

# **Estudio mediante SEM, EDX, XPS y EIS de la superficie de minerales sulfurados de cobre modificados electroquímicamente**

## **A SEM, EDX, XPS, and EIS study of the surface of electrochemically modified copper sulfide minerals**

PABLO VELÁSQUEZ, , DIETMAR LEINEN, JOSÉ R. RAMOS-BARRADO\*.

## Resumen

Minerales naturales sulfurados de cobre como la: enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) y calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), han sido estudiado por voltametría cíclica, e incluso por técnicas superficiales como SEM, EDX y XPS pero por separado sin la posibilidad de utilizar estas técnicas conjuntamente debido al problema que implica la utilización de vacío en alguna de ellas. En esta comunicación se exponen algunos de los resultados obtenidos conjuntamente por estas técnicas cuasi in-situ. Para ello se ha construido una cámara de atmósfera controlada de argón adosada a la entrada del XPS o del microscopio electrónico, por lo que es posible realizar un estudio conjunto con técnicas de superficie como XPS, SEM y EDX, con CV y EIS sobre cada uno de estos minerales, obteniéndose información tanto de la morfología como de la composición de las películas electroquímicamente formadas en la superficie de los electrodos de mineral. Para cada uno de las muestras minerales se han construidos electrodos, que son estudiados siguiendo el voltograma correspondiente, mediante el uso de una celda electroquímica, utilizando grafito como electrodo auxiliar y calomelano (SCE) como electrodo de referencia: Todos los experimentos se han realizado para diferentes potenciales de reducción y oxidación sobre muestras en una disolución de tetraborato de sodio al 0.05 M con un pH 9.2 y una temperatura de 25 °C

Palabras Claves: Enargita, , Calcocita, Sulfuros de Cobre, CV, EIS, SEM, EDX, XPS.

## Introducción

La investigación de estos minerales reviste un enorme interés para la industria minera, ya que de ellos es posible extraer el mineral de cobre de los yacimientos pórfidos, además su carácter semiconductor ha sido poco explotado pudiendo tener importancia en células convertidores de energía solar, sin embargo todas estas características pasan por la necesidad de tener perfectamente caracterizada los distintos procesos que se tienen lugar en la superficie de estos compuestos, es por ello que se ha decidido realizar un estudio comparativo entre distintas técnicas que permitan aprovechar al máximo la potencialidad de estos minerales. En estos últimos tiempos la importancia de la protección del medio ambiente también implica una mejor caracterización de las superficie de estos minerales ya que pueden ser muy perjudiciales los residuos que quedan en el proceso de extracción del cobre. El arsénico que contiene la enargita y el mismo azufre pasan a formar relaves ácidos, que son capaces de contaminar capas freáticas o aguas superficiales.

## Parte experimental

Se utilizan minerales naturales de Enargita y Calcocita provenientes de compañías mineras Chilenas, todos ellos sometidos a pruebas de difracción de polvos de Rayos X para confirmar su estructura cristalina con la correspondiente base PDF encontrando para enargita: 35-0775 ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), y calcocita: 20-0365( $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ ) o 12-0205( $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ).

Se construye un electrodo de trabajo fracturando el mineral, escogiendo la muestra más significativa para realizarle el contacto ohmico mediante el eutectico In-Ga y un alambre de cobre. Se recubre todo el electrodo con una resina epoxy para luego pulir una superficie con papel de silicio de grado 600 y suspensiones de alúmina de 0.3 a 0.05  $\mu\text{m}$  sobre un paño de microcloth de Bueler INC, obteniendo así el área de trabajo apropiada.

La cámara de atmósfera controlada, se ha fabricado en metacrilato transparente de 2 cm de espesor, para facilitar el manejo visual de los elementos en su interior; dispone de una gran tapa que facilita la introducción de todos los materiales al interior de la misma. La forma y dimensiones de esta cámara son específicas para ser montada sobre la precámara de ingreso de nuestro microscopio y del XPS.

#### - Voltametría y EIS

Los electrodos estarán conectados a un potencióstato Solartron modelo 1286 y este a su vez estará interconectado a un FRA Solartron modelo 1255, los cuales adquieren los datos experimentos de voltametría ciclica y EIS, mediante una tarjeta de adquisición IEEE488 N. I. conectada a un computador, todo controlado por programas ad-doc para Windows95/98/NT.

#### - SEM y EDX

Tanto la microscopia electrónica de barrido como el EDX se realizan utilizando un equipo Jeol JSM 6400 equipado con un computador y una micro sonda de la Link Analytical System, todo el equipo ha sido calibrado para utilizar una energía de 20 Kev y calibrado cuantitativamente utilizando cobre.

#### XPS

Las medidas de XPS se han realizado utilizando un espectrometro PHI 5700 equipado con fuentes de radiación Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) y Al K $\alpha$  (1486.6 eV).

#### Resultados

Las medidas de EIS, XPS y SEM/EDX realizadas en distintos potenciales siguiendo el voltamograma ponen de manifiesto que la modificación de la superficie se produce fundamentalmente en potenciales próximos a los mayores pico anódico o catódicos del voltamograma; estos cambios tanto en morfología como en composición química, dan lugar a una superficie heterogénea, con protuberancias de un alto contenido en oxígeno y con distinta morfología repartidas irregularmente por la superficie del electrodo. Estas transformaciones de la superficie del electrodo originan cambios en los parámetros característicos de los circuitos equivalentes que mejor representan los datos de EIS; circuitos característico de superficies de electrodos parcialmente recubiertos.

#### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la Junta de Andalucía (España) por el soporte financiero entregado al grupo FQM192 y a la AECI (Agencia Española de Cooperación Internacional), por la beca doctoral de P. Velásquez.