipilas).



La energía libre de esta reacción global sería entonces:

$$v_3 \mu_3^\circ + v_4 \mu_4^\circ + n \mu_{H^+}^\circ - \left( v_1 \mu_1^\circ + v_2 \mu_2^\circ + \frac{n}{2} \mu_{H_2}^\circ \right) = \Delta G_{sr}^\circ - \Delta G_{ENH} \quad (8)$$

Nótese que al hacer esta suma, los  $\mu_e^\circ$  se cancelan, por lo tanto, el valor real de  $\mu_e^\circ$  carece de importancia y puede tratarse como si fuera cero. Por convención  $\Delta G_{ENH}$  se considera igual a cero y puesto que  $\mu_{H_2}^\circ$  y  $\mu_{H^+}^\circ$  son también iguales a cero, la energía libre de la reacción global está dada por:

$$v_3 \mu_3^\circ + v_4 \mu_4^\circ - (v_1 \mu_1^\circ + v_2 \mu_2^\circ) = \Delta G_r^\circ = \Delta G_{sr}^\circ \quad (9)$$

Es decir, cualquier semirreacción puede ser combinada con la reacción de la semipila estándar de hidrógeno y el cambio de energía libre es atribuido completamente a la semirreacción sin necesidad de considerar  $\mu_e^\circ$ .

Al analizar una pila formada por un electrodo, donde ocurre la semirreacción (3), y un electrodo estándar de hidrógeno, el potencial de equilibrio de esta celda galvánica (en circuito abierto) está determinado por la condición de equilibrio termodinámico siguiente:

$$\Delta G_r + nF(\Phi - \Phi_{ENH}) = 0 \quad (10)$$

donde:

$\Phi_{ENH}$  : potencial de electrodo estándar de hidrógeno ( $\Phi_{ENH}=0$  a T 25°C, por definición)

F: constante de Faraday (23060 cal/V.mol; 96500 J/V.mol)

$(\Phi - \Phi_{ENH}) = E_h$  : es la diferencia de potencial de la celda (potencial termodinámico de equilibrio), formada por la semipila donde ocurre la semirreacción (3) y por la semipila estándar de hidrógeno, cuando la celda está en circuito abierto y el sistema completo está en equilibrio electroquímico.

La ecuación (10) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E_h = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (11)$$

Considerando que la energía libre del sistema en cualquier condición puede ser calculada como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (12)$$

sabiendo que

$$E_h = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} - \frac{RT \ln Q}{nF} \quad (13)$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta G_r^\circ}{nF} \quad (14)$$

donde  $E^\circ$  es el potencial estándar de la semirreacción, es decir, su potencial de equilibrio, si es que todas las sustancias que participan en la semirreacción se encuentran en su estado estándar, o sea, a la temperatura del sistema, 25°C.

Por lo que la ecuación (13) se puede reescribir como

$$E_h = E^\circ - \frac{RT \ln Q}{nF} \quad (15)$$

Conocida como ecuación de Nernst.



## 2.4 Polarización <sup>[7]</sup>

Se entiende por polarización, la diferencia de potencial de un electrodo respecto a la del potencial termodinámico de equilibrio, la cual se puede manifestar como un flujo de corriente. Cuando el potencial de abandono corresponde al potencial termodinámico de equilibrio, la polarización se llama sobretensión. Algunos tipos de polarización son:

### a) Polarización por activación o transferencia de carga

En este caso, las reacciones electroquímicas están controladas por la etapa más lenta dentro de las etapas de reacción que se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito.

La polarización por activación se debe a los factores retardantes de la reacción, que son inherentes a la reacción misma; por ejemplo, la transferencia electrónica y en consecuencia con la naturaleza del electrodo, área del electrodo y el estado superficial del electrodo.

### b) Polarización por concentración

Se refiere al retardo de la reacción electroquímica, como resultado de los cambios de concentración de la solución adyacente a la superficie del electrodo. Estas reacciones son controladas principalmente por la difusión de iones del electrolito.

La polarización por concentración predomina cuando la concentración de las especies activas es baja, por ejemplo, en ácidos débiles o en soluciones salinas con oxígeno, ya que la solubilidad del oxígeno es muy baja en soluciones acuosas y en agua.

Existen diferentes causas de la polarización, entre estos:

### a) Concentración iónica

En la polarización por concentración iónica, cualquier cambio en el sistema que haga aumentar la velocidad de difusión de los iones en el electrolito, hará disminuir los efectos de la polarización por concentración y aumentará la velocidad de la reacción electroquímica.

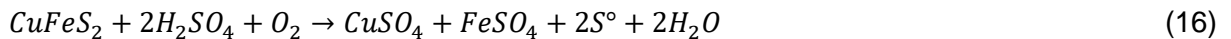
### b) Películas de superficie o de pasivación

Pueden estar presentes antes de que el metal se ponga en contacto con la solución o formarse posteriormente como producto de las reacciones de oxidación. Estas películas impiden o disminuyen la difusión de los iones. Pueden ser sólidas (óxidos) o gaseosas (burbujas de gases).

## 2.5 Lixiviación de sulfuros

Según Ruiz [3], la mayoría de los minerales sulfurados son insolubles en ácido sulfúrico diluido, y requieren la presencia de un oxidante para oxidar el azufre del estado  $S^{2-}$  a azufre elemental o a estados de oxidación superiores (como sulfato), según sean las condiciones en que se efectúa el proceso. En este caso, la disolución ocurre por un mecanismo electroquímico.

Así, por ejemplo, la reacción global que ocurre en la lixiviación de calcopirita con ácido sulfúrico y oxígeno en condiciones ambientales es:



Esta reacción es extremadamente lenta en condiciones ambientales y requiere periodos muy largos de tiempo para completarse, por lo que se hace necesaria la presencia de microorganismos, lo que tienen un efecto acelerador y hacen posible el tratamiento de sulfuros de cobre de baja ley in situ o botaderos.

Por otra parte, la formación de azufre elemental crea un revestimiento superficial, el cual ralentiza la reacción, inhibiendo la difusión del agente oxidante al núcleo sin reaccionar y la difusión del cobre más las especies de hierro en la solución.

Otro inconveniente con la lixiviación de sulfuros es que el hierro y el cobre aparecen en la solución en su forma iónica, por lo tanto, el ión férrico debe ser removido de la solución antes de la electroobtención del cobre, de otra manera, la eficiencia de la corriente disminuirá debido a la reducción del ión férrico a ión ferroso.

## 2.6 Modelo de referencia para la pasivación de ánodos de cobre

La lixiviación de sulfuros está asociada a una pasivación, por lo que es conveniente conocer el comportamiento de un ánodo de cobre sin azufre y posteriormente compararlo con especies sulfuradas de cobre.

Para esto, diversas investigaciones [10] concuerdan en que la pasivación del ánodo depende en gran parte de las propiedades de las lamas (slimes<sup>1</sup>) del ánodo, ya que estas películas se comportan como una barrera para la difusión del cobre. La precipitación de la capa no conductora "Bluevitriol" ( $CuSO_4 - 5H_2O$ ) en la superficie del ánodo, debido a la sobresaturación en el electrolito, ha sido considerada como la razón directa de la pasivación.

---

<sup>1</sup> Slimes: partículas que tienen un tamaño menor al requerido (ejemplo, bajo 200 malla Tyler), pudiendo afectar la eficiencia de algunos procesos de recuperación metalúrgica.

La formación de otras películas insolubles en la superficie como  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Cu}_2\text{O}$  presentes en el ánodo de cobre, también pueden ayudar a la pasivación.

A altas densidades de corriente, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado a través de reacciones electroquímicas es una capa continua, compacta y adherente que junto con sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y  $\text{CuO}$ , podrían causar directamente un salto repentino del potencial y conducir a una pasivación aguda (ver Figura 1).

En la Figura 1 se muestra el comportamiento de un ánodo comercial de cobre sometido a una cronopotenciometría, la cual se detalla a continuación:

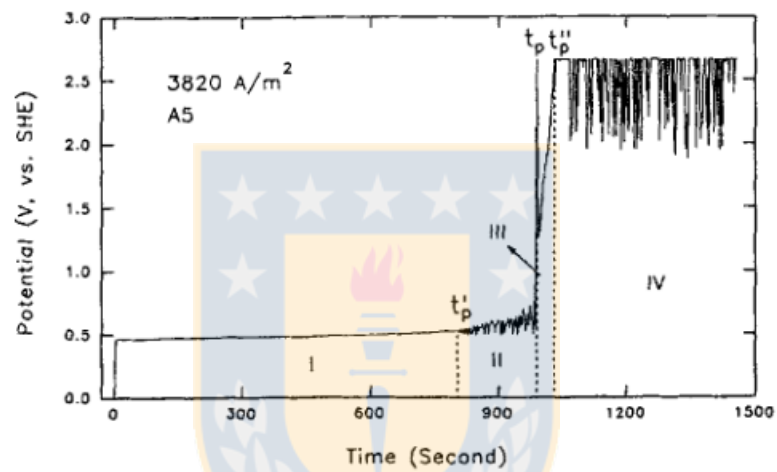


Figura 1: Cronopotenciometría ánodo comercial de cobre,  $3820 \text{ A/m}^2$ . Extraído de [10]

En esta figura se pueden identificar distintas regiones, las cuales son:

- I. Disolución activa, lento incremento en el potencial.
- II. Pre pasivación, oscilaciones iniciales de potencial.
- III. Inicio de la pasivación, dramático incremento en el potencial al tiempo de pasivación ( $t_p$ ) y un aumento casi lineal del potencial a partir de entonces.
- IV. Pasivación, continuas e irregulares oscilaciones en el potencial.

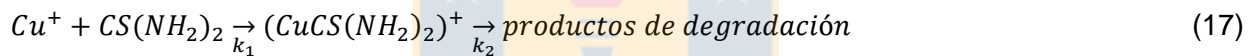
## 2.7 Efectos de los aditivos en la lixiviación de sulfuros.

Uno de los problemas asociados a la lixiviación de sulfuros es la pasivación. Para esto, se plantea el estudio del efecto de dos aditivos que puedan controlar esta situación y mejorar la lixiviación de los sulfuros. Los aditivos utilizados fueron: tiourea y el sulfato férrico, los que se caracterizan por controlar la pasivación del mineral, la eficiencia de corriente, entre otras.

A continuación, se detallarán los aditivos utilizados y sus características.

### 2.7.1 Tiourea

Para prevenir la formación de la capa pasiva y promover la lixiviación oxidativa de los sulfuros se plantea la utilización de un compuesto orgánico como es la tiourea. Estudios realizados por Warren [23] indican que la fórmula química de la tiourea es  $CS(NH_2)_2$ . En soluciones de cobre con ácido sulfúrico, la tiourea forma lentamente un complejo con  $Cu^+$  el cual se descompone lentamente de acuerdo a:



Donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes cinéticas y estas son directamente proporcionales a la concentración de la tiourea.

Esta reacción y sus etapas sucesivas pueden formar como producto azufre en un estado de oxidación más elevado e incluso ión sulfato.

Las características principales de la tiourea en soluciones de ácido sulfúrico son:

- Pequeñas moléculas
- Inhibidor en la doble capa
- Altamente selectivo, pero con adsorción uniforme por  $S^{-2}$
- El potencial de reposo del electrodo de cobre es más positivo, probablemente debido a la sulfidización de la superficie
- La densidad de corriente limite se incrementa.

## 2.8.2 Sulfato Férrico

En la lixiviación de minerales de cobre, los reactivos normales suelen ser ácido sulfúrico para minerales oxidados y sulfato férrico acidificado en medio oxidante para minerales sulfurados. Córdoba [13].

Mediante el diagrama de Pourbaix de  $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (Figura 2) se observa, como la disolución de calcopirita en medios ácidos, toma lugar a través de transformaciones sólidas en diferentes sulfuros intermedios ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ), cada vez más enriquecidos en cobre.

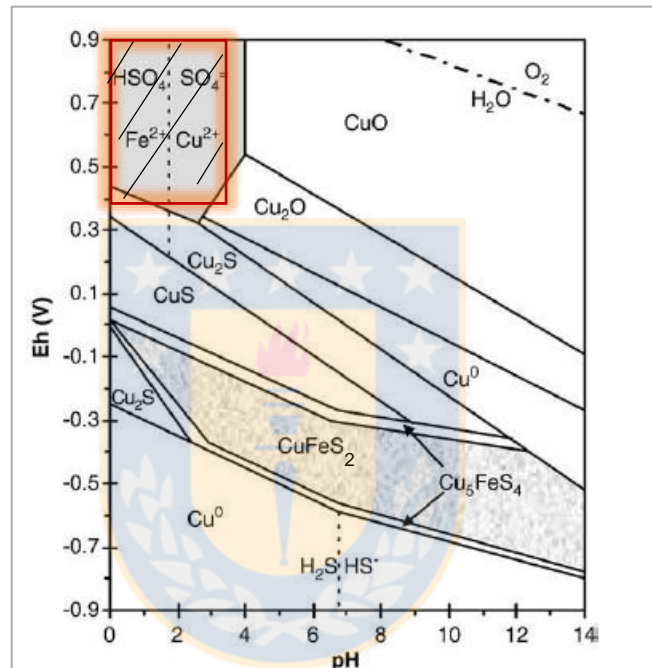
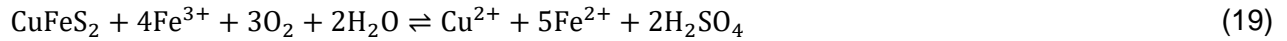


Figura 2: Diagrama Pourbaix  $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .<sup>2</sup> Extraído de [13].

De acuerdo al diagrama, la disolución de cobre de la calcopirita ocurre a pH inferior a 4 y a potencial redox oxidativo superior a +0.4 V, esto varía dependiendo de la condición de acidez de la solución. Estas condiciones son alcanzadas usando agentes oxidantes, el más común de estos es el ión férrico a la forma de sulfato.

<sup>2</sup> Potencial medido con respecto a ENH

Un estudio previo realizado por Córdoba [13], sugiere que la lixiviación de calcopirita en medio ácido y en presencia de ión férrico, ocurre mediante las siguientes reacciones:

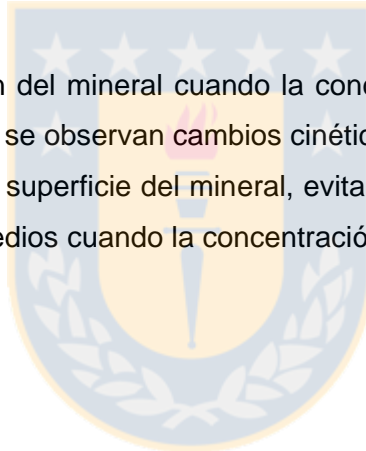


Córdoba reporta que un 75% de la calcopirita disuelta, fue en función a la reacción (18) y el resto mediante la reacción (19).

Al utilizar ión férrico, este actúa como oxidante, permitiendo que ocurra la reacción (18), sin embargo, el producto de esta reacción provoca la formación de una capa pasiva en la superficie del mineral. Aunque se desconoce la naturaleza de esta capa, debe de tener una baja porosidad o ser un mal conductor.

Del estudio antes mencionado se concluyó que, la presencia del ion férrico en soluciones afectó el proceso en dos formas:

1. Favoreciendo la lixiviación del mineral cuando la concentración del ión férrico es menor a 0,1M ya que, sobre ese límite, no se observan cambios cinéticos.
2. Causa la pasivación de la superficie del mineral, evitando que este se oxide, a través de la formación de compuestos intermedios cuando la concentración del ión férrico es alta.



### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A modo de analizar el comportamiento electroquímico de la oxidación de sulfuros de cobre en medio ácido, la cinética y los factores que regulan estas reacciones, se realizaron diversas experiencias con distintas especies portadoras de cobre, tales como: calcopirita, metal blanco, eje y scrap. Para esto se emplearon dos técnicas electroquímicas: voltametría de barrido lineal y cronopotenciometría.

A continuación, se detallarán las técnicas, el equipo, la metodología y la preparación de las muestras para conseguir los resultados esperados.

#### 3.1. Pruebas electroquímicas

El objetivo de estas técnicas es evaluar el comportamiento electroquímico de las especies sulfuradas.

Los elementos empleados en la realización de estas pruebas fueron los siguientes:

- Celda electrolítica de vidrio de doble camisa de 200ml
- Baño termostático marca LAUDA, modelo ALPHA A12
- Plancha calefactora con agitación marca DRAGON LAB, modelo MS-280-Pro
- Papel Abrasivo N° 80, 120, 240, 320, 400 y 600
- Pulidora Struers, modelo LaboPol-5
- Alúmina en suspensión como agente abrasivo
- Cables y conectores
- Software Voltamaster 4.0
- Potenciostato marca RADIOMETER COPENHAGEN, modelo PGZ 402
- Balanza digital marca SCALTEC, modelo SBA 31
- Electroodos:
  - Electrodo de trabajo: calcopirita, metal blanco, eje, scrap
  - Electrodo auxiliar: alambre de platino de alta pureza
  - Electrodo de referencia Ag/AgCl 3.5 M, +205 mV respecto del electrodo normal de hidrógeno, marca Hanna Instruments
- Reactivos:
  - Ácido sulfúrico 95-97%, grado pro análisis
  - Ácido nítrico 65%, grado pro análisis

- Cloruro de potasio, grado pro análisis
- Sulfato férrico, grado pro análisis
- Tiourea, proporcionada por refinería Chuquicamata
- Agua destilada
- Material de laboratorio

En la Figura 3 se muestra el montaje del equipo empleado en las pruebas electroquímicas correspondientes.

Este equipo consiste en una celda electrolítica de vidrio encamisada, la cual se conectó a un baño termostático con recirculación de agua a modo de mantener la temperatura del electrolito constante durante toda la experiencia.

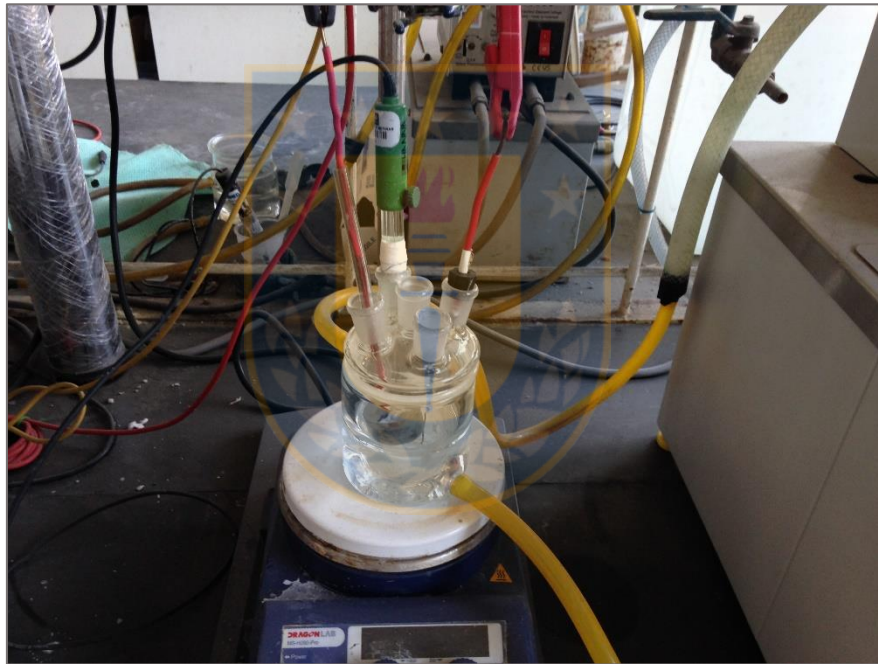


Figura 3: Montaje del equipo utilizado para las pruebas electroquímicas.

Se construyeron 4 electrodos de trabajo (Figura 4) a partir de especies que contenían cobre, los cuales eran: calcopirita, metal blanco, eje y scrap. Todos sulfuros a excepción del scrap, el cual es cobre metálico impuro, proveniente de un ánodo comercial.



Para preparar el electrodo se empleó resina (Epoxy Resin MA2+) con un catalizador (Catalyzeur MA2+) en razón 1:0,12 respectivamente, formando una mezcla en la cual se sumerge la unión de un cable de cobre con uno de las especies nombradas anteriormente con el fin de asegurar el contacto eléctrico. Esta unión se realizó por medio de la perforación del sulfuro en una de sus caras, para luego llenar el orificio con carbono grafito, permitiendo unir el cable de cobre con el orificio por medio de un pegamento de poxilina.

Al secarse la unión, esta se sometió a papel abrasivo para desgastar la superficie y liberar la superficie de interés.



Figura 4: Electrodo de trabajo.

Posteriormente se realizó un pulido de la superficie con paño y alúmina en suspensión hasta obtener un acabado especular.

Una vez preparados los electrodos, se procedió al montaje del sistema y la realización de las pruebas de la siguiente forma:

## Procedimiento Experimental

- Se preparó la solución o el electrolito en las composiciones que se detallarán más adelante.
- Se conectó la celda de doble camisa al baño termostático por medio de mangueras de silicona y se fijó la temperatura para cada prueba (20 – 40 °C).
- La celda se situó sobre la plancha magnética y luego se introdujo dentro de la celda un agitador magnético.
- Se vertió parte de la solución en la celda y luego se encendió el agitador magnético para producir una agitación suave de la solución.
- Se sumergieron los electrodos de referencia, auxiliar y trabajo, dentro de la solución, conectándolos por medio de contacto al potencióstato.
- Se verificó que la temperatura de la solución fuera la correcta para la prueba y además que los electrodos estuviesen separados entre sí.
- Se dio inicio a la prueba empleando el software ya mencionado.
- Finalizada la prueba, se procedió a desmontar y limpiar cada uno de los electrodos.
- En el caso del electrodo de trabajo, este debió ser analizado previo a su limpieza, la cual consistía en ser lijado y pulido nuevamente para las siguientes pruebas.

### 3.2 Voltimetría

Asocia un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en una solución de análisis, en donde el potencial es una función del tiempo que puede ser en forma lineal, rampa lineal, onda cuadrada, entre otros. Para asegurar la polarización de este electrodo, se debe reducir sus dimensiones en relación al volumen de la solución.

Existen diferentes tipos de voltametrías, en este caso se detallará la voltimetría de barrido lineal (VL).

#### 3.2.1 Voltimetría de barrido lineal <sup>[15]</sup>

La voltimetría de barrido lineal, consiste en variar linealmente el potencial en el tiempo en el intervalo de interés. El barrido comienza a un potencial  $E_i$ .

$$E = E_i + vt \quad (20)$$

donde:

$E_i$ : potencial inicial

$v$ : Velocidad de barrido del potencial

$t$ : tiempo



El barrido de potencial  $E = f(t)$  a ser impuesto, es definido por dos límites (valor inicial y final) y por la velocidad de barrido; esto último se observa en la Figura 5.

El tiempo de resolución fija la frecuencia de las medidas de corriente y el número de puntos de medición, si los límites de potencial de barrido han sido seleccionados anteriormente, es decir, si el potencial inicial es de 1000 y el final de 2000, la velocidad de barrido de 20 y el tiempo de resolución de 0.05, el número de puntos de medición será:  $(2000-1000) / 20 / 0.05 = 1000 \pm 1$ . Así fijando ciertos parámetros, se puede modificar y obtener otros requeridos para cada experiencia.

En la Figura 7 se ilustra un ejemplo de voltametría de barrido lineal

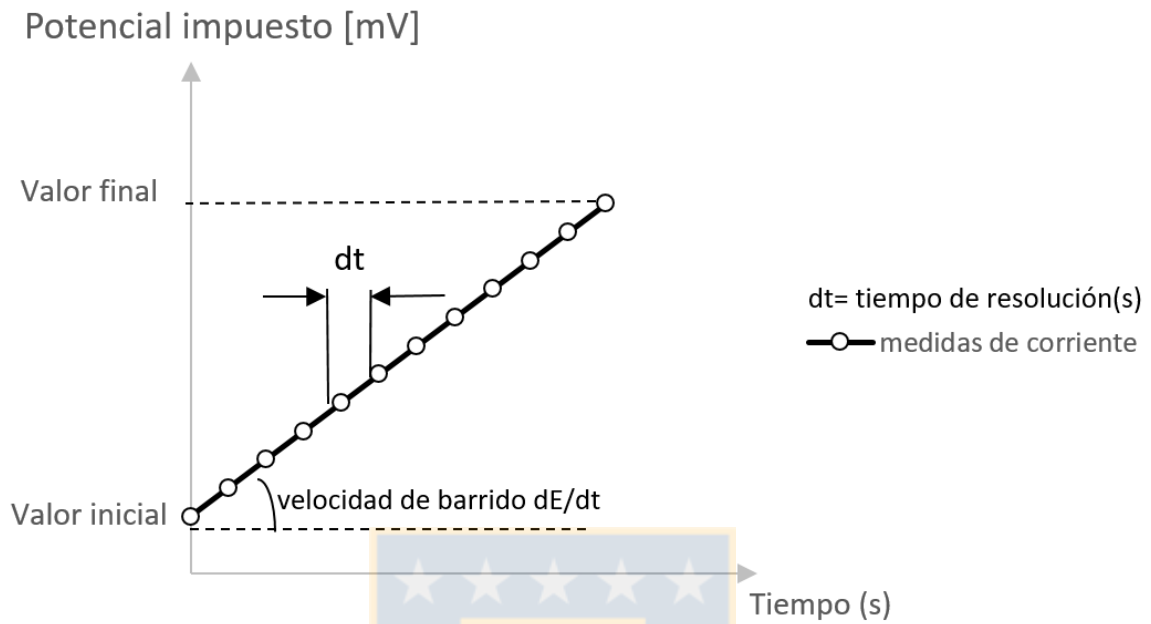


Figura 5: Voltametría de barrido lineal. Adaptado de [13].

Para las voltametrías realizadas, se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 1: Condiciones experimentales voltametría de barrido lineal.

Concentración Ácido Sulfúrico	200 gpl
Agitación	30 rpm
Velocidad de barrido	1 mV/s

Las condiciones para cada experiencia se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros empleados en las voltametrías de barrido lineal.

Identificación	Electrodo de trabajo	E1[mV/AgCl]	E2[mV/AgCl]	Temperatura [°C]
VCu01	Cobre	-400	1800	20
VCu02	Cobre	-600	1800	40
VSc01	Scrap	-400	1800	20
VCp01	Calcopirita	-400	1800	20
VCp02	Calcopirita	-600	1800	40
VCp03	Calcopirita	200	1800	40
VE01	Eje	-400	1800	20
VE02	Eje	-600	1800	40
VMb01	Metal blanco	-400	1800	20
VMb02	Metal blanco	-600	1800	40

### 3.3 Cronopotenciometría <sup>[16]</sup>

Esta es una técnica electroquímica en la cual se aplica una corriente constante, o un pulso de corriente y como respuesta se obtiene el cambio de potencial respecto al tiempo, obteniéndose una curva con tantos saltos bruscos de potencial como de especies se hayan electrolizado, tal como se observa en la Figura 6.

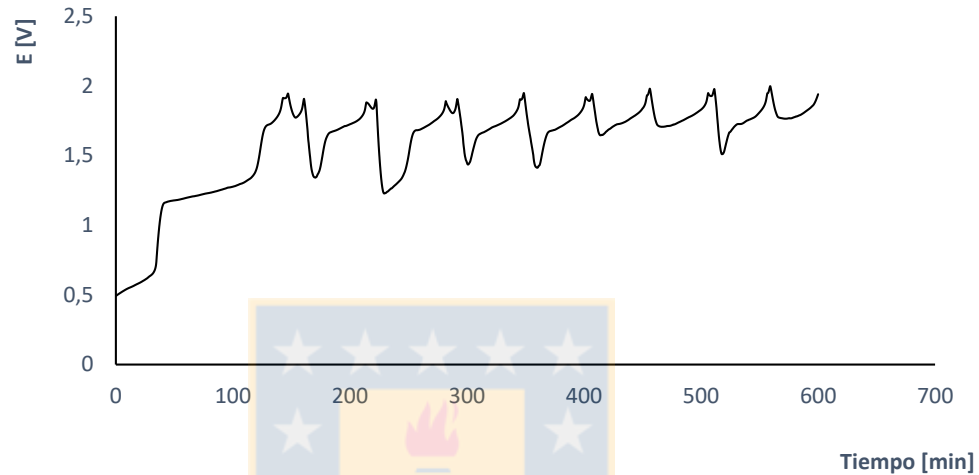


Figura 6: Esquema de Cronopotenciometría.

Para realizar estas pruebas se trabajó con las especies sulfuradas de eje y calcopirita, aplicando una corriente anódica de  $300 \text{ A/m}^2$ , con un tiempo de resolución de 10 segundos. Además, se realizaron pruebas agregando sulfato férrico y tiourea con el fin de estudiar los efectos que estos provocarían en la electrodisolución del ánodo.

Las condiciones experimentales se observan en la Tabla 3.

Tabla 3: Condiciones experimentales empleadas en las cronopotenciometrías

Concentración $\text{Fe}^{3+}$	0.04 M
Concentración tiourea	0.001 M
Temperatura	40°C
Agitación	30 rpm

La concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  escogida se basó en lo reportado por Rivera [18], dado que en el rango de 0,03 a 0,1M la lixiviación es más eficiente.

La concentración de tiourea se basó en lo reportado por Mouanga [11], dado que las experiencias realizadas en el estudio son del orden de  $10^{-3}\text{M}$ .

### 3.4 Análisis por microscopía

Para determinar el valor de la corriente a aplicar en cada caso, se determinó previo a las experiencias, el área superficial del electrodo mediante microscopía óptica.

Esto también se realizó para verificar el estado superficial del electrodo previo y posterior a cada experiencia. Para esto se utilizó un Microscopio marca OLYMPUS, modelo CK40M y el Software Axiovision 4.8.

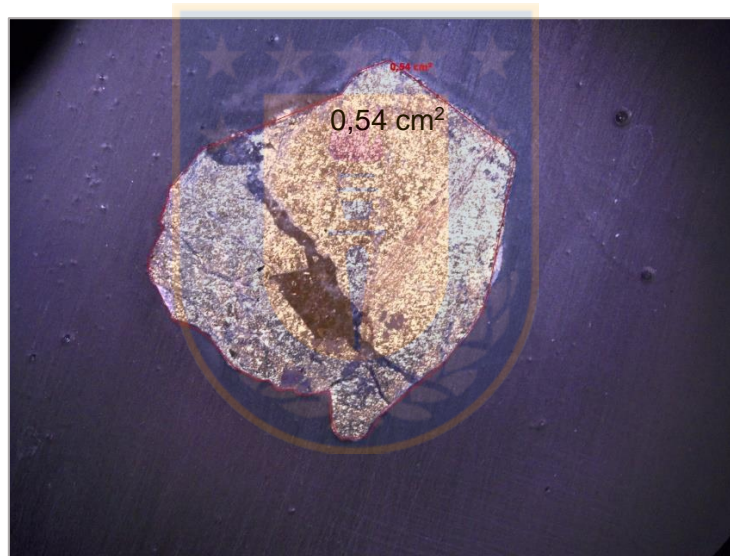


Figura 7: Área superficial electrodo calcopirita.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 4.1 Caracterización especies sulfuradas.

Para las muestras de metal blanco y eje, se realizó una caracterización previa por medio de un análisis químico y QEMSCAN, el cual permitió verificar la existencia de diferentes fases mediante imágenes composicionales o BEI (backscattered electron image) las que permiten distinguir diferencias composicionales de acuerdo al peso atómico promedio de las distintas fases presentes, además identificar los elementos que componen las diferentes fases encontradas mediante análisis con EDS (espectro de energía dispersa) además de una semicuantificación y asociarla de este a una composición fija; obteniendo los siguientes resultados:

#### a) Metal blanco y eje

El Metal blanco y el eje son una mezcla de sulfuros de cobre y hierro, producto de la oxidación del concentrado en el convertidor Teniente. Estos sulfuros son las fases enriquecida en cobre producida en el convertidor. La diferencia entre ambos es el porcentaje de cobre, siendo superior en el metal blanco debido a que este presenta un mayor grado de oxidación. [20]

Los resultados del análisis químico elemental de las muestras de MB y eje utilizadas en las pruebas electroquímicas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Análisis químico elemental, en porcentaje (%).

Muestra	%p/p		
	Cu (%)	Fe (%)	S (%)
Metal blanco	67,8	2,76	19,2
Eje	59,2	9,97	19,5



Para la caracterización de las fases presentes se definió mediante análisis Qemscan la lista secundaria cuyo detalle se muestra en la Tabla 5

Tabla 5: Fases presentes en el mineral

Fase	Observaciones
Cu-metal	Cobre metálico
Cu-S phase	Fases sulfuradas de cobre que puede contener hasta un 2% de Fe
Cu-S-(low Fe) phase	Fases sulfuradas de cobre con contenidos de hierro en el rango 2 a 5%
Fe spinel	Espineles de hierro
Silicate matrix phase	Fase rica en $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ('aluminosilicato') con contenidos menores de K, Ca, Na y Mg.
Silicate-phase (Fe)	Fase que predominantemente presenta afinidad química (EDS) con fayalita ( $Fe_2SiO_4$ )
Others	Fases minoritarias no agrupadas

Los resultados del porcentaje de fases presente en cada muestra, se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6: Análisis modal y elemental (% peso)

	ID	Metal blanco	Eje
Elemental Mass (%)	Cu (QEMSCAN)	76.17	72.56
	<i>Cu (Chemical)</i>	75.80	66.20
	Fe (QEMSCAN)	0.73	3.68
	<i>Fe (Chemical)</i>	1.76	4.97
	S (QEMSCAN)	22.82	23.04
	<i>S (Chemical)</i>	19.90	19.50
Phases Mass (%)	Cu-metal	1.28	0.92
	Cu-S phase	95.33	54.56
	Cu-S-(low Fe) phase	3.15	43.37
	Fe-spinel	0.05	0.45
	Silicate Matrix-phase	0.05	0.04
	Silicate-phase (Fe)	0.00	0.00
	Others	0.15	0.67

Para ambas muestras, el cobre se encuentra mayoritariamente a la forma de sulfuros, además, por el contrario del metal blanco, el eje se encuentra asociado al hierro.

## b) Calcopirita

Es el mineral más abundante entre todos los minerales de cobre, su fórmula química es  $\text{CuFeS}_2$ , en su composición teórica el cobre está principalmente en estado cuproso, en tanto que el hierro está en estado férrico; pero se pueden dar mezclas en que el hierro presente está en parte como férrico y parte ferroso. [19]

La calcopirita puede encontrarse, junto con otros sulfuros de cobre, entre los minerales primarios de origen magmático, siendo extraída como pirita cuprífera y pirrotita. También puede hallarse en vetas metalíferas, en rocas ígneas, en sedimentos y en las zonas de enriquecimiento secundario de algunos yacimientos. El mineral de calcopirita es de color dorado, posee una densidad de 4,1 a 4,3  $\text{g/cm}^3$  y una dureza de 3,5 a 4,0 en la escala de Mohr. Se trata de un semiconductor tipo n cuya resistividad a temperatura ambiente varía entre  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $9 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$ . Su punto de fusión es aproximadamente  $880^\circ\text{C}$ . [24].



## 4.2 Voltimetría de barrido Lineal

Para realizar estas pruebas se trabajó con electrodos formados a partir de cobre, scrap, metal blanco, eje y calcopirita.

### 4.2.1 Cobre

Para analizar el comportamiento del cobre, se realizó una serie de pruebas con la técnica de voltimetría de barrido lineal en las condiciones mencionadas en la Tabla 2

Para realizar los cálculos propuestos se trabajó en base a la siguiente reacción.



En la Figura 8 se observa la gráfica correspondiente a la VL de cobre a 20°C.

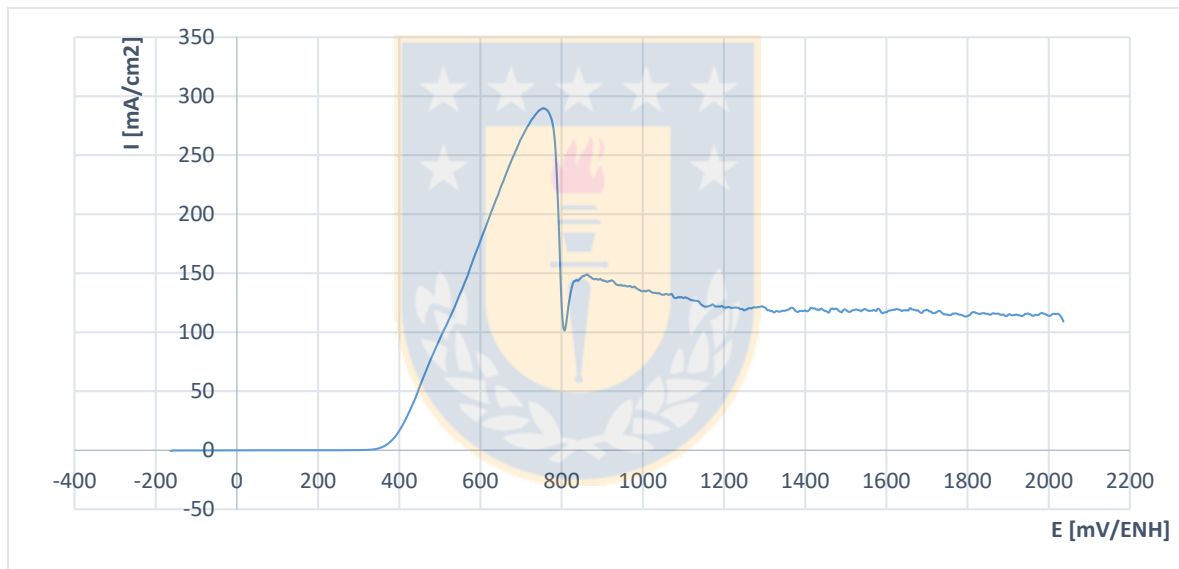


Figura 8: Voltimetría de barrido lineal, VCu01, 20°C.

De la Figura 8, se puede apreciar que a bajos potenciales no se observan cambios en la curva, ya que no existen especies factibles de ser reducidas, puesto que la solución estaba libre de iones y el potencial de equilibrio en este caso fue de 170 mV, posteriormente, a los 340 mV, se observó un cambio que podría asociarse a la oxidación del cobre a ion cúprico, luego, cerca de los 800 mV, se pasivó el electrodo, probablemente debido a la formación de sulfato de cobre en la superficie del metal, alcanzando una corriente de 127 mA/cm<sup>2</sup>. Además, el peak más alto de corriente alcanzado en esta prueba fue de 290 mA/cm<sup>2</sup>.

Se realizó la misma experiencia, pero incrementando la temperatura del electrolito desde los 20°C a 40°C. Estos resultados se muestran en la Figura 9, correspondiente a la VL de cobre a 40°C.

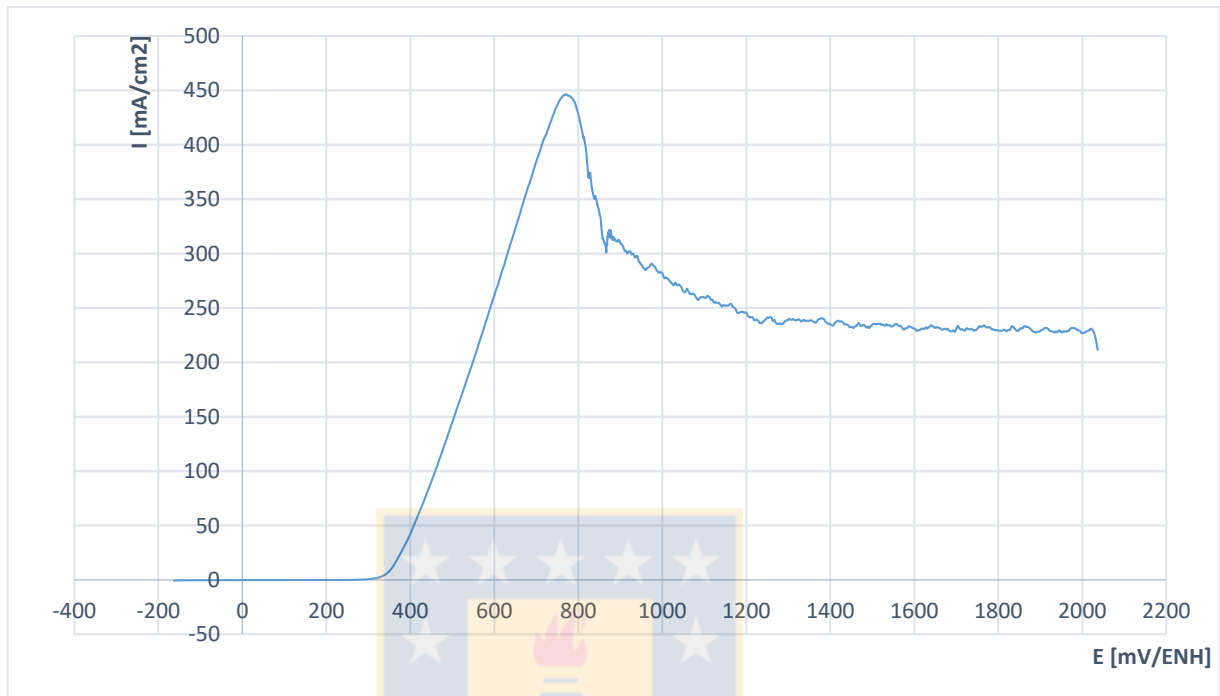


Figura 9: Voltametría de barrido lineal, VCu02, 40°C.

De la Figura 9, se puede observar que inicialmente no existen cambios notables en la curva, ya que no habían especies que reducir, puesto que la solución estaba libre de iones y el potencial de equilibrio alcanzado en este caso fue 237,5 mV, posteriormente, a los 340 mV, se observó un cambio que podría asociarse a la oxidación del cobre a ión cúprico, luego cerca de los 800 mV se pasivo el electrodo, probablemente debido a la formación de sulfato de cobre en la superficie del metal, alcanzando una corriente de 235 mA/cm<sup>2</sup>. Además, el peak más alto de corriente alcanzado en esta prueba fue de 440 mA/cm<sup>2</sup>.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación de cobre, se compararon las dos curvas obtenidas a 20°C y a 40°C, cuyos resultados se observan en la Figura 10.

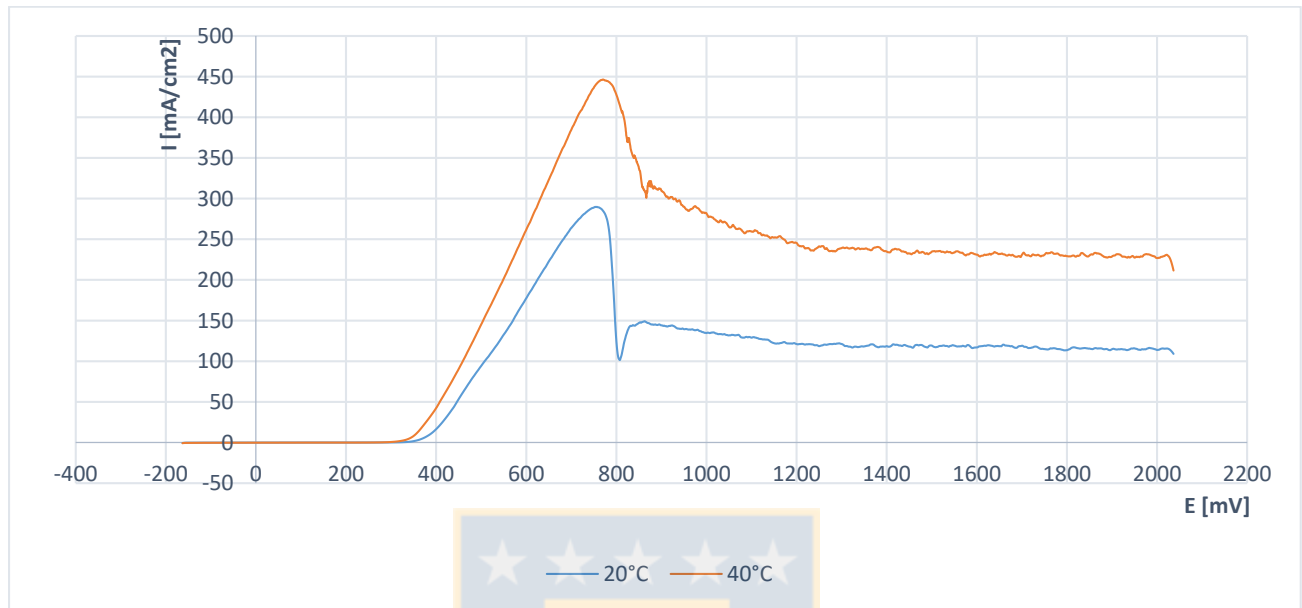


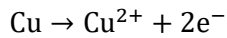
Figura 10: Voltametría de barrido lineal, VCu01 (20°C) y VCu02 (40°C).

De la Figura 10, se puede visualizar un comportamiento similar en ambas pruebas, la diferencia estuvo en los peak de corriente alcanzados, dado que la prueba a 40°C alcanzó uno de 450 mA/cm<sup>2</sup>; en cambio, la prueba a 20°C llegó a los 280 mA/cm<sup>2</sup>. Además, la corriente alcanzada luego de la probable pasivación por la formación de sulfato de cobre, fue mayor en la prueba a 40°C (250 vs 130 mA/cm<sup>2</sup>), lo que se podría atribuir al aumento de temperatura y por tanto una mayor oxidación de la especie.

#### 4.2.2 Scrap

Para analizar el comportamiento del scrap, se realizó una serie de pruebas con la técnica de voltametría de barrido lineal con las condiciones mencionadas en la Tabla 2.

Para realizar los cálculos propuestos se trabajó en base a la siguiente reacción.



$$E^{\circ} = 0,34 \text{ V/ENH} \quad (22)$$

En la Figura 11 se observa la gráfica correspondiente a la VL de scrap a 20°C.

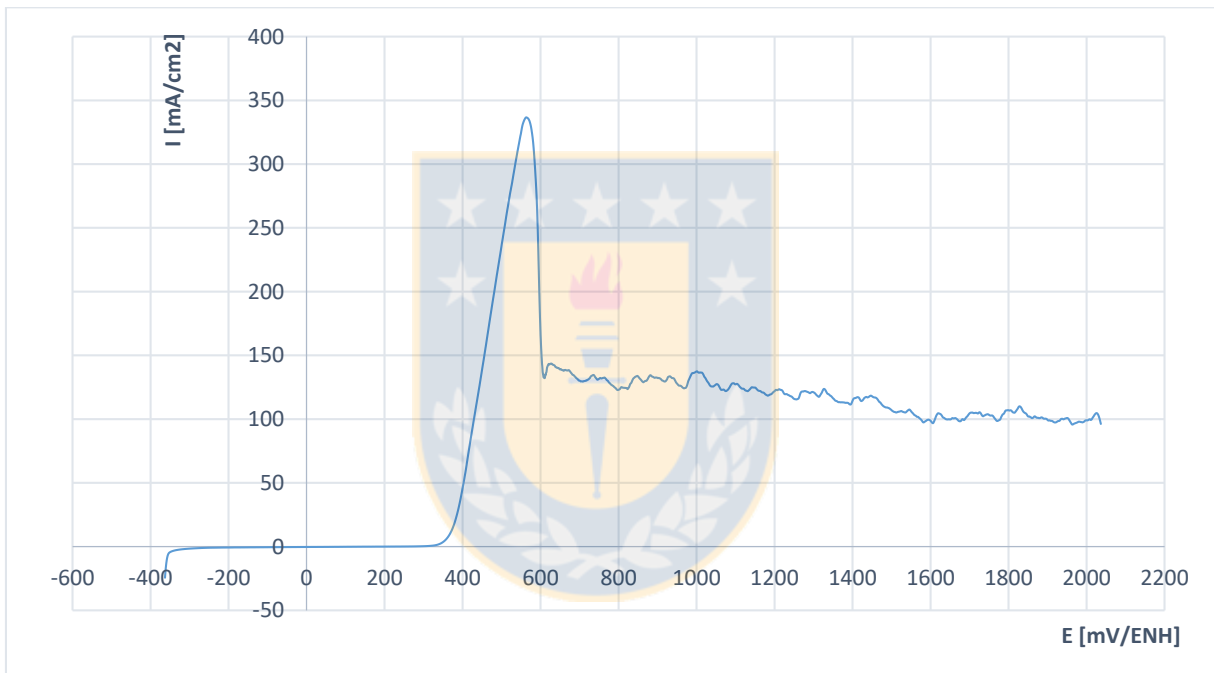


Figura 11: Voltametría de barrido lineal, VSc01, 20°C

De la Figura 11, se puede observar que el scrap tuvo un comportamiento similar al del cobre, ya que el scrap corresponde a restos de ánodos de cobre comerciales. Por lo tanto, su potencial de oxidación corresponde al del cobre y se pasivo a los 600 mV, posiblemente debido a la formación de sulfato de cobre, alcanzando una corriente de 130 mA/cm<sup>2</sup>. Además, el potencial de equilibrio alcanzado en este caso fue 175,5 mV.

Al comparar la corriente obtenida en las pruebas de cobre con las de scrap, podemos observar que en el caso del cobre esta se obtiene aproximadamente a los 750mV, en cambio, para el scrap esta se alcanza a los 600 mV, esto se podría asociar a la menor concentración de cobre que posee el scrap, en comparación con el cobre metálico.

### 4.2.3 Metal Blanco

Para analizar el comportamiento del metal blanco, cuya caracterización química y mineralógica se muestra en Tabla 4, se realizó una serie de pruebas con la técnica voltametría de barrido lineal, en las condiciones mencionadas en Tabla 2.

Para realizar los cálculos propuestos, se trabajó en base a las siguientes reacciones propuestas por Lloyd [8]:



Los potenciales estándar fueron calculados a partir de la base de datos contenidos en el software HSC Chemistry 6.

En la Figura 12 se observa la gráfica, correspondiente a la VL para el metal blanco a 20°C.

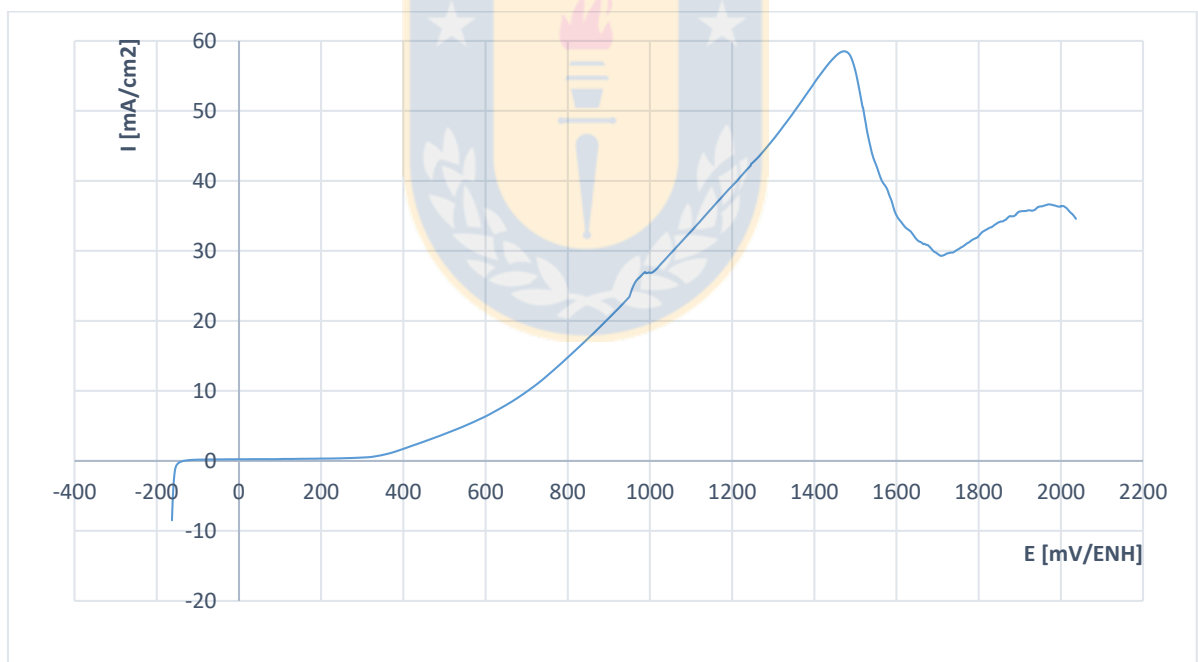


Figura 12: Voltametría de barrido lineal, VMb01, 20°C.

En la Figura 12, se observa lo siguiente: una zona de reducción hasta los -200 mV, la que podría estar asociada a la reducción de hidrógeno, posteriormente se alcanza el potencial de equilibrio a -135 mV, luego alrededor de los 300 mV se observó un aumento en la cinética, lo que podría atribuirse a la oxidación de cobre metálico presente en el metal blanco, posteriormente se



observa un cambio en la pendiente de la curva, posiblemente debido a la oxidación del metal blanco de acuerdo a la reacción (23) formando covelina e ión cúprico, luego cercano a los 950 mV se observa un peak el cual puede estar asociado a la oxidación de la covelina según la reacción (24), produciendo ión cúprico y azufre elemental, finalmente a los 1200 mV podría oxidarse el agua hasta los 1500 mV. Con respecto a la pasivación, se distingue una zona activa desde los 250 hasta 1480 mV, para luego pasar a la zona pasiva lo que se podría atribuir a la formación de azufre elemental en la superficie del mineral.

Se realizó la misma experiencia, pero incrementando la temperatura del electrolito desde los 20°C a 40°C. En la Figura 13 se observa la gráfica, correspondiente a la VL para el metal blanco a 40°C.

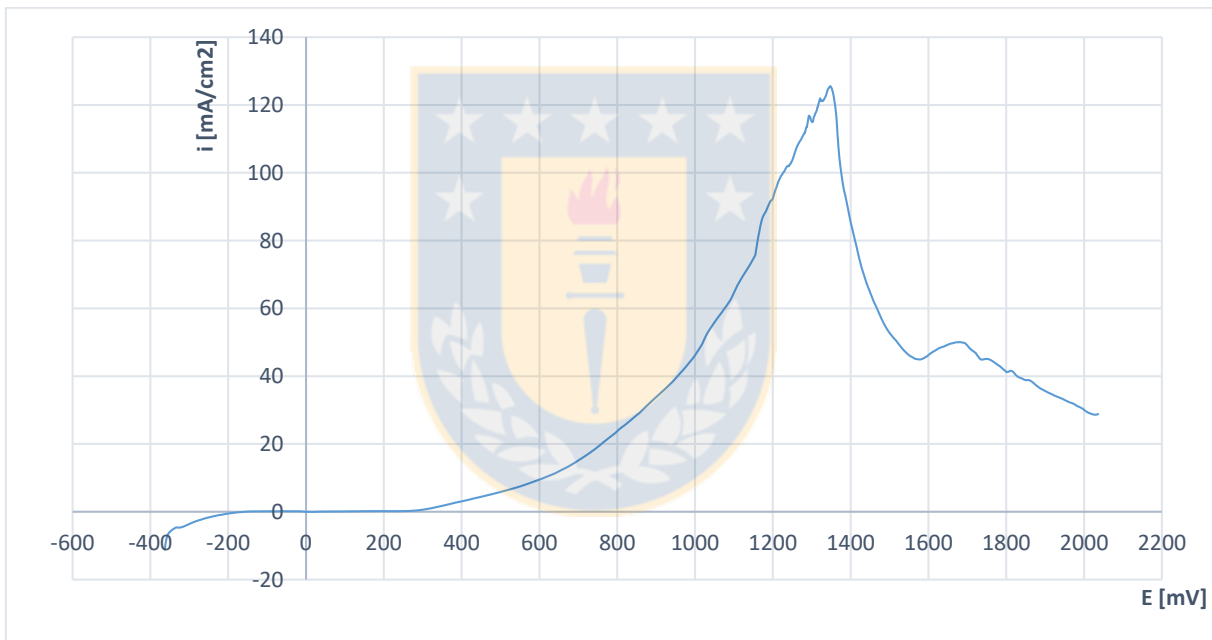


Figura 13: Voltametría de barrido lineal, VMb02, 40°C.

En la Figura 13, se observa lo siguiente: una zona de reducción hasta los -200 mV, la que podría estar asociada a la reducción de hidrógeno, posteriormente se alcanza el potencial de equilibrio a -155,5 mV, luego alrededor de los 300 mV se observó un aumento en la cinética, lo que podría atribuirse a la oxidación de cobre metálico presente en el metal blanco, posteriormente se observa un cambio en la pendiente de la curva, posiblemente debido a la oxidación del metal blanco de acuerdo a la reacción (23) formando covelina e ión cúprico, luego cercano a los 950 mV se observa un peak el cual puede estar asociado a la oxidación de la covelina según la reacción (24),

produciendo ión cúprico y azufre elemental, luego a los 1200 mV podría oxidarse el agua hasta los 1350mV.

Con respecto a la pasivación, se distingue una zona activa que empieza alrededor de los 250 hasta 1350 mV, para luego pasar a la zona pasiva lo que se podría atribuir a la formación de azufre elemental en la superficie del mineral.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación del metal blanco, se comparó las dos curvas previamente estudiadas, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 14.

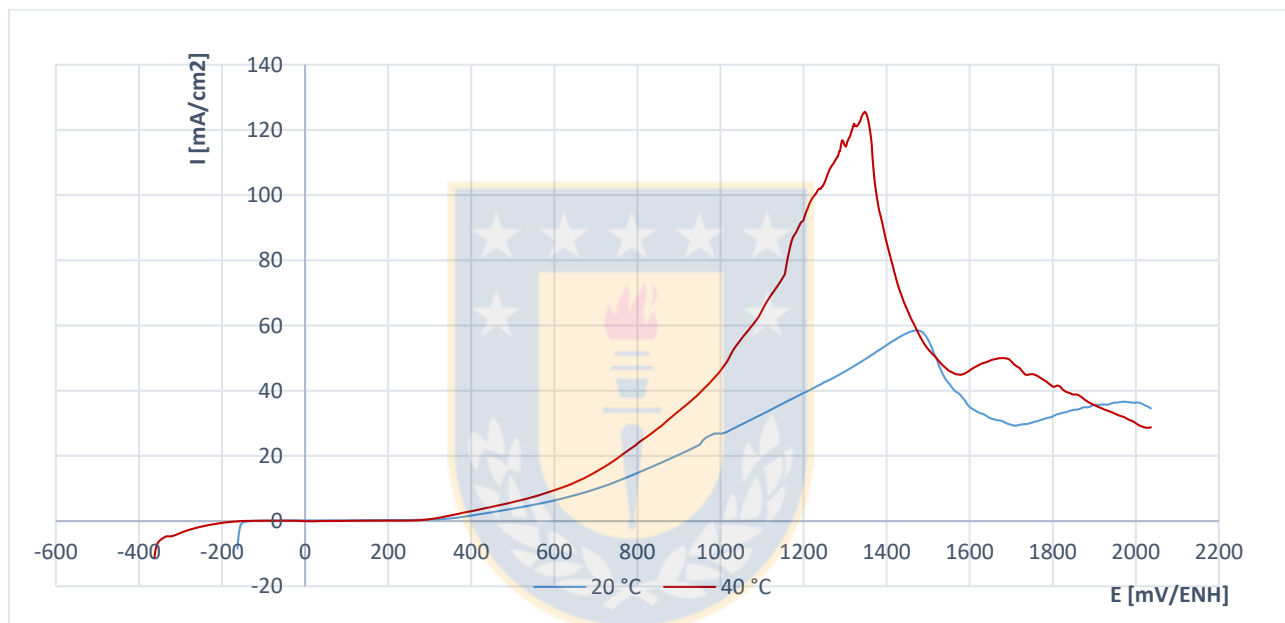


Figura 14: Voltametría de barrido lineal, VMb01 (20°C), VMb02 (40°C)

De la Figura 14 se observó que, al aumentar la temperatura, también aumenta la cinética de la reacción por lo que el peak alcanzado a 20°C (55 mA/cm<sup>2</sup>) sucedió a los 1480 mV, en cambio el peak alcanzado a 40°C (122 mA/cm<sup>2</sup>) fue a los 1360 mV y, además, la pasivación del mineral a los 40°C sucedió antes que la prueba a 20°C, por lo que se logra oxidar una mayor cantidad de metal blanco a 40°C antes de pasivarse.

#### 4.2.4 Eje

Para analizar el comportamiento del eje, cuya caracterización química y mineralógica se muestra en Tabla 4, se realizó una serie de pruebas con la técnica de voltametría de barrido lineal en las condiciones mencionadas en Tabla 2.

Para realizar los cálculos propuestos se trabajó en base a las siguientes reacciones propuestas por Lloyd [8].



Los potenciales estándar fueron calculados a partir de la base de datos contenidos en el software HSC Chemistry 6.

En la Figura 15 se observa la gráfica correspondiente a la VL para el eje a 20°C, la cual incluye un detalle de la zona donde se da inicio a la oxidación.

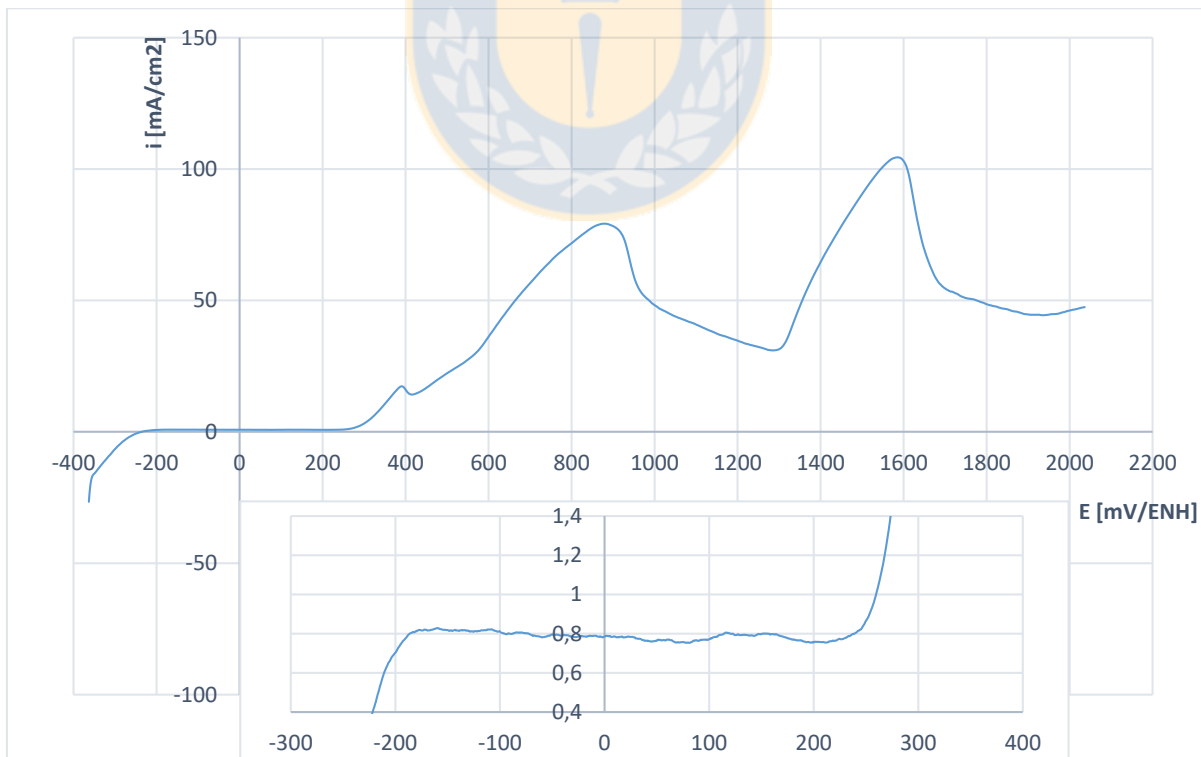


Figura 15: Voltametría de barrido lineal, VE01, 20°C.

En la Figura 15, se observa lo siguiente, una zona de reducción que se podría asociar a la reducción del hidrógeno, posteriormente se alcanza el potencial de equilibrio a -236 mV, luego sobre los 240 mV se inicia la oxidación del eje de acuerdo a la reacción (25), la que podría estar asociada al primer peak de corriente ( $15 \text{ mA/cm}^2$ ), produciendo covelina, ión ferroso, ión cúprico y azufre elemental; posteriormente cercano a los 600 mV comienza la oxidación de la covelina, asociada al segundo peak de corriente ( $78 \text{ mA/cm}^2$ ), según la reacción (26) obteniendo ión cúprico y azufre elemental, finalmente a los 1300 mV se puede distinguir una oxidación que podría estar asociada a la oxidación del agua y al tercer peak de corriente ( $100 \text{ mA/cm}^2$ ).

Con respecto a la pasivación del eje, podemos observar lo siguiente: una zona sin reaccionar hasta los 270 mV, momento en el que empieza la zona activa hasta los 900 mV con una corriente de  $78 \text{ mA/cm}^2$ , después de los 900 mV hay una zona pasiva hasta los 1300 mV, potencial en el que comienza una zona activa hasta los 1600 mV con corriente de  $102 \text{ mA/cm}^2$ , para luego pasivarse, dado la posible formación del azufre elemental en la superficie del eje.



Se realizó la misma experiencia, pero incrementando la temperatura del electrolito desde los 20°C a 40°C. Estos resultados se observan en la Figura 16, correspondiente a la VL del eje a 40°C.

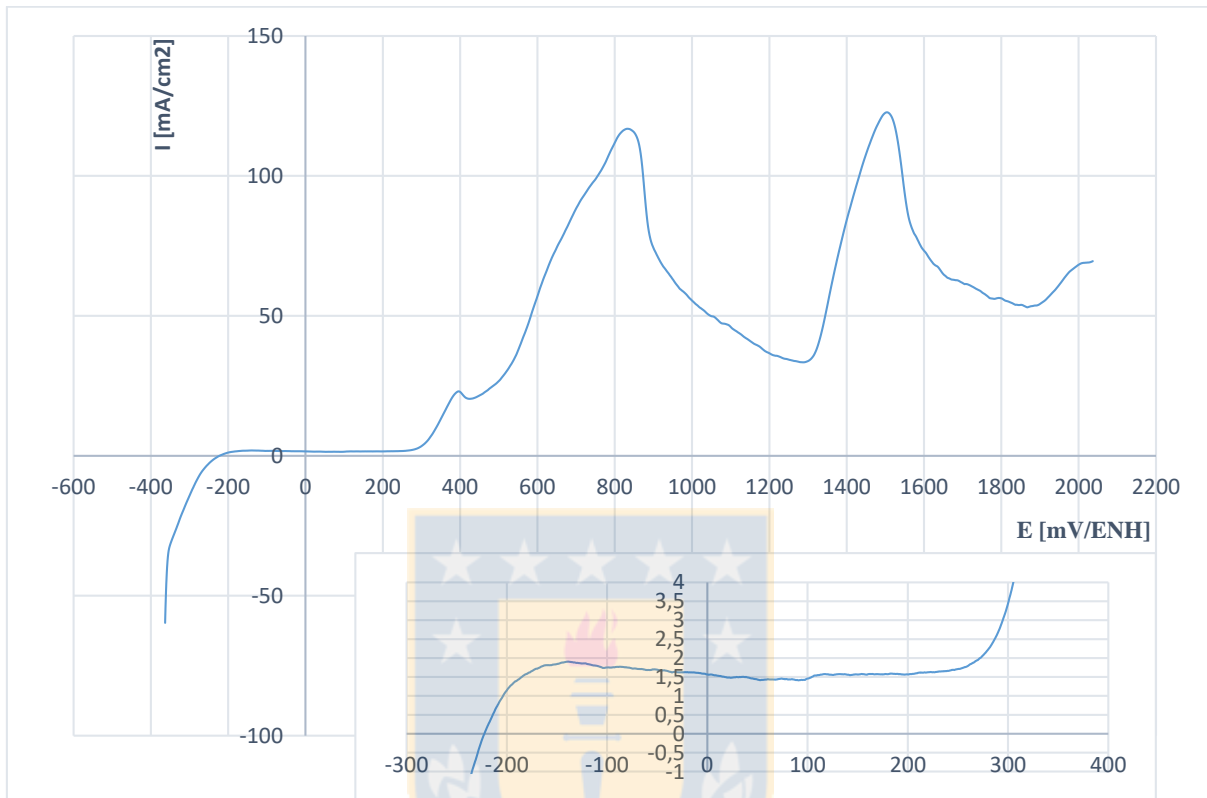


Figura 16: Voltametría de barrido lineal, VE02, 40°C.

En la Figura 16, se observa lo siguiente, una zona de reducción que se podría asociar a la reducción del hidrógeno, posteriormente se alcanza el potencial de equilibrio a -222,5 mV, luego sobre los 260 mV se inicia la oxidación el eje de acuerdo a la reacción (25), la que podría estar asociada al primer peak de corriente (21,5 mA/cm<sup>2</sup>), produciendo covelina, ión ferroso, ión cúprico y azufre elemental; posteriormente cercano a los 600 mV comienza la oxidación de la covelina, asociada al segundo peak de corriente (114 mA/cm<sup>2</sup>), según la reacción (26) obteniendo ión cúprico y azufre elemental, finalmente a los 1300 mV se puede distinguir una oxidación que podría estar asociada a la oxidación del agua y al tercer peak de corriente (100 mA/cm<sup>2</sup>).

Con respecto a la pasivación del eje, podemos observar que, a los 270 hasta los 850 mV se distingue la zona activa con una corriente de 110 mA/cm<sup>2</sup>, luego hay una zona pasiva hasta los 1300 mV, potencial en el que comienza la zona activa hasta los 1600 mV con una corriente de 121 mA/cm<sup>2</sup>, para posteriormente pasivarse, dado la posible formación del azufre elemental en la superficie del eje.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación del eje, se comparó las dos curvas previamente mencionadas, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 17.

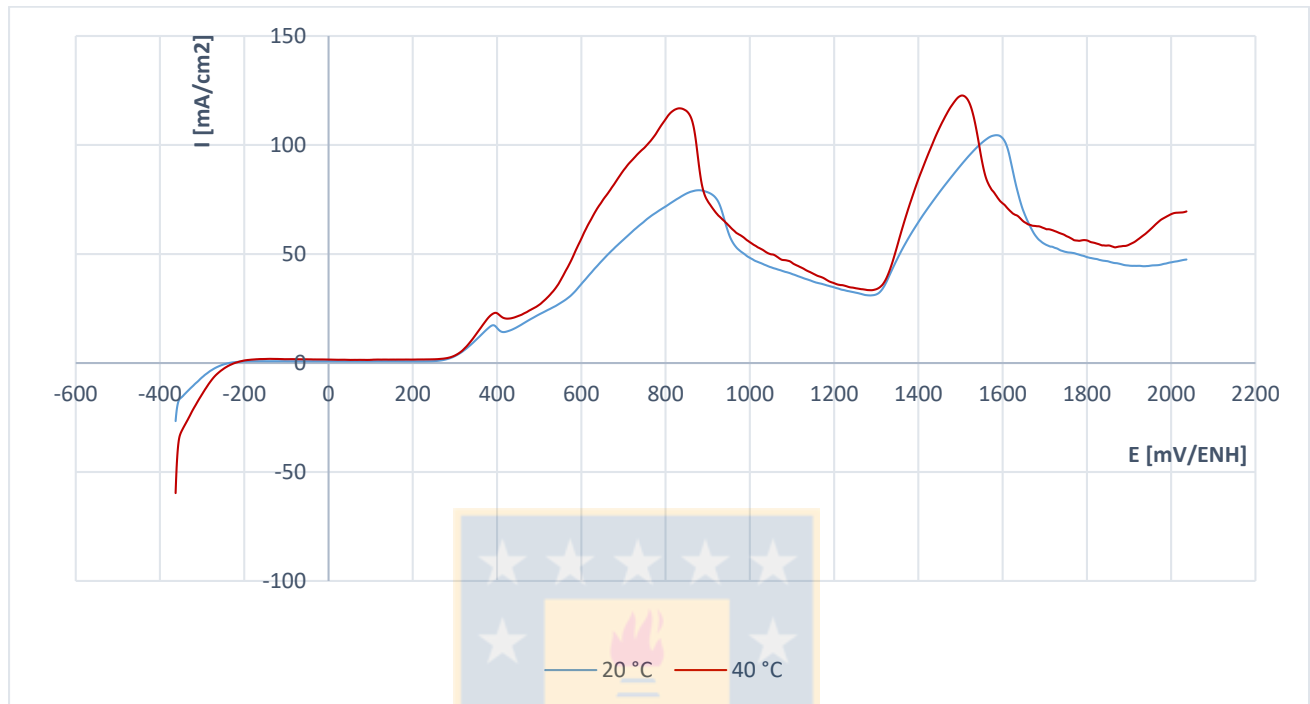


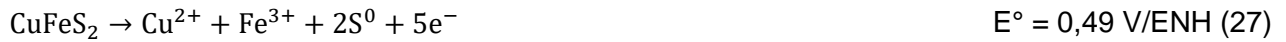
Figura 17: Voltametría de barrido lineal, VE01 (20°C), VE02 (40°C).

De la Figura 17, se puede suponer lo siguiente, el aumento de temperatura en las pruebas provocó a la vez un aumento en la cinética de las reacciones, en ambos casos, el primer peak de corriente se alcanzó al mismo nivel de potencial (370 mV) sólo que al aumentar la temperatura la intensidad del peak se incrementó desde 19 mA/cm<sup>2</sup> a 21 mA/cm<sup>2</sup>; posteriormente, la prueba a 40°C alcanzó su segundo peak de corriente (115 mA/cm<sup>2</sup>) a los 800 mV; en cambio, la prueba a 20°C alcanzó su segundo peak de corriente (76 mA/cm<sup>2</sup>) a los 900 mV; con respecto al tercer peak observado, la prueba a 20°C alcanzó una corriente de 120 mA/cm<sup>2</sup> a 1500 mV y; en cambio, la prueba a 40°C alcanzó una corriente de 103 mA/cm<sup>2</sup> a 1600 mV. Por lo tanto, a los 40°C se logró oxidar una mayor cantidad de eje.

#### 4.2.5 Calcopirita

Para analizar el comportamiento de la calcopirita, se realizó una serie de pruebas con la técnica de voltametría de barrido lineal en las condiciones mencionadas en Tabla 2.

Para realizar los cálculos propuestos, se consideraron las siguientes reacciones propuestas por Lloyd [8].



Los potenciales estándar fueron calculados a partir de la base de datos contenidos en el software HSC Chemistry 6.

En la Figura 18 se observa la gráfica correspondiente a la VL para la calcopirita a 20°C, la que incluye un detalle con la prueba completa.

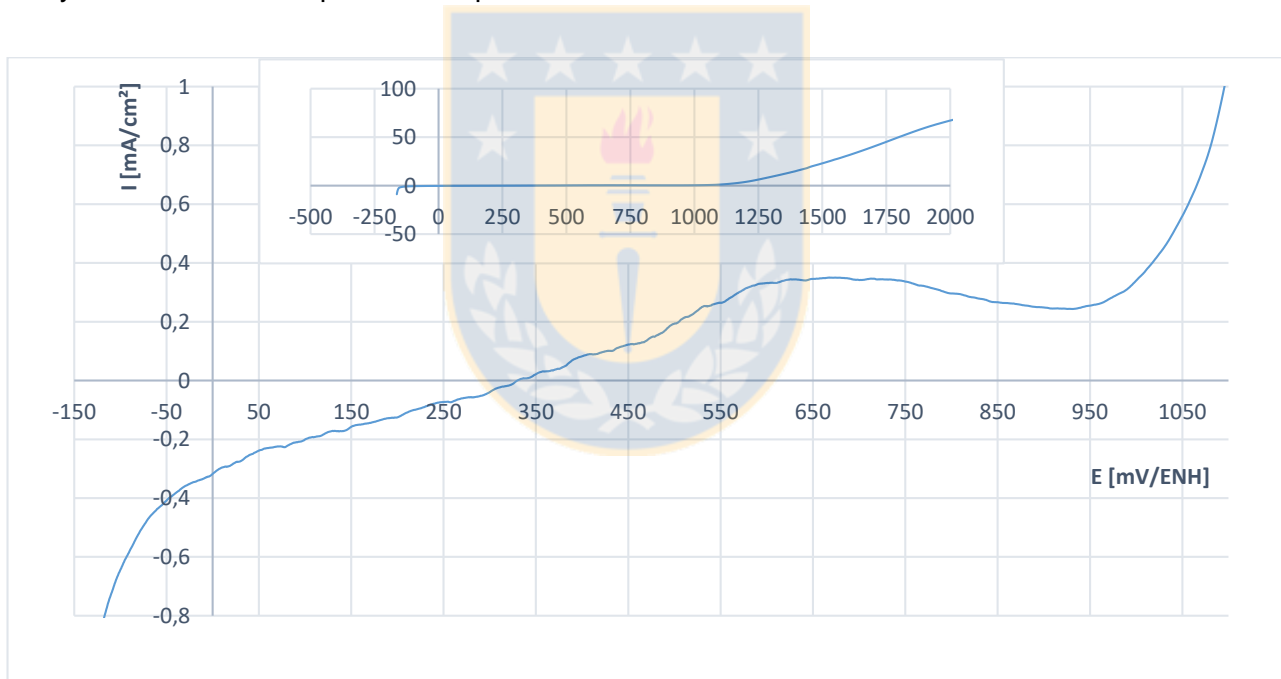


Figura 18: Voltametría barrido lineal, VCp01, 20°C.

De la Figura 18, se podría suponer lo siguiente, se observó una reducción desde los -100 a 330 mV, punto en el cual se encuentra el potencial de equilibrio, esta reducción podría atribuirse a la reducción del hidrógeno; luego, a los 300 mV se oxida la calcopirita de acuerdo a la reacción (27) para producir ión cúprico, ión férrico y azufre elemental; luego alrededor de los 1200 mV ocurriría una oxidación que podría asociarse a la oxidación del agua, como se puede visualizar en el apartado de la figura.

Con respecto a la pasivación del mineral, se pueden distinguir dos zonas, la primera es la zona activa, que comprende desde los 350 a los 600 mV, luego está la zona pasiva de los 600 a 950 mV, que probablemente ocurre por la formación de azufre elemental.

Se realizó la misma experiencia, pero incrementando la temperatura del electrolito desde los 20°C a 40°C. Estos resultados se observan en la Figura 19, correspondiente a la VL de calcopirita a 40°C.

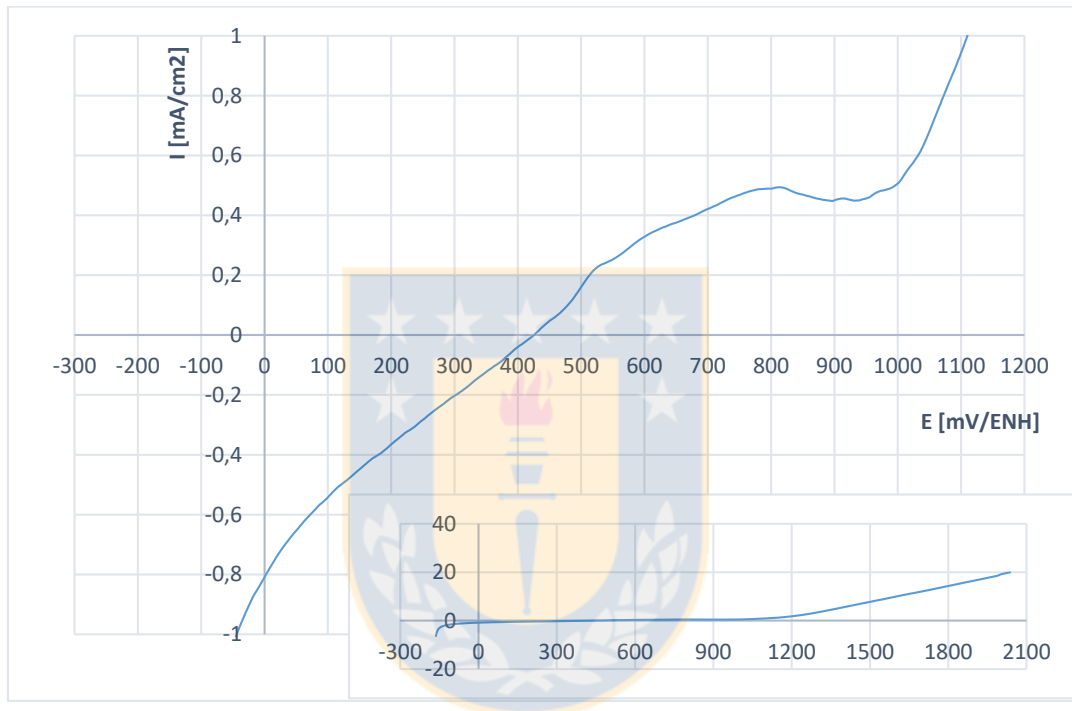


Figura 19: Voltametría de barrido lineal, VCp02, 40°C.

De la Figura 19, se podría suponer lo siguiente, se observó una reducción desde los -100 a 425 mV, punto en el cual se encuentra el potencial de equilibrio, esta reducción podría atribuirse a la reducción del hidrógeno, luego a los 420 mV se oxida la calcopirita de acuerdo a la reacción (27) para producir ión cúprico, ión férrico y azufre elemental; luego alrededor de los 1200 mV ocurriría una oxidación que podría asociarse a la oxidación del agua, como se puede visualizar en el apartado de la figura.

Con respecto a la pasivación del mineral, se pueden distinguir dos zonas: la primera es la zona activa, que comprende desde los 420 a los 800 mV; luego, está la zona pasiva de los 800 a 1000 mV, que probablemente ocurre por la formación de azufre elemental.



La siguiente prueba se realizó con una muestra distinta de calcopirita, probando una conexión directa para verificar la conductividad, además se trabajó sólo en la zona de oxidación a 40°C. El área del electrodo se estimó considerando el área superficial de un paralelepípedo, pues el electrodo consistió de un trozo macizo de mineral conectado directamente.

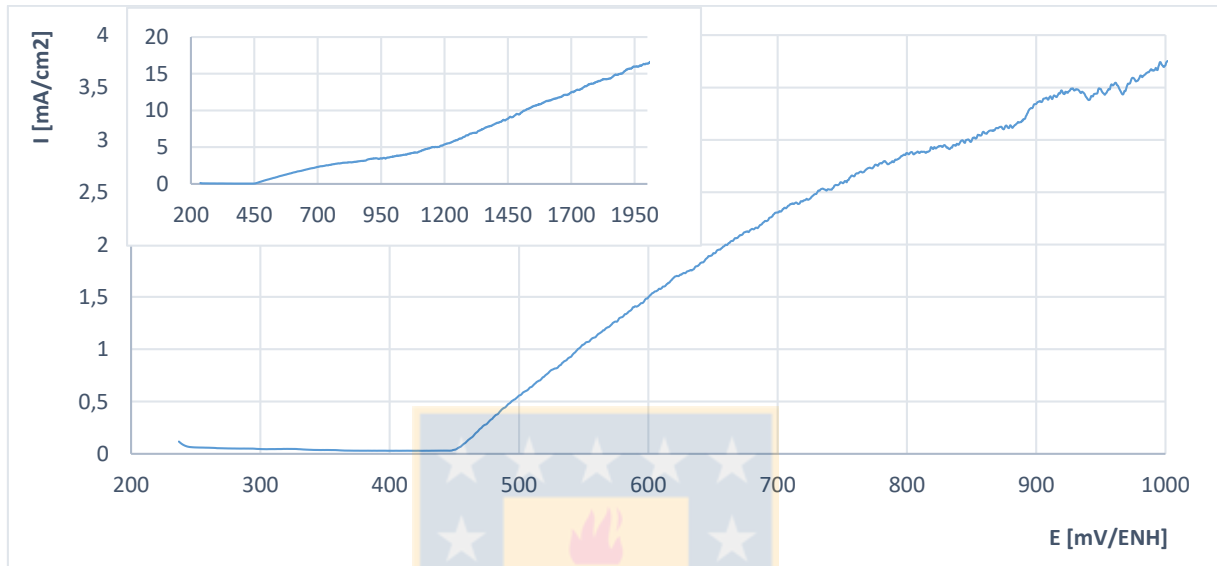


Figura 20: Voltametría de barrido lineal, VCp03, 40°C.

Como se puede observar en la Figura 20, se puede suponer lo siguiente, cerca de los 450 mV se inicia la oxidación de la calcopirita la que se podría atribuir a la reacción (27) produciendo ión cúprico, ión ferrico y azufre elemental.

Se observó una zona sin reaccionar hasta los 450 mV; luego, comienza la zona activa en la que se oxida el mineral hasta el final de la prueba sin mostrar notorias señales de pasivación.

Para estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación de la calcopirita, se compararon las tres curvas, cuyos resultados se muestran en la Figura 21.

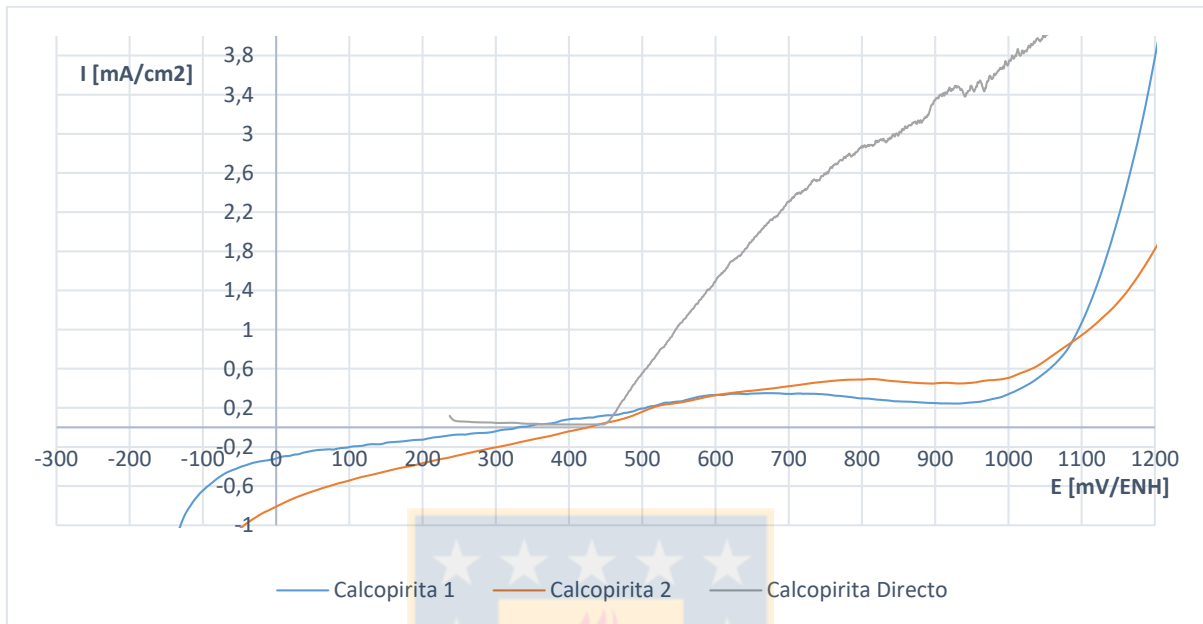


Figura 21: Voltametría de barrido lineal, VCp01 (20°C), VCp02 (40°C), VCp03 (40°C).

De la Figura 21, se observa que en la zona de oxidación la prueba a 40°C alcanzó un peak de corriente mayor.

En cuanto a la pasivación, la prueba a 20°C tiene una zona activa más limitada que la prueba de 40°C, como se puede observar desde los 340 mV a los 600 mV; en cambio, la prueba a 40°C tiene una zona activa desde los 410 hasta los 800 mV; además la zona pasiva de la prueba a 20°C es mayor, desde los 600 a los 950 mV; en cambio la de 40°C, es de 800 a 1000 mV. La diferencia entre las zonas activas de las pruebas a 20 y 40°C se podría asociar a que la temperatura provoca un mayor movimiento iónico, retardando la formación de la capa superficial de azufre.

Comparando ambas curvas con la de calcopirita directo, se podría observar que esta al evaluarse solo en la zona de oxidación, muestra que se oxidó más rápido que las otras.

Con el propósito de tener una referencia de las corrientes obtenidas, se compararon las pruebas de cobre, metal blanco, eje y calcopirita a 20 y 40°C.

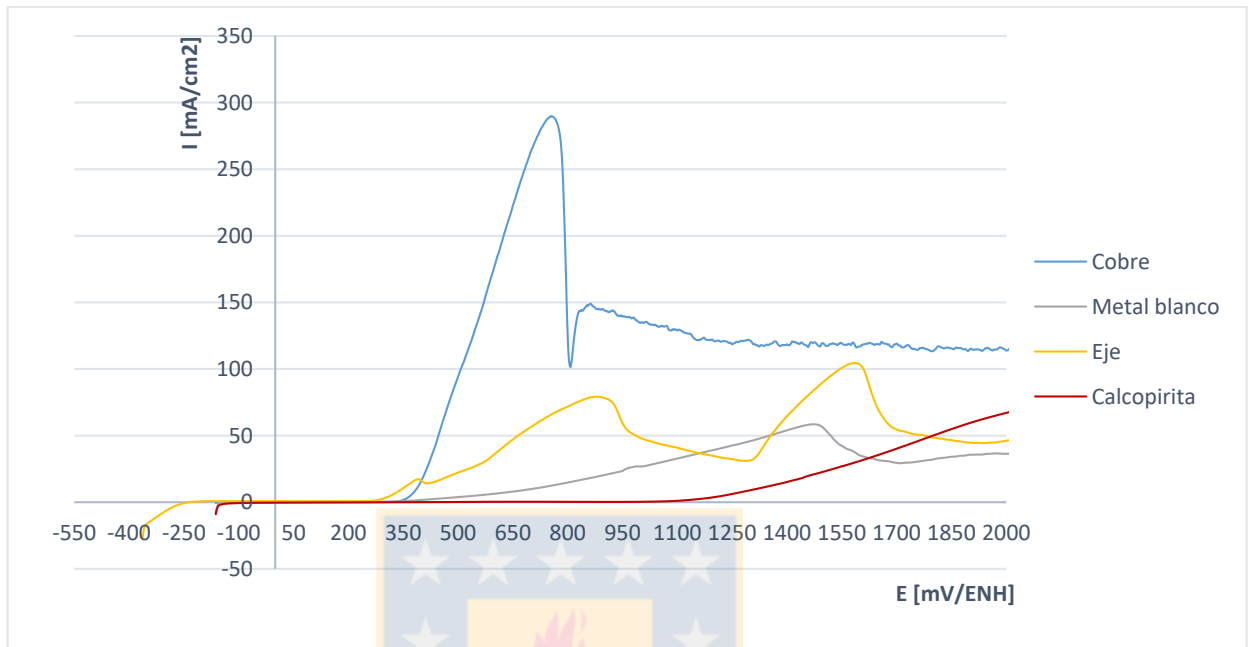


Figura 22: Pruebas V.L a 20°C

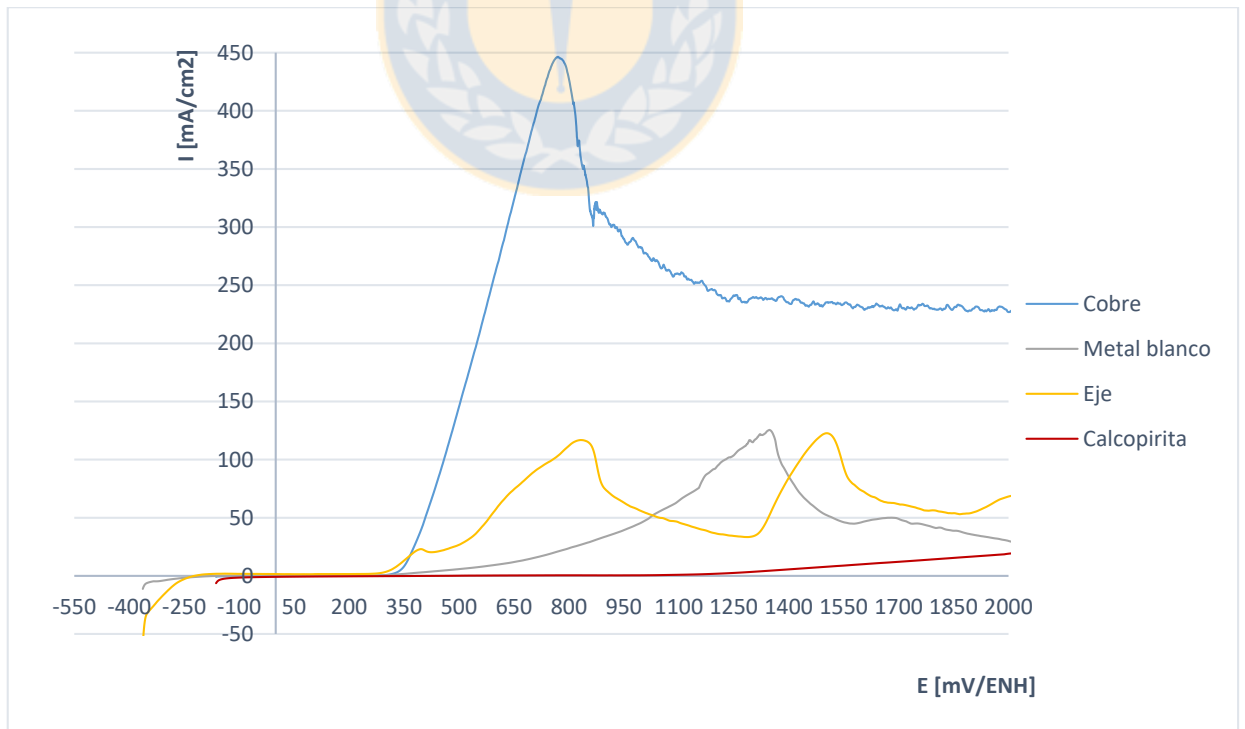


Figura 23: Pruebas V.L a 40°C.

De las Figuras 22 y 23 se puede observar que, en ambos casos las corrientes alcanzadas son mayores para el cobre (280 y 440 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente), lo que se podría atribuir a que este es un metal y por ende un mejor conductor, luego se visualiza el eje y el metal blanco, con peak de corrientes similares y finalmente se puede apreciar una menor corriente para el caso de la calcopirita, dado que esta posee una mayor resistividad.

Al comparar ambas curvas se observa que los peak de corriente aumentan, esto se podría atribuir a el aumento de temperatura, lo que provoca un mayor movimiento de iones en la solución, lo que retarda la formación de compuestos que puedan pasivar los electrodos.

Para entender el comportamiento de los minerales y sus respectivos parámetros cinéticos, se realizó una comparación en la zona anódica, del cobre, metal blanco, eje y calcopirita, obteniendo los siguientes resultados.

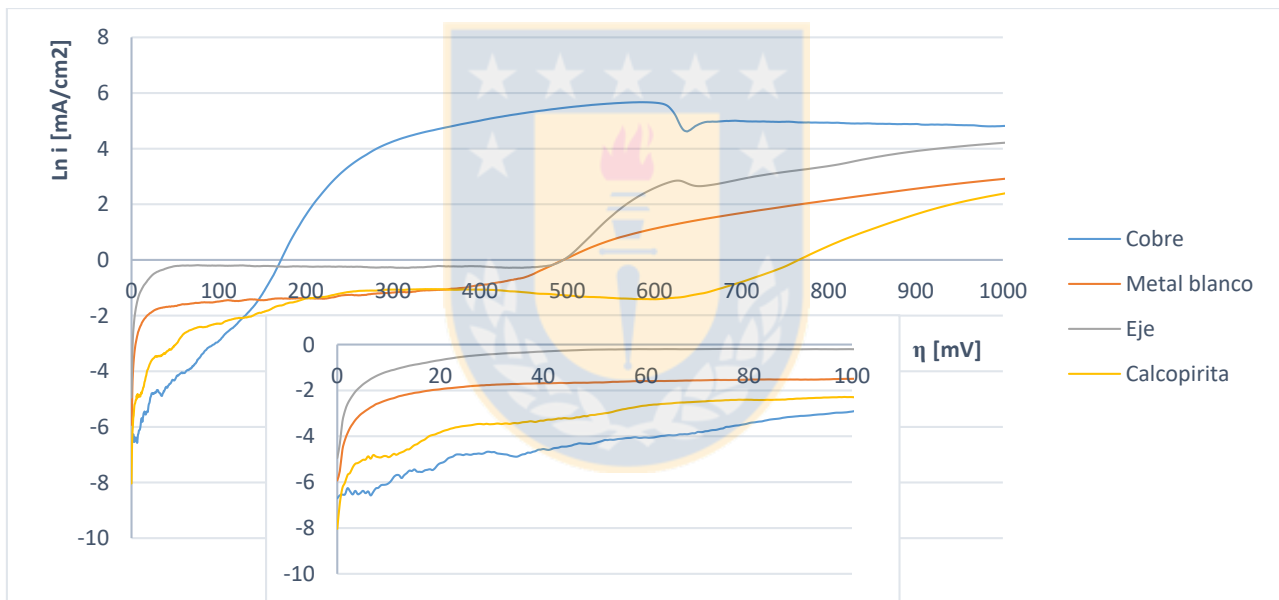


Figura 24: Gráfica  $\ln i$  vs  $\eta$  en zona anódica, 20°C.

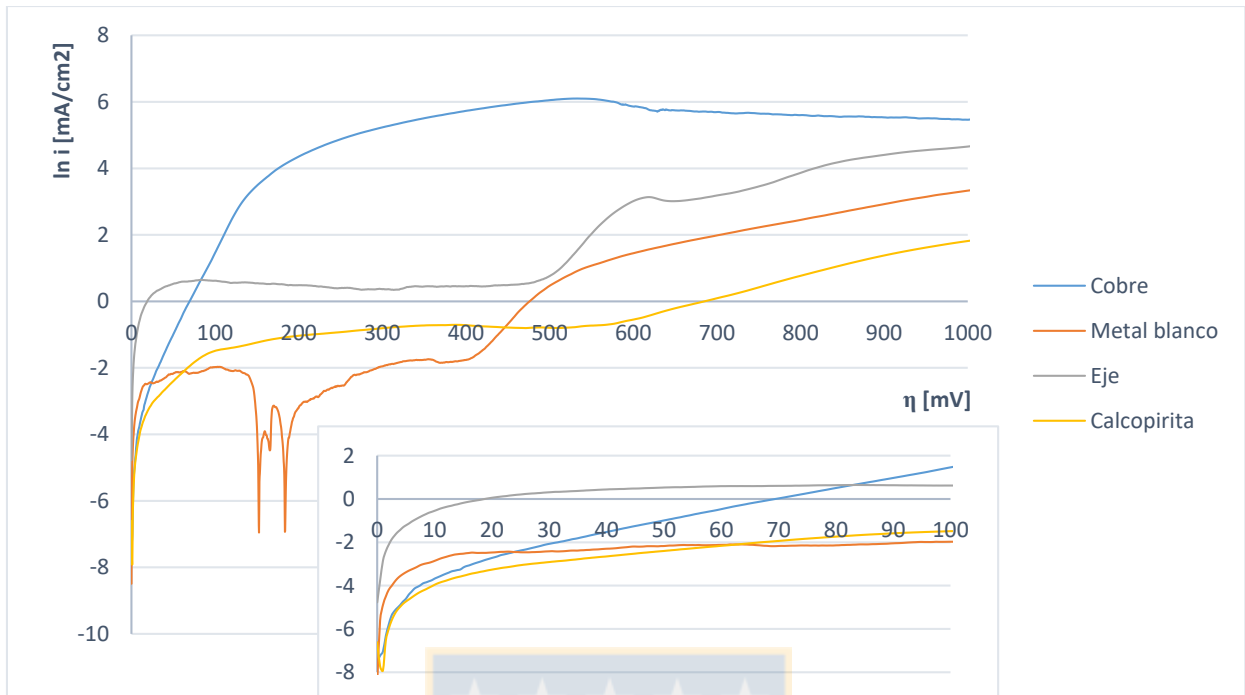


Figura 25: Diagrama  $\ln i$  vs  $\eta$  en zona anódica, 40°C.

De las Figuras 24 y 25 podemos observar que, inicialmente las pendientes son mayores en el caso de metal blanco, eje y calcopirita, luego en la zona media, se puede apreciar cómo estas disminuyen y la del cobre se mantiene constante y finalmente la mayor corriente alcanzada es la del cobre, luego metal blanco, eje y calcopirita respectivamente, esto probablemente debido a la naturaleza de cada electrodo.

### 4.3 Cronopotenciometría

Para realizar estas pruebas se trabajó con electrodos formados a partir de eje y calcopirita, en las cuales se compararon sus comportamientos a distintas temperaturas, con el fin de obtener el tiempo de oxidación y el potencial alcanzado.

#### 4.3.1 Pruebas sin aditivos.

Para estas pruebas se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 7: Parámetros cronopotenciometría, sin aditivos.

ID	Especie	Área [cm <sup>2</sup> ]	Corriente [mA]	Tiempo [h]	T [°C]
CrE01	Eje	0,44	13,2	24	40
CrCp01	Calcopirita	0,54	17,4	10	40

El área de cada especie, se determinó mediante microscopía óptica, tal como se muestra en la sección 3.4. y la corriente aplicada se fijó en 300 A/m<sup>2</sup>.

##### 4.3.1.1. Eje

En la Figura 26 se observa que, hasta los 100 min el mineral se encuentra en una etapa de disolución activa, inicialmente se podría atribuir a la oxidación del eje, y posteriormente cercano a los 0,5 V a la oxidación a covelina, produciendo ión cúprico y azufre elemental, luego se inicia la pasivación a los 100 min cambiando el potencial de 0,5 a 1,03 V la que podría estar asociada a la formación de azufre elemental en la superficie del eje. Posteriormente, a los 110 min el mineral se activa nuevamente, lo que se podría atribuir a la oxidación del agua u otra especie, hasta que se vuelve a pasivar a los 280 min.

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrE01.

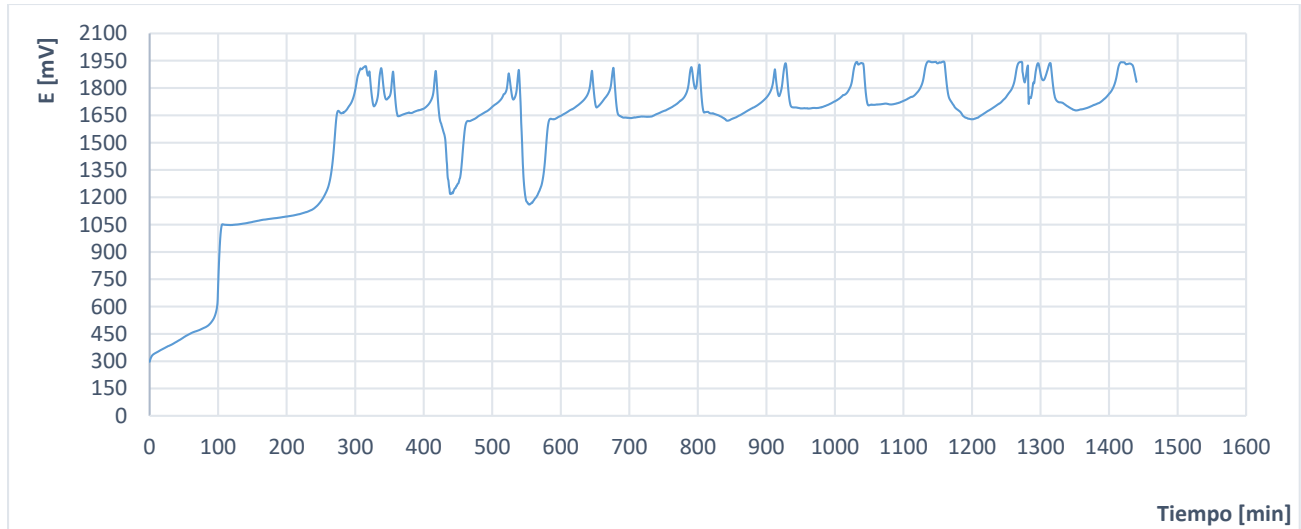


Figura 26: Cronopotenciometría, CrE01.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de 580 mV, esto al ubicarlo en la curva de cronopotenciometría nos permite verificar que la prueba se trabajó en la zona de disolución activa del sulfuro.

#### 4.3.1.2 Calcopirita.

De la Figura 27 se puede observar que, hasta los 245 min ocurre una disolución activa del mineral a los 2,12 V, probablemente debido a la oxidación de la calcopirita; luego, el mineral comienza a pasivarse a unos 2,4 V hasta que a los 270 min está completamente pasivo, probablemente debido a la acción del azufre.

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrCp01.

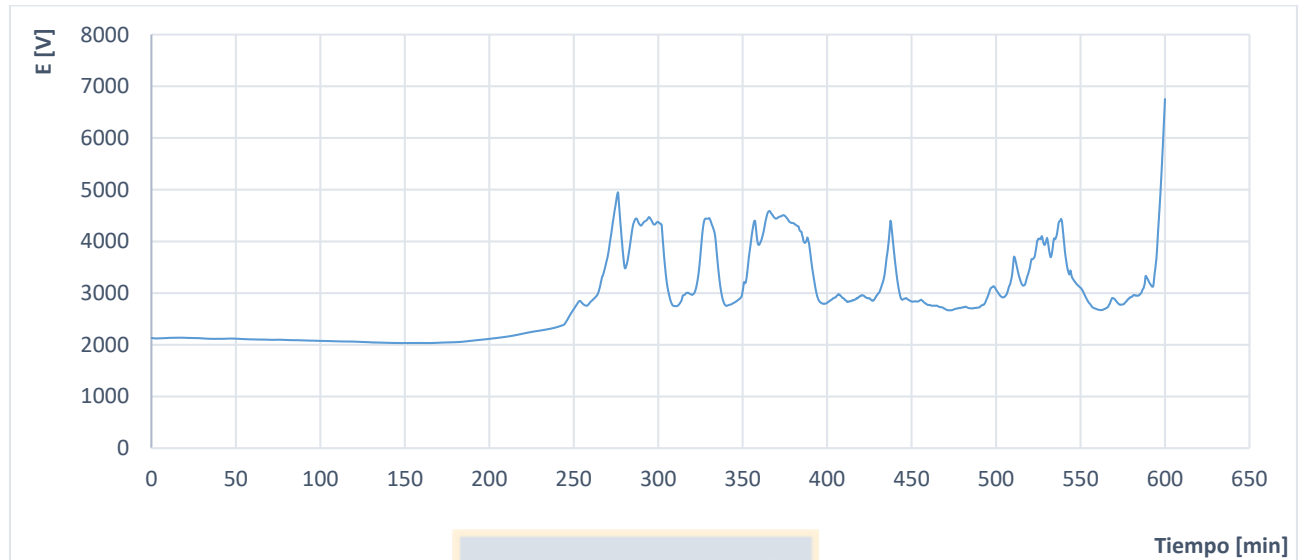


Figura 27: Cronopotenciometría, CrCp01.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de 1600 mV, lo que está en un rango cercano a lo que se observa en la curva de cronopotenciometría, por tanto, se comprueba que se trabajó en la zona de disolución activa del mineral.

#### 4.3.2. Pruebas con $\text{FeSO}_4$

Para estas pruebas se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 8: Parámetros cronopotenciometría, adicionando sulfato férrico.

ID	Especie	Área [ $\text{cm}^2$ ]	Corriente [mA]	Tiempo [h]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]
CrE02	Eje	0,73	21,9	10	40
CrCp02	Calcopirita	0,52	15,6	10	40

El área de cada especie, se determinó mediante microscopía óptica, tal como se muestra en la sección 3.4. y la corriente aplicada se fijó en  $300 \text{ A/m}^2$ .



#### 4.3.2.1. Eje

En la Figura 28 se puede distinguir que, hasta los 30 min el mineral se encuentra en una etapa de disolución activa, inicialmente se podría atribuir a la oxidación del eje, y posteriormente cercano a los 0,6 V a la oxidación de covelina, produciendo ión cúprico y azufre elemental; luego, cercano a los 1,2V hay un cambio en la curva posiblemente debido a la oxidación del agua u otra especie; posteriormente, se inicia la pasivación a los 117 min cambiando el potencial de 1,3 a 1,8 V la que se podría atribuir a la formación de azufre elemental en la superficie del eje.

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrE02, agregando sulfato férrico.

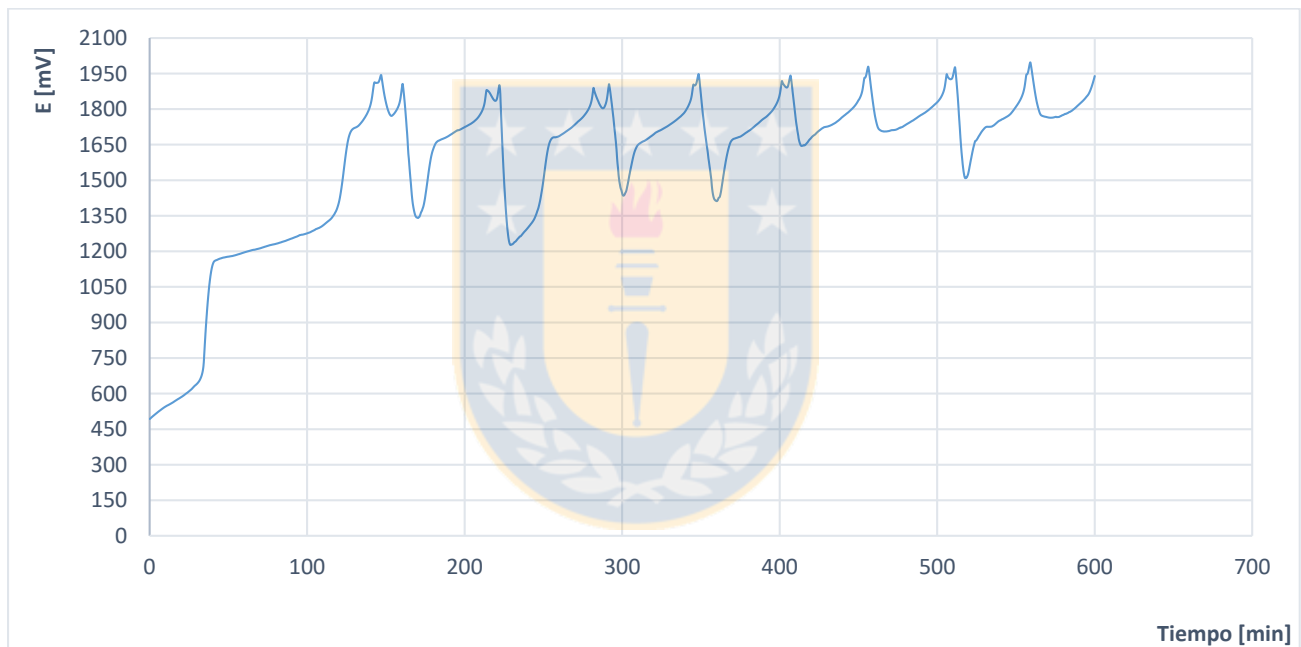


Figura 28: Cronopotenciometría, CrE02.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de 580 mV, esto al ubicarlo en la curva de cronopotenciometría nos permite verificar que la prueba se trabajó en la zona de disolución activa del sulfuro.

#### 4.3.2.2. Calcopirita.

De la Figura 29 se puede observar que, hasta los 415 min hay una disolución activa del mineral a 1,5 V, probablemente debido a la oxidación de la calcopirita; luego, se inicia la pasivación del mineral, alcanzando un peak de 4,0 V.

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrCp02, adicionando sulfato férrico.

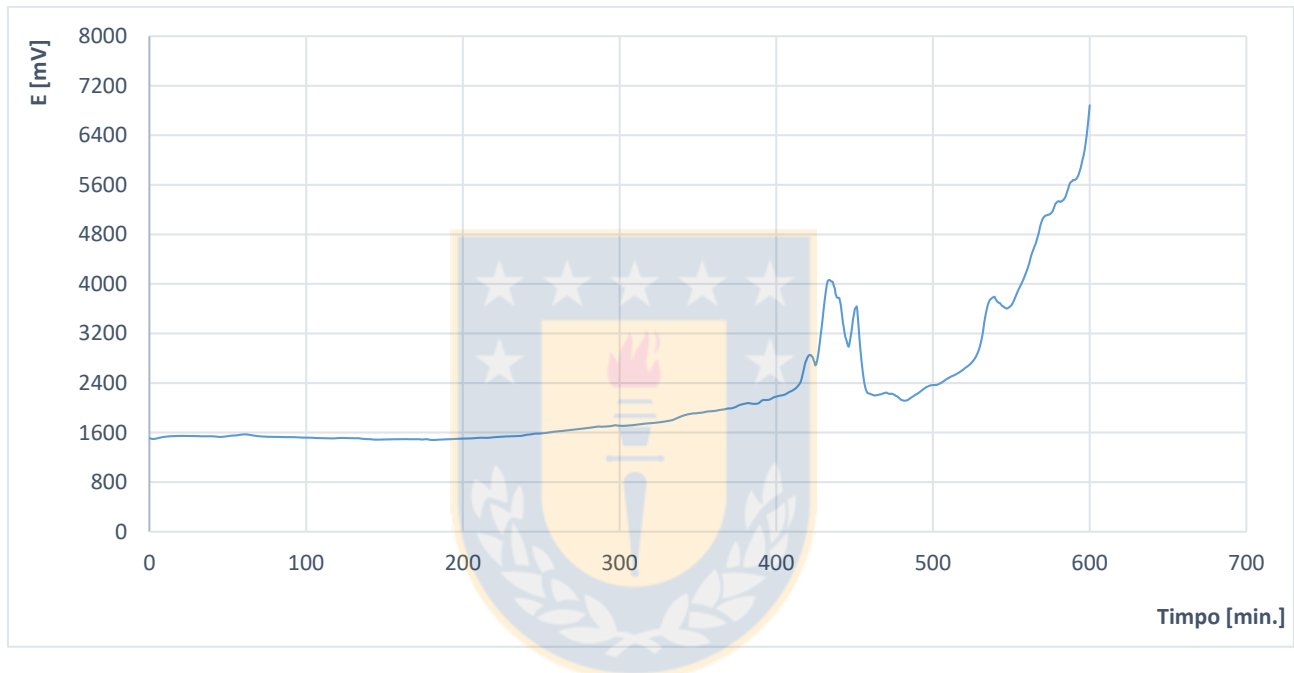


Figura 29: Cronopotenciometría, CrCp02.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de 1600 mV, lo que está en un rango cercano a lo que se observa en la curva de cronopotenciometría, por tanto, se comprueba que se trabajó en la zona de disolución activa del mineral.

### 4.3.3. Pruebas con tiourea

Para estas pruebas se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 9: Parámetros cronopotenciometría, adicionando tiourea.

ID	Especie	Área [cm <sup>2</sup> ]	Corriente [mA]	Tiempo [h]	T [°C]
CrE03	Eje	0,8	24	12	40
CrC03	Calcopirita	0,35	10,5	12	40

El área de cada especie, se determinó mediante microscopía óptica, tal como se muestra en la sección 3.4. y la corriente aplicada se fijó en 300 A/m<sup>2</sup>.

#### 4.3.3.1 Eje.

De la Figura 30 se puede observar que, hasta los 58 min ocurre una disolución activa del mineral, luego de 57 a 65 min se pasiva el mineral, cambiando su potencial de 3,1 a 3,56 V. Posteriormente, se reactiva el mineral, el cual se oxida de los 65 a 171 min; luego, se vuelve a pasivar por un corto tiempo, hasta alcanzar nuevamente una etapa de disolución activa de 200 a 390 min., para luego pasivarse completamente.

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrE03, adicionando tiourea.

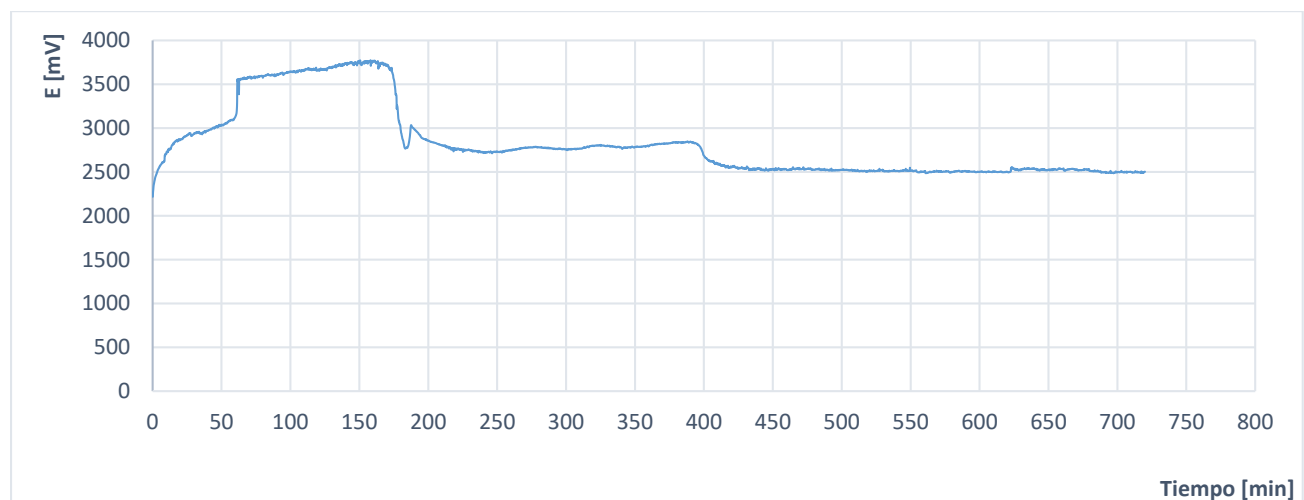


Figura 30: Cronopotenciometría, E03.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de  $580 \text{ mV}$ , esto al ubicarlo en la curva de cronopotenciometría nos permite verificar el efecto de la tiourea en el aumento del sobrevoltaje del baño.

#### 4.3.3.2. Calcopirita.

De la Figura 31 se puede observar que, existe disolución activa de la calcopirita a  $2,9 \text{ V}$  hasta los  $190 \text{ min}$ , luego esta se pasiva. El peak de corriente alcanzado fue de  $5,8 \text{ V}$ .

A continuación, se observan los resultados correspondientes a la cronopotenciometría CrCp03, adicionando tiourea.

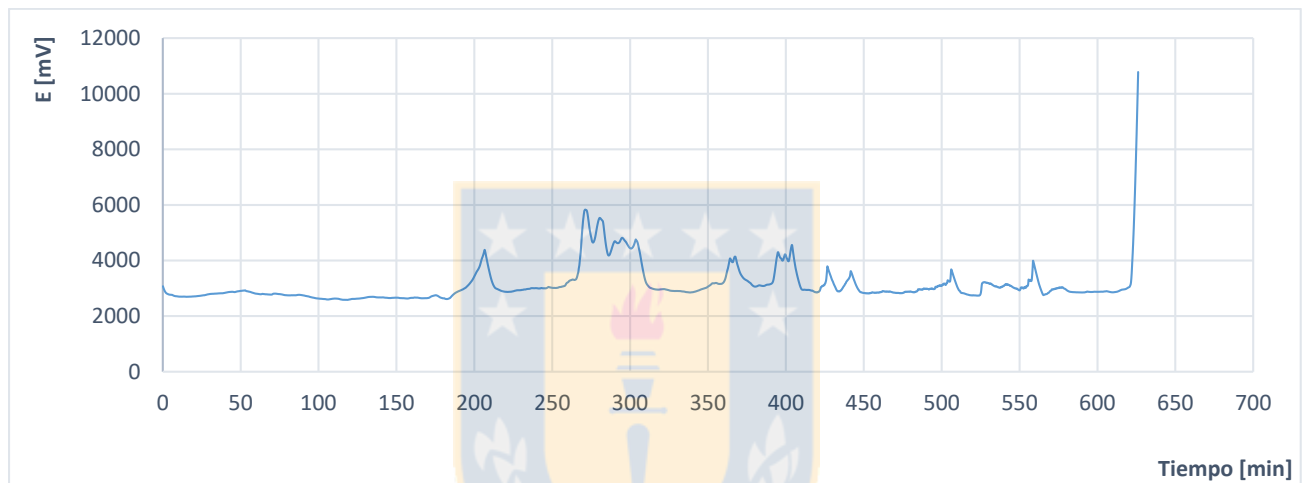


Figura 31: Cronopotenciometría, CrCp03.

Al aplicar la corriente de  $300 \text{ A/m}^2$  se puede observar que en la voltametría lineal se proyecta un potencial de  $1600 \text{ mV}$ , esto al ubicarlo en la curva de cronopotenciometría nos permite verificar el efecto de la tiourea en el aumento del sobrevoltaje del baño.

Para estudiar el efecto de los aditivos utilizados en la oxidación del eje, se comparó las tres curvas, sin aditivos, con sulfato férrico y con tiourea, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 32.

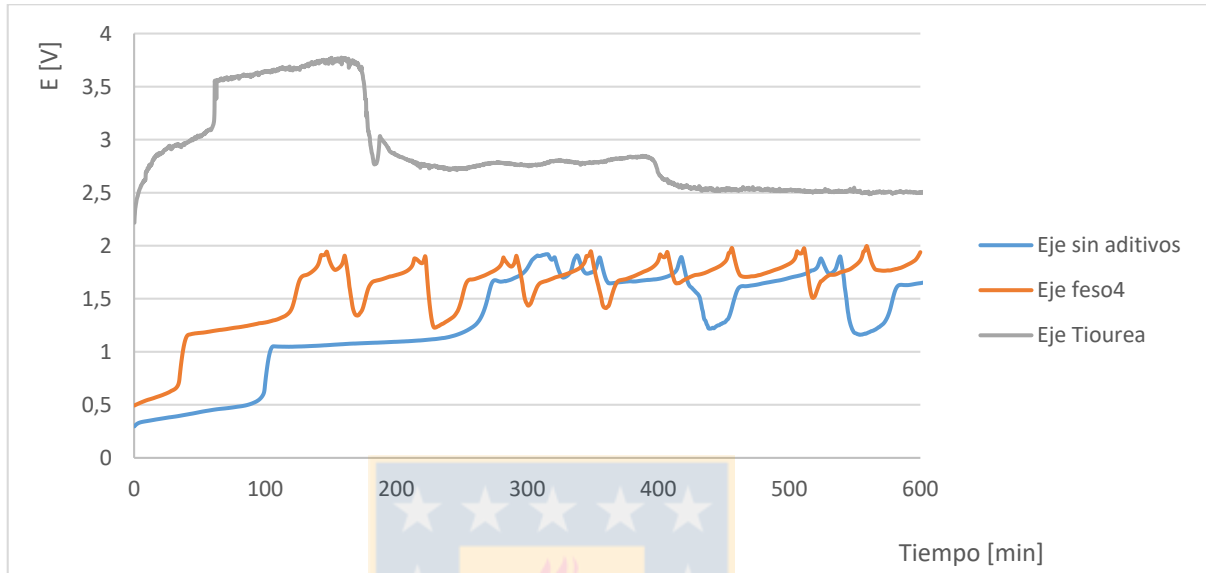


Figura 32: Cronopotenciometría, CrE01, CrE02, CrE03.

De la Figura 32 se puede observar que, la primera curva en mostrar una pasivación es la que contiene sulfato férrico, luego la prueba con tiourea y posteriormente la prueba sin aditivos, por lo que no se puede verificar que al añadir tiourea (0,001 M) o sulfato férrico (0,04 M) retarde la pasivación del mineral.

Con respecto al potencial de trabajo, se puede observar que, al añadir tiourea el potencial aumenta considerablemente (3,75 V vs 1,9 V), en cambio, al añadir sulfato férrico, el potencial sólo es mayor en la zona activa del mineral (1,28 V vs 1,1 V).

Para estudiar el efecto de los aditivos utilizados en la oxidación de la calcopirita, se comparó las tres curvas, sin aditivos, con sulfato férrico y con tiourea, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 33.



Figura 33: Crotenciometría, CrCp01, CrCp02, CrCp03

De la Figura 33 se puede observar que, la primera curva en mostrar una pasivación es la que contiene tiourea, luego la prueba sin aditivos y posteriormente la prueba con sulfato ferrico, por lo que no se puede verificar que al añadir tiourea (0,001 M) retarde la pasivación del mineral, en cambio, la adición de sulfato férrico (0,04 M) si lo hace.

Con respecto al potencial de trabajo, se puede observar que, al añadir tiourea el potencial es mayor en la zona activa (2,65 V vs 2,0 V), en cambio, al añadir sulfato férrico, el potencial es menor en la zona activa del mineral (1,53 V vs 2,0 V).

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1 Conclusiones

De la investigación realizada, se puede concluir lo siguiente:

- De las pruebas voltamétricas, se verificó que en las especies sulfuradas existe una pasivación probablemente debido a la formación de azufre elemental. En las pruebas patrón, como era el análisis del cobre y del scrap, la pasivación observada está asociada probablemente a la formación de sulfato de cobre.

- Al incrementar la temperatura se demostró que la cinética de la reacción también aumentó, debido a que, al aumentar la temperatura, aumenta la movilidad iónica lo que retrasa la formación de compuestos que puedan pasivar las especies.

- En relación al eje, la adición de sulfato férrico (0,04M) provocó un aumento en el potencial de oxidación con respecto a la prueba sin aditivos, pero no se pudo verificar el retardo de la pasivación.

- La adición de la tiourea (0,001M) aumenta notablemente el potencial de oxidación con respecto a la prueba sin aditivos, al igual que en la adición de sulfato férrico, no se puede verificar que retarde la pasivación.

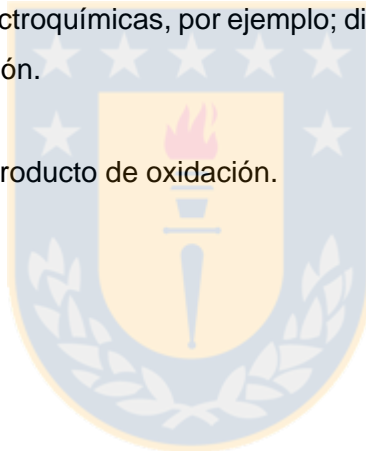
- Con respecto a la calcopirita, la adición de sulfato férrico (0,04M) retardó la pasivación del mineral y, además, disminuyó su potencial con respecto a la prueba sin aditivos.

- La adición de tiourea (0,001M), no permitió establecer que se haya retardado la pasivación y su potencial de oxidación es similar al de la prueba sin aditivos.

## 5.2 Recomendaciones

Para un mejor análisis se recomienda:

- Mejorar la fabricación del electrodo de trabajo, dado que la conexión entre el mineral y el alambre es deficiente, lo que afecta la conductividad.
- Realizar un análisis mineralógico pre y post prueba con el fin de visualizar los cambios en la superficie de contacto.
- Variar la concentración de los aditivos escogidos y, además, incluir otros; por ejemplo, la tiourea en su forma oxidada.
- Emplear otras técnicas electroquímicas, por ejemplo; disco rotatorio, para obtener la corriente límite y el coeficiente de difusión.
- Incorporar el análisis del producto de oxidación.





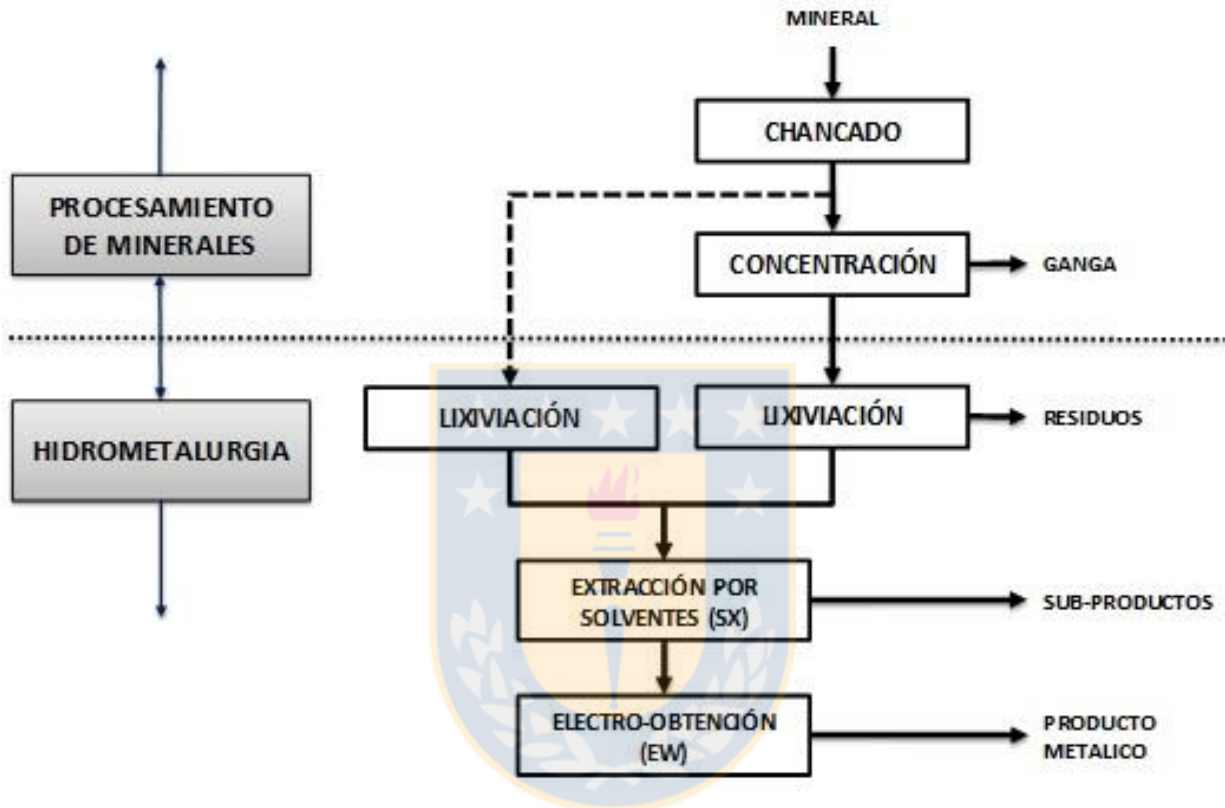
## 6. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- OSCAR JEREZ RIVEROS. *Cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio  $FeSO_4 - H_2SO_4 - O_2$* . Departamento de ingeniería metalúrgica, Universidad de Concepción, Concepción, Chile, 2015.
- 2.- JUVENAL PAGLIERO N. *Electroquímica para Metalurgia*. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción, Concepción, 1997.
- 3.- MARIA CRISTINA RUIZ. *Hidrometalurgia*. Facultad de ingeniería de la Universidad de Concepción, Concepción, 2013.
- 4.- ROBINSON A. CONSTANZO ROJAS. *Cinética electroquímica*. Escuela de ingeniería química Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2014.
- 5.- MARIO GRÁGEDA ZEGARRA. *Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro obtención de cobre basada en EDR y caracterización físico-química del electro depósito*. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2007.
- 6.- EUGENIA ARANEDA. *Guía de laboratorio 1, curso Corrosión*. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción, Concepción, 2015.
- 7.- GERARDO CIFUENTES, JAIME SIMPSON, CRISTIAN VARGAS. *Fundamentos de corrosión y protección de materiales*. Universidad de Santiago de Chile, Chile, 2007.
- 8.- DAVID LLOYD FELKER. *The electrochemical dissolution of copper sulfides using a fluidized bed electrochemical reactor*. Iowa state university, Iowa, 1984.
- 9.- CARLOS SEVILLA, VITOR DOS SANTOS, LUIS TISOY. *Exposición sobre polarización y pasivación*. Universidad Panamericana del puerto, Facultad de ingeniería.
- 10.- XUAN CHENG and J. BRENT HISKEY. *Fundamentals studies of copper anode passivation during electrorefining: Part II. Surface Morphology*.
- 11.- M. MOUANGA, P. VERÇOT. *Electrochemical analysis of thiourea on platinum in non-aqueous electrolyte*. Institut UTINAM.
- 12.- J. LI, J.D. MILLER. *Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant*. Department of Metallurgical Engineering, University of Utah.
- 13.- E.M. CÓRDOBA, J.A. MUÑOZ, M.L. BLÁSQUEZ, F. GONZÁLEZ, A. BALLESTER. *Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects*. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

- 15.- GERARDO CIFUENTES, JAIME SIMPSON, CRISTIAN VARGAS. *Fundamentos de corrosión y protección de materiales*. Universidad de Santiago de Chile, Chile, 2007.
- 16.- FACULTAD DE INGENIERIA- OROU. *Electroquímica experimental*.
- 17.- ALEXEY CHERKAEV. *Mathematical and computer modelling of heap leaching at the agglomerate scale with application to chloride leaching of chalcopyrite*. University of Cape Town, Ciudad del Cabo, Sudáfrica, 2010.
- 18.- BERNY RIVERA VASQUEZ. *Electrochemical and leaching studies of enargite and chalcopyrite*. The University of British Columbia, Vancouver.
- 19.- FERREIRA R., BURKIN A., *Acid leaching of chalcopyrite. Hydrometallurgy*, IMM, London, 1975.
- 20.- RENE BUSTAMANTE. *Introducción a la metalurgia*. Departamento de ingeniería metalúrgica. Universidad de Santiago de Chile, Chile.
- 21.- TOMAS HAVLIK. *Hidrometallurgy principles and application*. Woodhead publishing limited. Cambridge, England.
- 22.- O.J. SOLIS-MARCÍAL, G.T. LAPIDUS. *Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents*. Depto. Ingeniería de procesos e hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, D.F, Mexico..
- 23.- I.H. WARREN. *Application of polarization measurements in the control of metal deposition*. El serier, Canada, 1984.
- 24.- HILL GAUTIER, VERONICA LUCIA. Estudio de las interacciones microorganismo-mineral en la biolixiviación de la calcopirita con *sulfolobus metallicus*. Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2009.

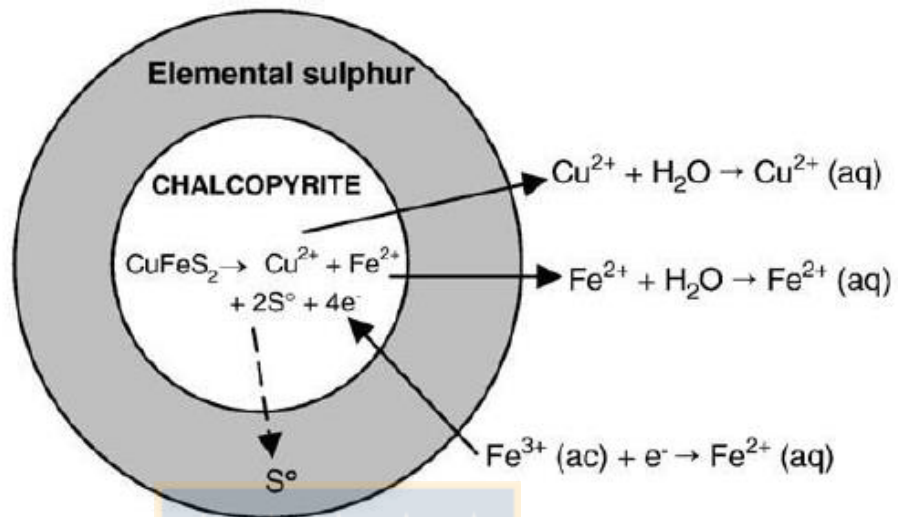
## 7. ANEXOS

### 7.1 Diagrama conceptual de los procesos hidrometalúrgicos del cobre



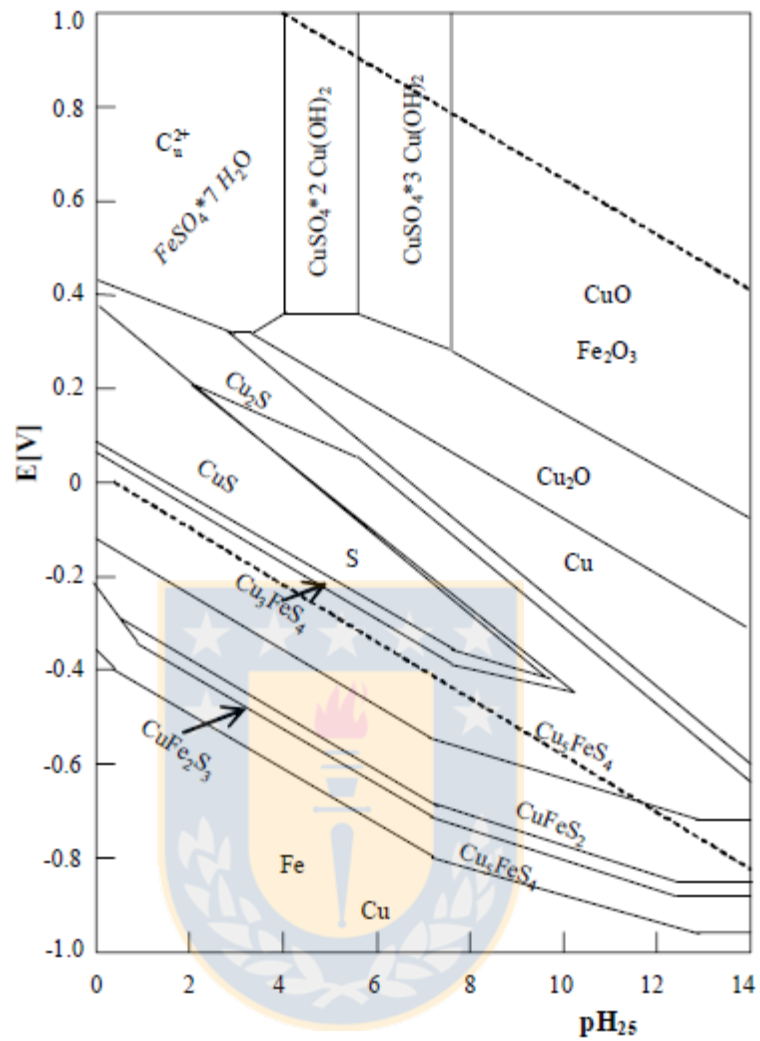
Anexo 1: Diagrama conceptual de los procesos hidrometalúrgicos del cobre. [17]

## 7.2 Modelo de oxidación de calcopirita con ion férrico

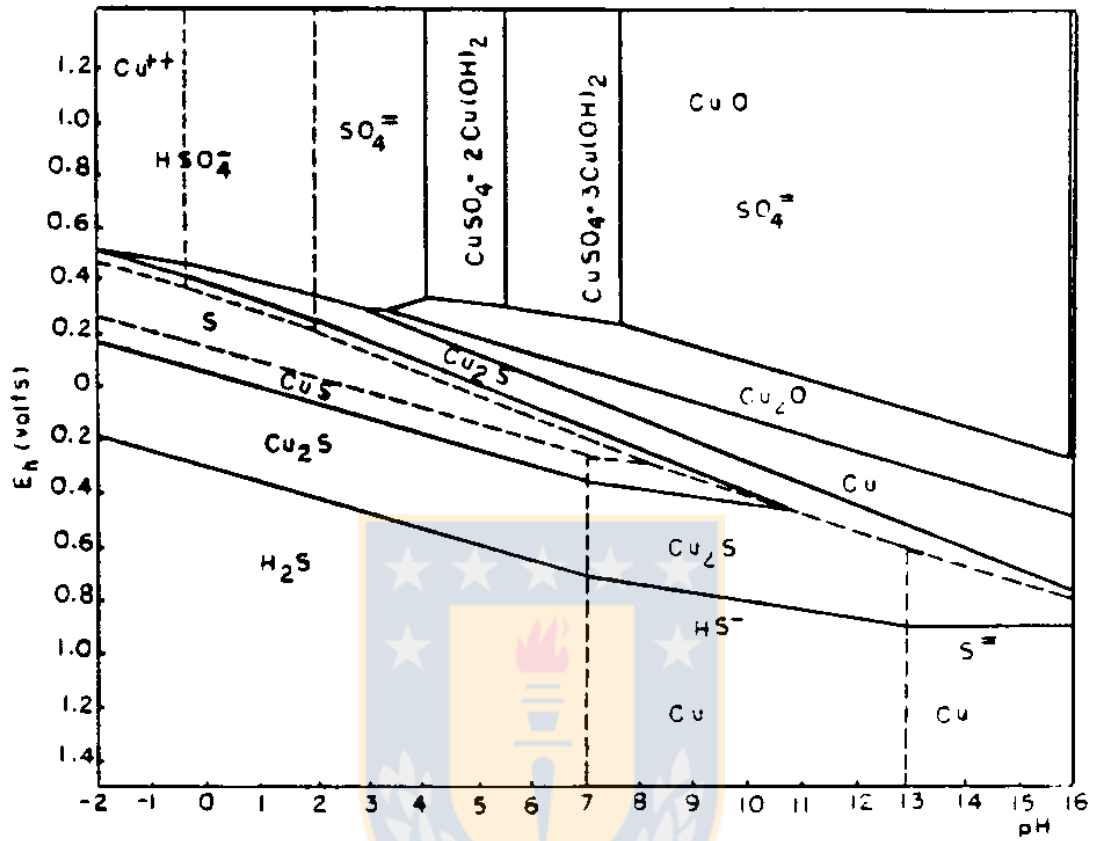


Anexo 2: Modelo de oxidación de calcopirita con ion férrico. [13]

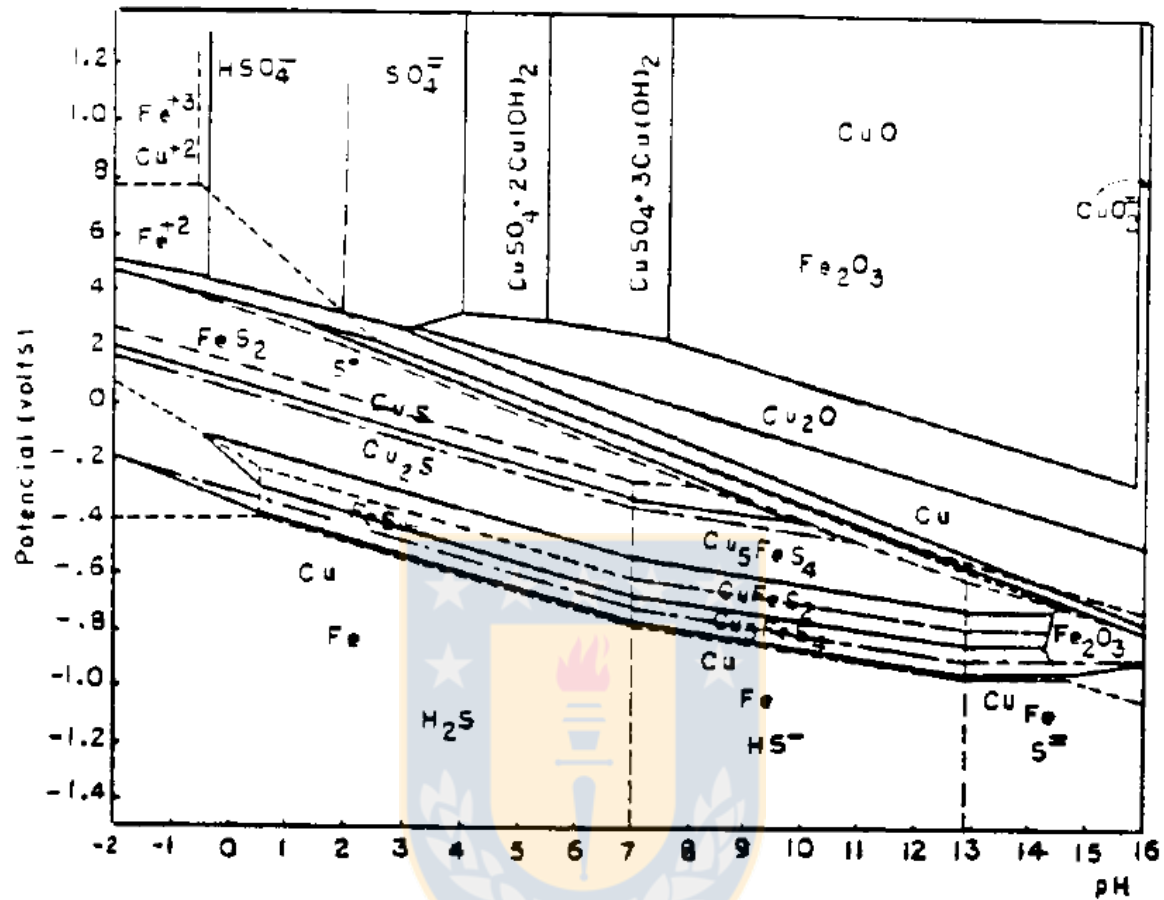
### 7.3 Diagrama Eh-ph para el sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O



Anexo 3: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25°C y presión de 1 atm. Actividad de especies disueltas 0,1 M. Extraído de [21]

7.4 Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O

Anexo 4: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a 25°C y presión de 1 atm. Actividad de especies disueltas 0,1 M. Extraído de [3]

7.5 Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O

Anexo 5: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 25 °C y presión de 1 atm. Actividad de especies disueltas 0,1 M. Extraído de [3].