

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-  
IZTAPALAPA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA ELECTROLIXIVIACIÓN  
DE CONCENTRADOS DE SULFURO DE  
ZINC (ESFALERITA)**

**TESIS QUE PRESENTA LA  
I.Q.I. NORA ARGELIA TAFOYA MEDINA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**Marzo 2004**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**México, D.F.**

**Marzo del 2004**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-  
IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESTUDIO DE LA ELECTROLIXIVIACIÓN  
DE CONCENTRADOS DE SULFURO DE  
ZINC (ESFALERITA)

TESIS QUE PRESENTA LA  
I.Q.I. NORA ARGELIA TAFOYA MEDINA

PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

Marzo 2004

Vo.Bo.



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

México, D.F.

Marzo del 2004

***A Dios***

***A mi esposo e hijo***

***A mis padres y hermanos***

## **AGRADECIMIENTOS**

### **A la Dra. Gretchen Lapidus Lavine:**

A quién agradezco por la dirección de esta tesis, por su paciencia y por el apoyo mostrado en los tiempos difíciles.

### **A la UAM-I:**

Por todas las facilidades otorgadas y su cooperación para el desarrollo de este trabajo.

### **A los miembros del jurado:**

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Dra. Elsa M. Arce Estrada

Dr. Ignacio González Martínez

A quienes agradezco sinceramente por sus comentarios y sugerencias para el mejoramiento de este trabajo.

Agradezco a Peñoles por las muestras de mineral enviadas para los estudios de investigación.

Agradezco a CONACYT el financiamiento otorgado para la realización de los estudios de maestría.

**A mis padres:**

Su cariño, compañía y apoyo a lo largo de toda mi vida han sido fundamentales para mi desarrollo profesional. Gracias por todo. Los quiero mucho.

**A mi esposo:**

Siempre has sido un gran apoyo desde que te conocí y a pesar de las dificultades hemos caminado juntos, construyendo los cimientos cada vez mas sólidos de esta relación que apenas empieza. Gracias por haber llegado a mi vida

**A urielito:**

Llegaste a mi vida inesperadamente, sin embargo la llenaste de felicidad con tus sonrisas, tus travesuras y toda la inocencia que hay en ti. Gracias a Dios por regalarme un ángel como tu.

**A mis compañeros y amigos:**

Gracias por compartir conmigo parte de sus vidas, vivencias, conocimientos y sobre todo su amistad.

# CONTENIDO

<b>Resumen</b>	<b>iv</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>vi</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>x</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Antecedentes	3
1.1.1 Estudios sobre la disolución de la esfalerita	3
1.1.1.1 Procesos de disolución oxidativa	3
1.1.1.2 Procesos de disolución reductora	4
1.1.1.3 Procesos de disolución no oxidativa	5
1.1.1.4 Estudios electroquímicos	6
1.2 Problema de estudio	8
1.3 Objetivos	9
1.3.1 Objetivo general	9
1.3.2 Objetivos particulares	9
<b>Capítulo 2. Experimentación</b>	<b>10</b>
2.1 Experimentos de microelectrólisis sobre CPE-ZnS	10
2.1.1 Estrategia experimental	10
2.1.2 Parte experimental	10
2.1.2.1 Equipos	10
2.1.2.2 Celda electroquímica	11
2.1.2.3 Electrodo	12
2.1.2.4 Materiales y reactivos	12
2.1.2.5 Procedimiento experimental	12
2.2 Experimentos de macroelectrólisis en un reactor electroquímico	14
2.2.1 Estrategia experimental	14
2.2.2 Parte experimental	14
2.2.2.1 Equipos	14
2.2.2.2 Reactor electroquímico	15
2.2.2.3 Electrodo	15
2.2.2.4 Reactivos y soluciones	17
2.2.2.5 Procedimiento experimental	17
<b>Capítulo 3. Microelectrólisis</b>	<b>19</b>
3.1 Caracterización mineralógica del concentrado de zinc	19
3.2 Comportamiento electroquímico de la esfalerita en medio de sulfatos	21
3.2.1 Determinación de los límites de electroactividad.	21
3.2.2 Influencia del contenido de hierro en solución sólida con la esfalerita y en forma de pirita.	23

3.2.3 Procesos de oxidación de la esfalerita con bajo contenido de hierro en solución sólida	32
3.2.3.1 Influencia de la dirección de barrido	32
3.2.3.2 Influencia del potencial de inversión anódico	35
3.2.3.3 Influencia de la agitación	37
3.2.3.4 Determinación de las cargas de oxidación	40
3.2.3.5 Disolución anódica de esfalerita a potencial constante	42
3.2.3.6 Reacciones de oxidación del mineral EBHSS	44
3.2.3.7 Conclusiones	48
3.2.4 Procesos de oxidación de la esfalerita con alto contenido de hierro en solución sólida	49
3.2.4.1 Influencia de la dirección de barrido	49
3.2.4.2 Influencia del potencial de inversión anódico	52
3.2.4.3 Influencia de la agitación	55
3.2.4.4 Determinación de las cargas de oxidación	58
3.2.4.5 Disolución anódica de esfalerita a potencial constante	59
3.2.4.6 Reacciones de oxidación del mineral EAHSS	61
3.2.4.7 Conclusiones	62
<b>Capítulo 4. Macroelectrólisis</b>	<b>63</b>
4.1 Características del reactor electroquímico	63
4.1.1 Electroodos tridimensionales	63
4.1.2 Parámetros electroquímicos	66
4.2 Estudio de macroelectrólisis a potencial controlado	67
4.2.1 Electrolixiviación del concentrado de zinc	67
4.2.2 Influencia de la temperatura en la electrodisolución de la esfalerita	70
4.2.3 Factores que determinan la velocidad de reacción	71
4.3 Caracterización voltamperométrica del mineral después de la electrólisis	73
4.4 Caracterización superficial del mineral por SEM	77
4.5 Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada	79
4.6 Electrolixiviación a potencial constante de esfalerita dopada con grafito.	82
<b>Capítulo 5. Conclusiones generales</b>	<b>84</b>
<b>Apéndices</b>	<b>86</b>
Apéndice A. Generalidades sobre técnicas electroquímicas	86
A.1 Voltamperometría cíclica	86
A.2 Cronoamperometría	89
A.3 Cronopotenciometría	90
Apéndice B. Semiconductores	91
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>100</b>

## RESUMEN

La extracción de zinc a partir de minerales sulfurados se lleva a cabo exitosamente por medio de dos rutas: pirometalúrgica y/o hidrometalúrgica. No obstante, los procesos pirometalúrgicos presentan la desventaja de producir grandes cantidades de dióxido de azufre, además de la alta generación de polvos durante la etapa de la fundición. Aunque el  $\text{SO}_2$  es recuperado para la fabricación de ácido sulfúrico, parte de estas emisiones escapan contribuyendo a la contaminación del aire. Como alternativa se han desarrollado los procesos hidrometalúrgicos, que se caracterizan por minimizar en gran medida los desechos emitidos al ambiente con sus consiguientes perjuicios.

En este sentido, otra de las inquietudes ha sido investigar la factibilidad de la ruta electrometalúrgica, una variante de la hidrometalúrgica, excepto donde el agente oxidante que se utiliza en esta última, es sustituido en la primera por una fuente de voltaje externo para llevar a cabo la disolución anódica del mineral. En la actualidad, el proceso de electrolixiviación se aplica con éxito en el tratamiento de concentrados sulfurados de níquel.

En este trabajo se presenta un estudio del proceso de electrolixiviación de zinc en medio de sulfatos, a partir de dos tipos de concentrados de esfalerita: uno con alto contenido de hierro en solución sólida, pero bajo contenido de pirita (EAHSS) y el otro con bajo contenido de hierro en solución sólida, pero alto contenido de pirita (EBHSS). Primeramente se llevaron a cabo estudios de microelectrólisis sobre electrodos de pasta de carbón con esfalerita (CPE-ZnS), lo cual permitió establecer el mecanismo de reacción de la disolución anódica del mineral. A través de estos estudios se encontró que la oxidación del sulfuro hacia azufre elemental se presentaba a  $E \leq 0.7\text{V vs SSE}$ ; por otro lado se determinó que era posible llevar a cabo la electrodisolución del concentrado de zinc a  $E > 0.7 \text{ vs SSE}$ , sin pasivar la superficie del mineral, debido a que el sulfuro se oxida a estados de oxidación más altos que el correspondiente a azufre elemental, dando lugar a la formación de

especies solubles tales como tiosulfatos y sulfatos. No obstante esta ventaja, la reacción de electrolixiviación no es selectiva al zinc bajo estas condiciones, ya que la pirita presente en los concentrados, se oxida a partir de  $E=0.6V$  vs SSE; por otro lado el hierro en solución sólida, es recuperado junto con el zinc, en cualquiera de las etapas de oxidación.

El potencial seleccionado para llevar a cabo la electrodisolución masiva del mineral fue de  $1V$  vs SSE, utilizando un reactor electroquímico tridimensional de flujo paralelo, donde el colector estaba conformado por una tela de grafito en cuyo interior se depositaba el mineral a electrolixiviar. Los resultados obtenidos revelaron que la velocidad de electrodisolución era lenta, obteniéndose una baja concentración de zinc disuelto. A través de la caracterización voltamperométrica de las especies producidas en la interfase después de la macroelectrólisis, junto con estudios de cronopotenciometría, se determinó que la caída óhmica en el colector no ocasionaba la pasivación de la superficie del mineral debido a la formación de azufre elemental. Esto fue corroborado mediante un análisis de SEM para una muestra de mineral que había sido sometida a electrólisis con anterioridad.

Posteriormente se determinó que la etapa que controlaba la disolución del mineral era la transferencia de carga entre las partículas de esfalerita (unión “n-n” en semiconductores), que para efectos de la conducción electrónica, resulta ineficiente por tratarse de semiconductores del mismo tipo. Esto se demostró al llevar a cabo la electrodisolución masiva del mineral mezclado con una pequeña cantidad de grafito, observándose un incremento hasta de diez veces en la velocidad de electrodisolución y, consecuentemente en la cantidad de zinc recuperado.

Por tanto, las futuras investigaciones sobre este problema de estudio deberán ir en la línea de buscar una alta selectividad de la reacción de interés, con el fin de ofrecer una opción factible a la industria minero-metalúrgica.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Figura 2.1.-	Diagrama del experimento de microelectrólisis	11
Figura 2.2.-	Procedimiento para elaborar CPE-Mineral.	13
Figura 2.3.-	Esquema del reactor electroquímico.	16
Figura 3.1.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE inmerso en soluciones a) 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=2), b) 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=7). Dirección positiva, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	22
Figura 3.2.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, a)Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección positiva, vb =100 mV s <sup>-1</sup> .	24
Figura 3.3.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, a)Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	25
Figura 3.4.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . a)Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	25
Figura 3.5.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-Esfalerita (70:30 peso) con adición de pirita al mineral EAHSS, para a) pH=7, b) pH=2, c) 1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	28
Figura 3.6.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-Pirita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7. a)Bajo hierro en solución sólida, b) Pirita, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	30
Figura 3.7.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2. a)Bajo hierro en solución sólida, b) Pirita, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	30
Figura 3.8.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . a) Pirita, b)Bajo hierro en solución sólida, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica, vb = 100 mV s <sup>-1</sup> .	31
<b>Esfalerita con bajo contenido de hierro en solución sólida</b>		
Figura 3.9.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.	33
Figura 3.10.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.	33

Figura 3.11.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.	34
Figura 3.12.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)1.0V, b)0.8V, c)0.6V, d)0.4V. Sin agitación del electrolito.	36
Figura 3.13.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)0.3V, b)0.5V, c)0.6V, d)0.7V,e)0.8V, f)1.0V. Sin agitación del electrolito.	36
Figura 3.14.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)1.0V, b)0.9V, c)0.8V, d)0.7V, e)0.6V, f)0.4V. Sin agitación del electrolito.	37
Figura 3.15.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.	38
Figura 3.16.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Con agitación, b) Sin agitación. Dirección positiva.	39
Figura 3.17.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva	39
Figura 3.18.-	Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico a diferentes valores de pH, a) pH=7 (0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), b) pH=2 (0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), c) 1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Las cargas fueron obtenidas a partir de los voltamperogramas de las figuras 3.12, 3.13 y 3.14.	40
Figura 3.19.-	Transientes típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30% wt.) y cargas evaluadas a partir de los transientes. a) pH=7, b) pH=2, c)1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d)Cargas a pH=7, e) Cargas a pH=2, c) Cargas a 1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Sin agitación del electrolito.	43

#### **Esfalerita con alto contenido de hierro en solución sólida**

Figura 3.20.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.	51
Figura 3.21.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.	51

Figura 3.22.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Dirección positiva, b)Dirección negativa. Sin agitación del electrolito	52
Figura 3.23.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)1.0V, b)0.9V, c)0.8V, d)0.7V, e)0.6V, f)0.5V. Sin agitación del electrolito.	54
Figura 3.24.-	Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)0.5V, b)0.6V, c)0.7V, d)0.8V, e)1.0. Sin agitación del electrolito.	54
Figura 3.25.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a)0.3V, b)0.4V, c)0.5V, d)0.6V, e)0.7V, f)0.8V, g)0.9V, h)1.0V. Sin agitación del electrolito.	55
Figura 3.26.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Con agitación, b) Sin agitación. Dirección positiva.	56
Figura 3.27.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.	57
Figura 3.28.-	Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , velocidad de barrido de 100 mV s <sup>-1</sup> . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.	57
Figura 3.29.-	Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico a valores diferentes de pH, a)pH=7, b)pH=2, c)1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Sin agitación del electrolito.	58
Figura 3.30.-	Transientes típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30% wt.) y cargas evaluadas a partir de los transientes. a) pH=7, b) pH=2, c)1.7M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , d)Cargas a pH=7, e) Cargas a pH=2, c) Cargas a 1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Sin agitación del electrolito.	60
Figura 4.1.-	Configuración del electrodo tridimensional de flujo paralelo	64
Figura 4.2.-	Electrolisis a potencial constante de E <sub>apl</sub> =1.0V vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución, a diferentes valores de pH, a) pH=7, b) pH=2. T=25°C.	68
Figura 4.3.-	Variación de la extracción de a) zinc, b) hierro, relativa a las masas iniciales en el concentrado de zinc (5g Zn y 0.7g Fe), como función del tiempo de electrólisis. T=25°C.	69

Figura 4.4.-	Electrolisis a potencial constante de $E_{apl} = 1.0V$ vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución, a diferentes valores de pH en a)pH=7, b)pH=2. $T=40^{\circ}C$ .	70
Figura 4.5.-	Variación de la extracción de a) zinc, b) hierro, relativa a las masas iniciales en el concentrado de esfalerita (5g Zn y 0.7g Fe), como función del tiempo de electrólisis. $T=40^{\circ}C$ .	71
Figura 4.6.-	Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de $H_2SO_4$ , pH=2, velocidad de barrido de $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrólito. Dirección positiva.	74
Figura 4.7.-	Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–EBHSS (70:30 peso) en 0.1M de $Na_2SO_4$ , pH=7, velocidad de barrido de $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrólito. Dirección positiva.	74
Figura 4.8.-	Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de $H_2SO_4$ , pH=2, velocidad de barrido de $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrólito. Dirección negativa.	75
Figura 4.9.-	Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de $Na_2SO_4$ , pH=7, velocidad de barrido de $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrólito. Dirección negativa.	76
Figura 4.10.-	Micrografías obtenidas por SEM del concentrado de esfalerita con bajo hierro en solución después de llevar a cabo la electrólisis a pH=2. a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis.	77
Figura 4.11.-	Microanálisis de los cristales mostrado en la figura 5.9 (a) del concentrado de esfalerita.	78
Figura 4.12.-	Microanálisis del cristales mostrado en la figura 5.9 (b) del concentrado de esfalerita.	78
Figura 4.13.-	Electrolisis a corriente controlada de $I = 100mA$ , sobre los dos concentrados de zinc a pH=2 : a)Bajo hierro, b)Alto hierro. $T=25^{\circ}C$ .	79
Figura 4.14.-	Electrólisis a potencial constante de $E_{apl} = 1.0\text{ V}$ vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución; a) pH=2 con 5% de grafito, b) pH=7 sin grafito, c) pH=2 sin grafito. $T=25^{\circ}C$ .	82
Figura 4.15.	Variación del porcentaje de extracción de zinc y hierro como función del tiempo de electrólisis, relativa a la masa inicial de estos metales en el concentrado de esfalerita (5 g Zn y 0.7g Fe) mezclado con grafito. $T=25^{\circ}C$ .	83

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
Tabla 3.1.-	Composición de las partículas de esfalerita por microanálisis	19
Tabla 3.2.-	Resultados de la cuantificación de metales por absorción atómica.	20
Tabla 3.3.-	Potenciales de reposo en $H_2SO_4$ para sulfuros minerales (Metha y Murr, 1983).	27
Tabla 3.4.-	Potenciales de circuito abierto (OCP) para EBHSS en medio de sulfatos.	32
Tabla 3.5.-	Cargas correspondientes a los procesos anódicos del mineral EBHSS obtenidos al iniciar el barrido en dirección positiva ( $Q_a$ ) y en dirección negativa ( $Q_a'$ ).	34
Tabla 3.6.-	Potenciales de circuito abierto (OCP) para EAHSS en medio de sulfatos.	49
Tabla 3.7.-	Cargas correspondientes a los procesos anódicos del mineral EAHSS obtenidos al iniciar el barrido en dirección positiva ( $Q_a$ ) y en dirección negativa ( $Q_a'$ ).	50
Tabla 4.1.-	Comparación entre resultados cronopotenciométricos y cronamperométricos	80

## CAPÍTULO 1.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la extracción de metales a partir de concentrados de minerales, se lleva a cabo por medio de dos tipos de procesos: pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos; de ambos, los pirometalúrgicos son los más antiguos. Por su parte los procesos pirometalúrgicos involucran etapas a altas temperaturas como tostación o fundición y refinación. El problema que se presenta en el tratamiento de sulfuros minerales, con la aplicación de estas tecnologías, es la producción de una gran cantidad de  $\text{SO}_2$  y de polvos que se dispersan en el aire (arcinas y partículas que contienen plomo).

Esto evidentemente ocasiona serios problemas ambientales ya que el  $\text{SO}_2$  es un compuesto tóxico. Por esta razón, la legislación sobre protección ambiental ha restringido las emisiones de azufre y, consecuentemente, la aplicación de dichos procesos requiere de trenes de tratamiento. De aquí que las empresas metalúrgicas demanden con mayor ahínco el desarrollo de nuevos procesos para evitar este grave problema de contaminación. Por otro lado los concentrados de zinc que llegan a la fundición son mezclas de minerales que contienen principalmente sulfuros de hierro, siendo esto último un problema para los hornos de soplo, ya que perjudica la eficiencia del proceso.

Como alternativa, se han desarrollado recientemente los procesos hidrometalúrgicos, los cuales comprenden etapas en las que el metal presente en los minerales se disuelve en medios acuosos, por medio de reacciones químicas de oxido-reducción, empleando un agente oxidante. Durante la etapa de lixiviación de estos procesos, ocurre una disolución oxidativa, lo cual involucra una transferencia de carga, donde el agente oxidante se reduce y el sulfuro se oxida a azufre elemental, y en algunos casos hasta compuestos de azufre con estados de oxidación más altos, tales como sulfatos y tiosulfatos, lo cual representa la principal ventaja con respecto a los procesos pirometalúrgicos.

Aunque se han desarrollado numerosas tecnologías para el tratamiento de minerales por medio de esta ruta, el proceso que más comúnmente se emplea a escala industrial es el desarrollado por la empresa Sherritt-Gordon Mines Limited, aplicado exitosamente hacia la recuperación de zinc, oro, uranio, níquel, cobalto y cobre. En este proceso los concentrados de zinc se lixivian en autoclaves con agitación, utilizando ácido sulfúrico y oxígeno a presión. La recuperación de zinc en la solución es del 98 al 99%. Las condiciones de presión y temperatura son de 12 atm y 150 °C, respectivamente.

Por otra parte, también se han realizado estudios sobre la disolución electroquímica de sulfuros metálicos, partiendo de que en el proceso de lixiviación, el agente oxidante modifica el potencial anódico en la superficie del mineral de manera favorable para facilitar su disolución. Por lo tanto, si el mineral posee una conductividad que permita un proceso dependiente del potencial, es posible entonces, sustituir el agente oxidante químico, por un potencial aplicado externamente, con el objeto de modificar el potencial anódico de manera selectiva.

En este contexto, la electroquímica ofrece una serie de beneficios que en muchos casos se pueden capitalizar para lograr procesos verdaderamente ecológicos, donde la cantidad de desechos emitidos al medio ambiente, así como el consumo de materias primas y de energéticos se minimiza a través de un diseño de procesos adecuado.

A partir de esto, se han investigado procesos de electrolixiviación, como solución a los problemas inherentes al procesamiento de minerales. Dichos procesos involucran reacciones electroquímicas heterogéneas cuyos resultados son: una corriente medible (flujo de electrones) y reacciones de transferencia de carga locales, (en la interfase entre el electrodo y la solución), además la velocidad de reacción es dependiente del potencial. Esto difiere de las reacciones redox homogéneas que ocurren en el proceso de lixiviación.

La aplicación exitosa de este tipo de procesos ha sido demostrado por INCO's en la electrólisis directa del sulfuro de níquel ( $Ni_2S_3$ ). Sin embargo, para minerales tales como el sulfuro de zinc, es preciso demostrar la factibilidad de aplicar el proceso de electrolixiviación, ya que el principal problema lo constituye la baja conductividad eléctrica que exhibe.

## **1.1 Antecedentes**

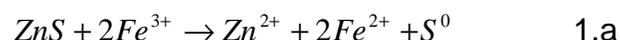
### **1.1.1 Estudios sobre la disolución de la esfalerita**

Los procesos de disolución de la esfalerita pueden clasificarse en tres tipos: disolución oxidativa, disolución no oxidativa y disolución reductora.

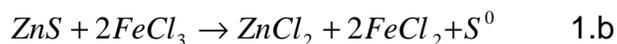
#### **1.1.1.1 Procesos de disolución oxidativa**

En los procesos de disolución oxidativa, las reacciones que ocurren son de naturaleza redox, donde el sulfuro del mineral se oxida y el agente oxidante se reduce.

En el estudio de la lixiviación de concentrados de zinc utilizando  $Fe_2(SO_4)_3$  como agente oxidante químico (Lochman y Pedlik, 1995, Verbaan y Crudwell, 1986, Suni et. al., 1989, Palencia y Dutrizac 1991, Dutrizac 1992), se ha demostrado que la formación del azufre elemental sobre la superficie del mineral inhibe el proceso de lixiviación ocasionando una disminución de la velocidad de disolución del zinc. Para remover el azufre se ha adicionado una pequeña cantidad de agente tensoactivo (lignosulfonatos) a la solución lixivante, encontrándose que la conversión aumenta hasta un 60%. La reacción de oxidación de la esfalerita vía ión férrico ocurre de acuerdo a la siguiente reacción (Lochman y Pedlik, 1995):



Asimismo, se han realizado estudios de lixiviación de la esfalerita utilizando cloruro férrico en la presencia de solventes orgánicos como el tetracloroetileno para disolver el azufre elemental formado por la reacción (Venkataswamy,1979),

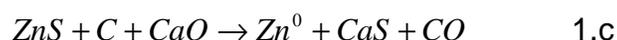


alcanzándose una recuperación del 95% del zinc presente en el concentrado, además es posible reciclar el solvente y recuperar el azufre en su forma elemental.

La disolución del sulfuro de zinc en medio de ácido clorhídrico con y sin adición de cloruro de sodio ha sido investigada por Majima y col. (1981), quienes establecieron que la velocidad de reacción era de primer orden con respecto a la concentración de ión hidrógeno y que la adición de iones cloruro aumentaba la velocidad de la disolución, atribuyendo dicho efecto a que estos iones reaccionan directamente con el mineral, siguiendo un mecanismo de reacción electroquímico. En este mismo medio Kolodziej y Adamski (1990), encontraron que la fracción de zinc extraída de la esfalerita depende de la concentración del ácido clorhídrico, de la temperatura y del potencial redox de la solución lixivante.

#### **1.1.1.2 Procesos de disolución reductora**

Este tipo de procesos ha sido estudiado por Robles y Córdova (2002), y consiste en reducir directamente la esfalerita con carbón (agente reductor) en presencia de cal (agente desulfurizante), a una temperatura de 1000°C por medio de la reacción:



La reducción de la esfalerita con carbón en presencia de cal se beneficia a través de la oxidación directa del ZnS por CaO para formar la especies intermedias de

ZnO (óxido de zinc) y  $\text{CaZnO}_4$ , el cual posteriormente sufre la reducción hacia CO, formando mezclas de Zn, ZnC, y CaS. En este proceso la conversión completa de la esfalerita se obtiene en menos de 20 minutos para la concentración molar de  $\text{ZnS:C:CaO}=1:2:2$ . La variable de mayor importancia es la temperatura ya que de esta depende la velocidad de reducción y por lo tanto la alta fracción reaccionante.

### 1.1.1.3 Procesos de disolución no oxidativa

La disolución no oxidativa ocurre por medio de reacciones químicas, sin que exista un cambio en el estado de oxidación formal de los átomos constituyentes del sólido. Se ha informado que la disolución no oxidativa de esfalerita utilizando ácidos, tiene bajas cinéticas de disolución. A este respecto Crundwell y Verbaan (1987), Dutrizac, (1992), realizaron estudios cinéticos sobre la disolución no oxidativa de la esfalerita no estequiométrica (con exceso de sulfuro) en medio de ácido sulfúrico. A través de estos estudios determinaron que a causa de la presencia de componentes no estequiométricos del ZnS, se presentaba primeramente una etapa de transferencia de electrones lenta para dar lugar a la formación de ZnS estequiométrico y posteriormente comenzaba la disolución química del concentrado involucrando la transferencia de iones a través de la doble capa eléctrica.

Locker y deBruyn (1969) establecieron que la velocidad de disolución no oxidativa de la esfalerita estaba controlada por la adsorción de iones hidrógeno en la superficie de la esfalerita. Este proceso se representa con la siguiente reacción:



#### **1.1.1.4 Estudios electroquímicos**

En relación al comportamiento electroquímico de minerales, se han empleado técnicas electroquímicas tales como la voltamperometría cíclica, cronoamperometría, cronopotenciometría (ver apéndice A), las cuales proporcionan información acerca de los procesos de disolución anódica del mineral, así como las etapas involucradas en el mecanismo de reacción. Estos estudios se llevan a cabo sustituyendo al agente oxidante químico por un potencial aplicado externamente, debido a que los sulfuros metálicos poseen una conductividad eléctrica suficiente que puede llegar a ser dependiente del potencial. Este hallazgo resulta de gran utilidad ya que en principio es posible seleccionar diferentes etapas del proceso de disolución, dependiendo del potencial aplicado.

Se ha reportado en algunos trabajos sobre los procesos de oxidación directa de los concentrados de zinc, que el sulfuro se recupera en su forma elemental, así como los iones zinc en solución para su posterior electrorecuperación. Estos estudios han demostrado que el azufre elemental producido anódicamente sobre la superficie de la esfalerita, incrementa la resistencia del electrodo, pasivando su electrodisolución [Narasagoudar, 1982].

Los ánodos se construyen compactando las partículas de esfalerita con un aglomerante, sin embargo uno de los problemas ha sido la fabricación de ánodos de conductividad eléctrica aceptable ya que la esfalerita es en sí un semiconductor que debe tales características a su contenido de hierro en solución sólida; otro problema que se presenta, es el decremento de la velocidad de electrodisolución con el tiempo, debido a la formación de una capa pasivante de azufre elemental, lo cual limita la transferencia de masa por difusión a través de ella. Cabe mencionar que el proceso de electrolixiviación de minerales solo ha cristalizado en un proceso comercial para el tratamiento de sulfuro de níquel.

Para llevar a cabo la electrolixiviación en el procesamiento de los concentrados de zinc, el reto principal a alcanzar, es un diseño eficiente del ánodo que permita la electrodisolución continua, sin los problemas de pasivación. En esta línea se han realizado varios estudios electroquímicos sobre la disolución anódica de concentrados de esfalerita en diferentes medios con el fin de establecer mecanismos de reacción electroquímicos.

Como antecedente de las disoluciones electroquímicas de los concentrados de zinc, Cisneros-González y col. (2001) realizaron un estudio completo del mecanismo de reacción para un concentrado de esfalerita en medio de percloratos, empleando técnicas electroquímicas y electrodos de pasta de carbón-mineral (CPE). El hallazgo principal fue que a bajos potenciales ( $E < 0.6V$  vs SCE) se formaba una capa pasivante de azufre sobre la superficie de la esfalerita, pero a potenciales mayores ( $E > 0.6V$  vs SCE) el sulfuro se oxidaba hacia estados de oxidación más altos, formando especies solubles tales como tiosulfatos y sulfatos. En este estudio electroquímico también se ratificó que la adición de cloruros, provocaba un aumento considerable de la electrodisolución del mineral y se corroboró que la respuesta electroquímica de la esfalerita se incrementaba a medida que la cantidad de hierro en solución sólida era mayor.

Asimismo se han realizado estudios electroquímicos en diferentes medios electrolíticos (cloruros, percloratos y sulfatos), encontrándose que existen diferentes procesos que controlan la velocidad de reacción en la disolución de la esfalerita para cada uno de ellos y se ha establecido que el medio de sulfatos es el que favorece más la electrodisolución de la esfalerita (Ahlberg, 1994); otras ventajas son su alta disponibilidad y bajo costo así como la existencia de una tecnología para recuperar el zinc de la solución lixivante de ácido sulfúrico. (Bernal, 1981). Otros estudios por vía electroquímica han sido los de Albergh y Absjörnsson (1994) quienes realizaron un estudio electroquímico sobre CPE-esfalerita, utilizando dos muestras de esfalerita con diferentes contenidos de hierro en solución sólida, los resultados obtenidos indicaron que la esfalerita con menor

contenido de hierro no presentaba respuesta electroquímica. Al parecer el hierro en solución sólida disminuye la brecha prohibida de la esfalerita, desde 4eV hasta 0.5eV, lo cual facilita la transferencia de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción (*ver apéndice B*). A este respecto se ha reportado que la electrodisolución anódica de la esfalerita es mayor conforme aumenta el contenido de hierro en solución sólida, ya que la presencia de un orbital “*d*” del hierro dentro de la estructura atómica de la esfalerita, crea una brecha energética estrecha entre las bandas de valencia y de conducción del mineral, facilitando así la transferencia de electrones desde la banda de valencia hacia la de conducción [Ahlberg y Ásbjörnsson, 1994 ; Crundwell, F.K.,1988].

Para mezclas de sulfuros minerales, Cruz-Gaona et al. (2001), realizaron estudios electroquímicos mostrando el efecto de las interacciones galvánicas entre minerales como FeS<sub>2</sub> y ZnS, entre otros, determinándose que el sulfuro de zinc ofrecía una protección galvánica sobre la pirita, ya que esta última posee un potencial de reposo (corrosión) mayor. Esto ocasiona que la esfalerita se oxide primero y conforme esta se agota, la pirita aumenta su reactividad .

## **1.2 Problema de estudio**

El problema que se pretende abordar en este trabajo es explorar la posibilidad de disolver el sulfuro de zinc por medio de un potencial aplicado externamente. Con este fin se realizarán primeramente estudios de microelectrólisis sobre electrodos de pasta de carbón-mineral, para dos concentrados sulfurados de zinc, con diferentes contenidos de hierro en solución y de hierro en forma pirita. El medio electrolítico utilizado será el de sulfatos a diferentes valores de pH . La finalidad de los estudios de microelectrólisis será hallar condiciones de potencial y pH bajo los cuales pueda llevarse a cabo la electrodisolución de la esfalerita. Posteriormente los resultados de la microelectrólisis se aplicarán hacia la electrodisolución masiva del mineral, en un reactor electroquímico tridimensional de flujo paralelo.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Investigar los procesos involucrados en la electrolixiviación del sulfuro de zinc, sustituyendo el agente oxidante químico por la aplicación de un potencial externo.

### **1.3.2 Objetivos particulares**

1. Estudiar los procesos involucrados en la electrolixiviación de concentrados de zinc, sustituyendo el agente oxidante químico por la aplicación de un potencial externo.
2. Establecer condiciones experimentales de pH y potencial bajo las cuales es posible electrodisolver esfalerita en medio de sulfatos, sin los problemas de la pasivación, a partir de experimentos con voltametría cíclica y cronoamperometría, mediante el uso de electrodos de trabajo conformados por pasta de carbón y mineral (CPE-ZnS).
3. Explorar la posibilidad de llevar a cabo la electrodisolución masiva de concentrados de zinc en un reactor electroquímico.

## **CAPÍTULO 2.**

## **EXPERIMENTACIÓN**

### **2.1 Experimentos de microelectrólisis sobre CPE-ZnS.**

#### **2.1.1 Estrategia experimental**

1. Estudio de voltamperometría cíclica de la esfalerita, utilizando como electrolitos soporte 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1M y 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con el fin de determinar la influencia del pH. Para ello se eligió una ventana de potencial de E[1,-2V vs SSE] donde es posible apreciar todos los procesos de oxido-reducción del mineral. Todos los estudios se llevaron a cabo a condiciones ambientales de presión y temperatura.
2. Elección de las condiciones de pH, bajo las cuales se lleva a cabo una mayor electrodisolución de la esfalerita.
3. Elección de las condiciones de potencial, en las cuales se presenta la oxidación del sulfuro hasta los estados de oxidación correspondientes a sulfatos y tiosulfatos,

Estas condiciones de operación se aplicarán en la electrodisolución masiva de la esfalerita en un reactor electroquímico.

#### **2.1.2. Parte experimental**

##### **2.1.2.1 Equipos**

Las mediciones voltamperométricas se efectuaron con un potencióstato, modelo AUTOLAB, conectado a una computadora, para el control experimental y adquisición de datos, a través del software GPES.

La morfología superficial se analizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol modelo JSM 6300.

El análisis de la composición química de las muestras, así como la cuantificación del ión metálico electrodisuelto se realizó por la técnica de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica de la marca Varian, modelo SpectrAA-20.

### 2.1.2.2 Celda electroquímica

Para el estudio voltamperométrico se utilizó una celda electroquímica de vidrio pyrex convencional, con una capacidad de 100ml, provista de una tapa de cuatro orificios adaptados para colocar un sistema de 3 electrodos: electrodo de trabajo, electrodo auxiliar, el electrodo de referencia y además la inyección de nitrógeno.

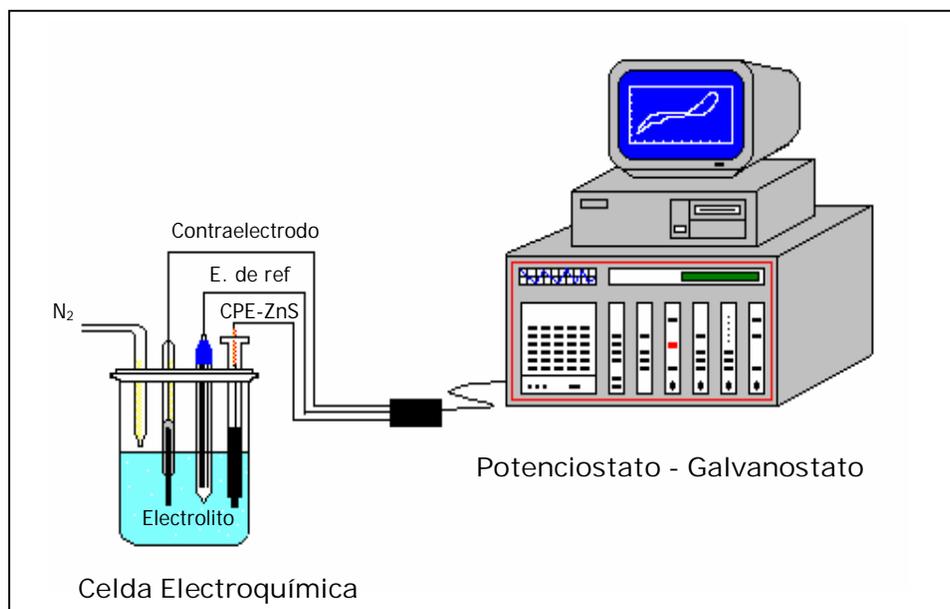


Figura 2.1 Diagrama del experimento de microelectrólisis

### **2.1.2.3 Electroodos**

El electrodo de trabajo estaba constituido de pasta de carbón con mineral, aglomerado con aceite de silicón, con un área de  $0.0314 \text{ cm}^2$ . La superficie del electrodo se pulió con un disco Carbimet piper (Buhler 600).

El electrodo auxiliar o contraelectrodo fue una barra de grafito de marca Alfa Aeser, Johnson Matthey, con 99.9995% de pureza, con 0.6 cm de diámetro y 9 cm de largo. El electrodo de referencia fue el electrodo saturado de sulfato mercurioso (SSE por sus siglas en ingles), marca Tacussel, el cual fue conectado a la celda principal mediante un capilar de Luggin,

### **2.1.2.4 Materiales y reactivos**

Se utilizaron dos concentrados de esfalerita obtenidos a partir de procesos de flotación proporcionados por Servicios Industriales Peñoles, S.A de C.V. Las muestras de mineral fueron separadas por tamaños en 4 mallas de acero inoxidable marca Mont-Inox. El mineral que se utilizó para los estudios fue el correspondiente al de las mallas  $-300+400$  mallas, equivalente a  $37\mu\text{m}$ . Las soluciones de trabajo para estos estudios fueron: 0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1M y 1.7M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dichas soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistencia específica de  $18.2 \text{ m}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

### **2.1.2.5 Procedimiento experimental**

Los electrodos de pasta de carbón se prepararon haciendo una mezcla de grafito con la especie electroactiva, adicionándole un aglomerante. El procedimiento es como sigue (ver figura 2.2):

- a) Se mezclaron 0.7g de grafito con 0.3g de esfalerita molida en un mortero de ágata, hasta lograr una distribución homogénea del mineral en el grafito. El material aglomerante de esta mezcla fue aceite de silicón.
- b) Posteriormente la pasta se introdujo en un tubo de plástico (émbolo de una jeringa de insulina) de 7 cm de largo y un diámetro interior de 0.2 cm. El contacto eléctrico se hizo con una conexión de cobre-platino, unida mediante una soldadura de plata.
- c) Después de cada medición la superficie activa del electrodo era renovaba con la ayuda del émbolo de la jeringa, a la vez que se compactaba la pasta en el tubo, eliminándose el aire del dispositivo. A continuación la superficie del electrodo se nivelaba con un disco Carbimet Piper (Buhler 600). Al mismo tiempo la solución electrolítica se burbujeaba con nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto.

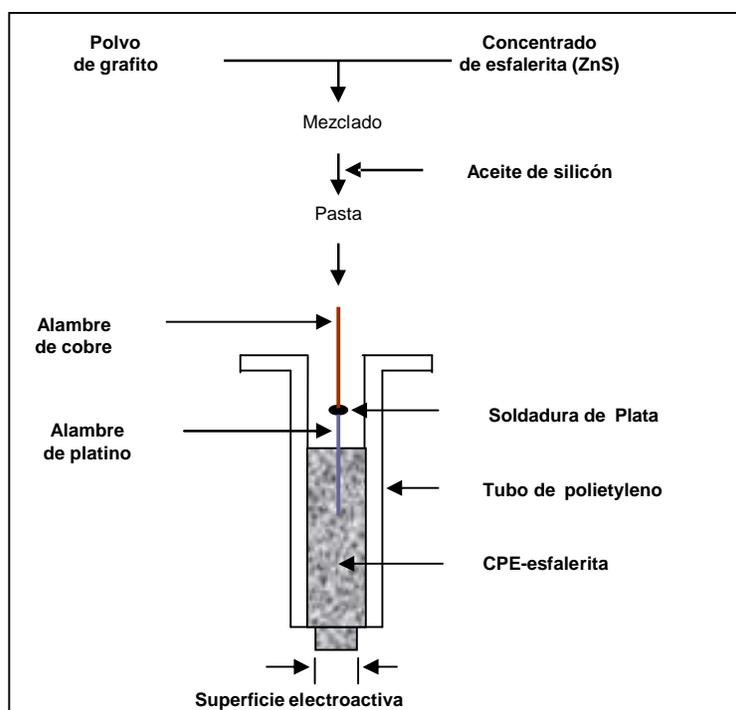


Figura 2.2. Procedimiento para elaborar CPE-Mineral

## **2.2 Experimentos de macroelectrólisis en un reactor electroquímico**

### **2.2.1 Estrategia experimental**

1. Realizar electrólisis a condiciones ambientales, aplicando las condiciones de potencial y pH que se encontraron en el estudio de microelectrólisis.
2. Monitorear la concentración de metal disuelto, durante el tiempo que dure el experimento con el fin de cuantificar el índice de recuperación del mismo. La técnica analítica cuantitativa que se empleará para dicho fin será la espectrofotometría de absorción atómica.
3. Realizar estudio de caracterización voltamperométrica, sobre CPE-esfalerita-electrolixiviada, es decir, después de llevar a cabo la electrólisis.

La variable independiente en estos experimentos será el potencial, por otro lado la variable dependiente será la concentración de metal presente en el medio de disolución.

### **2.2.2. Parte experimental**

#### **2.2.2.1 Equipos**

Las mediciones cronopotenciométricas se efectuaron con un potenciostato EG&G de Princeton Applied Research. Las respuestas a las perturbaciones aplicadas fueron registradas por una computadora personal.

Las mediciones voltamperométricas y cronoamperométricas se efectuaron con un potenciostato, modelo AUTOLAB, conectado a una computadora con el software GPES, para el control experimental y adquisición de datos.

### **2.2.2.2 Reactor electroquímico**

Para efectuar la electrolisis se utilizó un reactor electroquímico tridimensional de flujo paralelo (*flow-through*), de geometría cilíndrica donde los electrodos están colocados en forma paralela. Ambos se encuentran fijos por medio de bridas y soportes roscados. El material de la estructura del reactor es de nylamide y acrílico, con una capacidad de 1L y un orificio para adaptar el electrodo de referencia. En la figura 3.3 se muestra el esquema experimental de la macroelectrólisis.

### **2.2.2.3 Electrodo**

El electrodo de trabajo estuvo conformado por una tela de grafito, en cuyo interior se colocaban 10 gramos de mineral perfectamente esparcidos. Posteriormente esta tela se colocaba dentro de una malla de plástico, la cual se cosía a su alrededor con el fin de sellarla para que el mineral no saliera por la abertura realizada para introducir el mineral. La geometría del electrodo era circular con un diámetro de 9 cm.

El electrodo auxiliar o contraelectrodo eran mallas de acero inoxidable con diámetro de 9 cm y un tamaño de malla de 100 equivalente a 0.149mm. Se utilizaron 5 mallas de acero, con el fin de aumentar el área del contraelectrodo.

El electrodo de referencia fue el de sulfatos saturado (SSE por sus siglas en ingles), marca Tacussel, el cual fue conectado al reactor electroquímico mediante un capilar de Luggin.

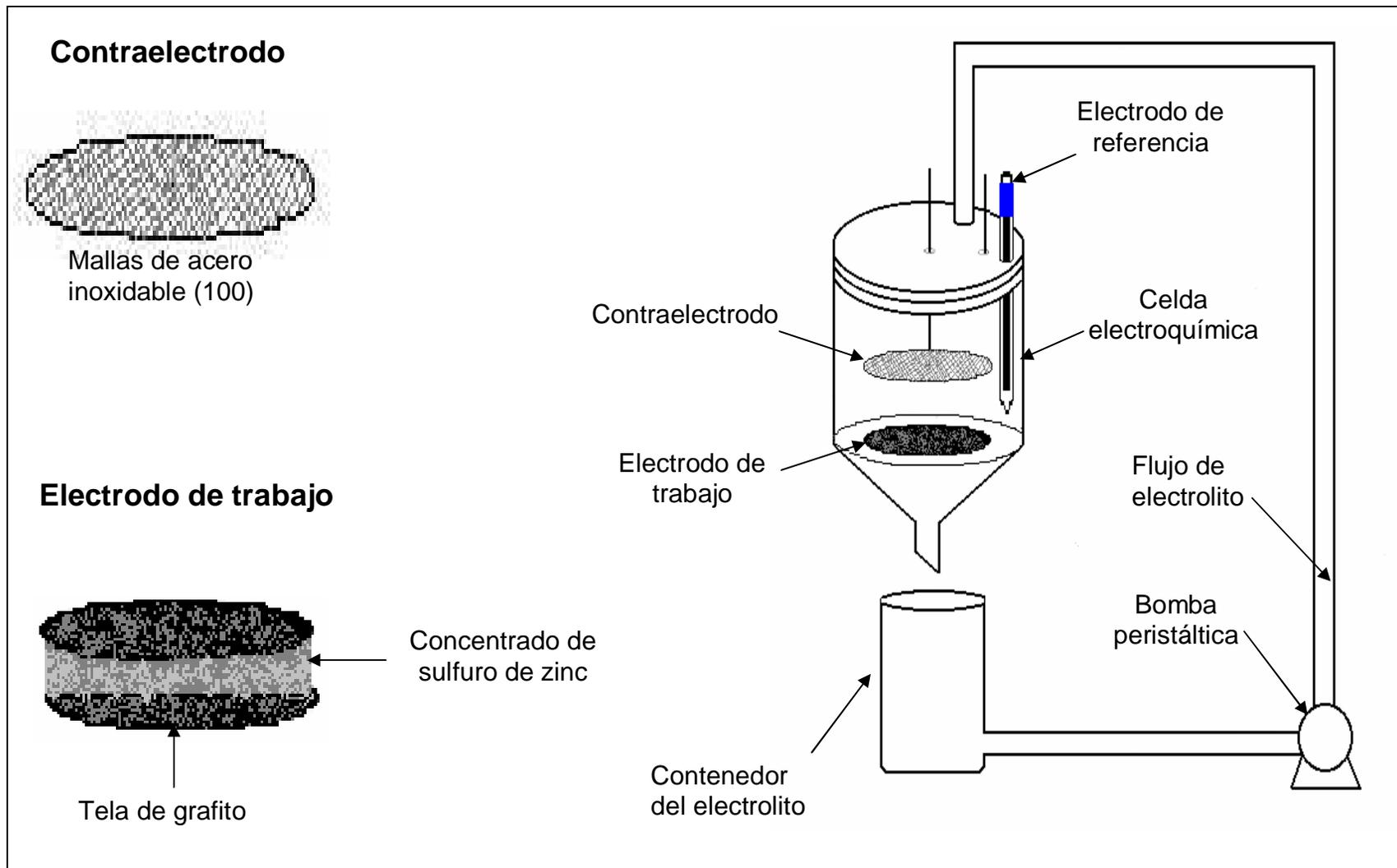


Figura 3.3 Esquema del reactor electroquímico

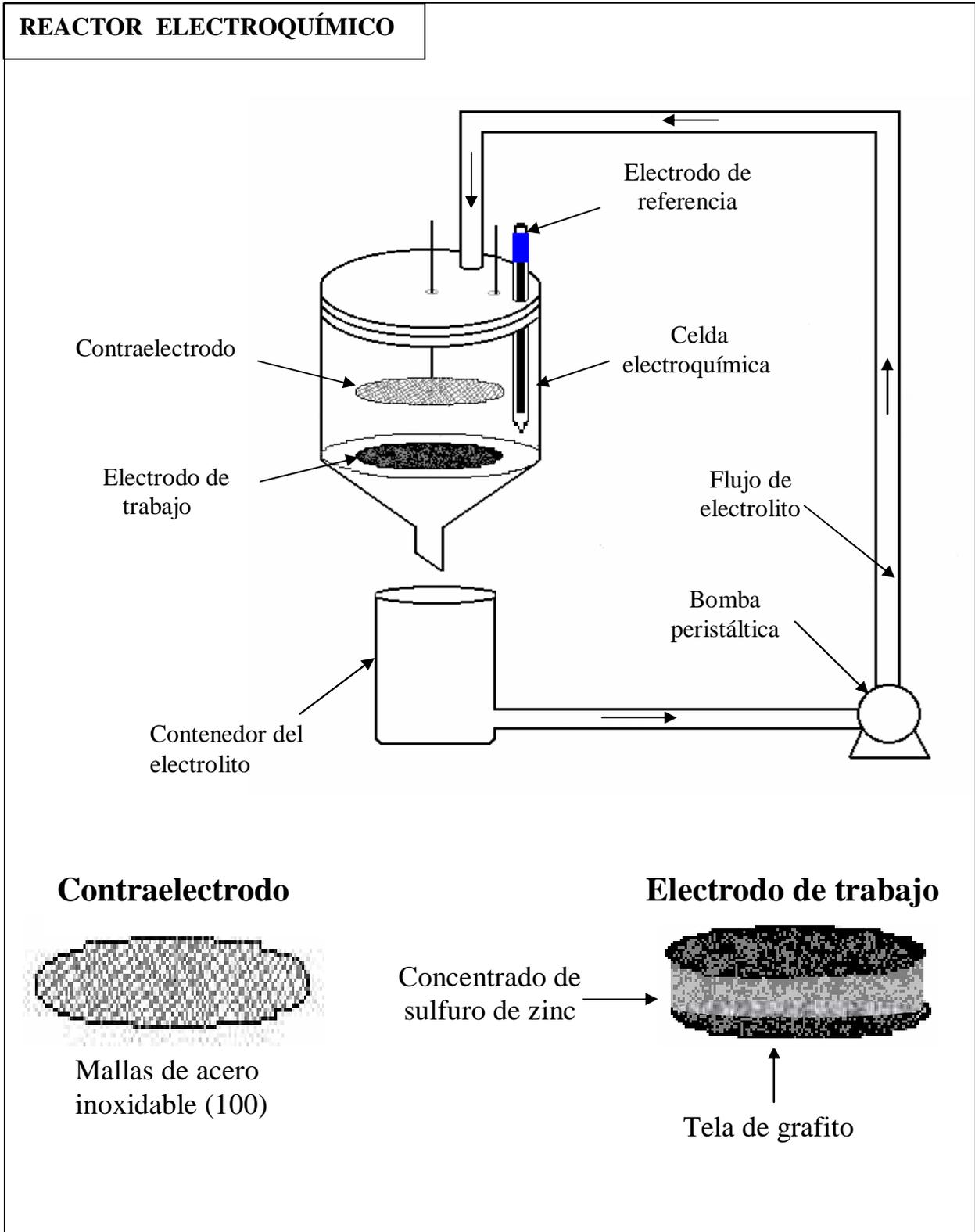


Figura 2.3 Esquema del reactor electroquímico

#### **2.2.2.4 Reactivos y soluciones**

Las soluciones de trabajo para estos estudios fueron: 0.1M y 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dichas soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistencia específica de 18.2MΩ<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

#### **2.2.2.5 Procedimiento experimental**

El procedimiento para llevar a cabo la electrolisis en el reactor electroquímico es el siguiente:

1. La tela de grafito (que formara parte del electrodo de trabajo), se remoja 5 días en la solución de trabajo (sulfatos), con el fin de obtener una buena respuesta electroquímica.
2. Antes de la experimentación se introducen 10g de mineral dentro de la tela de grafito, procurando que se distribuya lo mas uniformemente posible. A continuación la tela de grafito se coloca dentro de una malla de plástico, con el fin de evitar que se rompa al paso del fluido.
3. Se coloca en la estructura del reactor el electrodo de trabajo, descrito anteriormente, el contraelectrodo que está constituido de 5 mallas de acero inoxidable, y el electrodo de referencia.
4. Mediante una bomba peristáltica se alimenta la solución electrolítica al reactor, manteniendo constante el nivel de la solución dentro del reactor.

5. Se hacen las conexiones de cada uno de los electrodos al potenciostato y se registra el OCP, posteriormente se impone un pulso de potencial durante un intervalo amplio de tiempo, y se van registrando los valores de corriente y carga que pasan por el sistema.
  
6. Se toma una muestra de solución cada hora y posteriormente se cuantifica la concentración de zinc y hierro en la disolución de trabajo, mediante la técnica de absorción atómica.

## CAPÍTULO 3 . MICROELECTRÓLISIS

### 3.1 Caracterización mineralógica del concentrado de zinc

Con el fin de determinar la composición de la esfalerita, todas las muestras fueron caracterizadas química y mineralógicamente. Se realizó un estudio de microscopía electrónica de barrido, para dos concentrados de zinc, provenientes de las unidades mineras Bismarck y Rey de Plata. El microanálisis de las partículas de esfalerita se realizó bajo el modo de electrones retrodispersados (BSE), empleando la técnica de fluorescencia de Rayos X, así como las señales de longitud de onda (EDS). En la siguiente tabla se presentan los resultados de este análisis en por ciento peso para cada elemento:

<b>Elemento</b>	<b>ZnS (Bismarck) (%w)</b>	<b>ZnS(Rey de Plata) (%w)</b>
<b>Zn</b>	57.2	65.6
<b>Fe</b>	9.7	1.3
<b>S</b>	33.1	33.2

Tabla 3.1. Composición de las partículas de esfalerita por microanálisis

La cantidad de hierro detectada por esta técnica corresponde al hierro en solución sólida<sup>1</sup> con la esfalerita. Usualmente la esfalerita viene acompañada de otros sulfuros minerales tales como la pirita y en el caso de los concentrados de estudio, se reportó que además está presente el sulfuro de hierro (pirita).

---

<sup>1</sup> Se denomina hierro en solución sólida, a aquellos átomos de hierro que se encuentran sustituyendo a los de zinc en la red cristalina de la esfalerita.

Para cuantificar el contenido total de hierro presente en ambos minerales se realizó un análisis químico, que consistió primeramente en la digestión de las muestras de esfalerita con agua regia. Posteriormente se hizo la identificación de los metales en solución, utilizando la técnica espectrofotométrica de absorción atómica, cuyos resultados se reportan en la siguiente tabla:

<b>Elemento</b>	<b>ZnS (Bismarck) (%w)</b>	<b>ZnS(Rey de Plata) (%w)</b>
<b>Zn</b>	54.33	50
<b>Fe</b>	13	7

Tabla 3.2. Resultados de la cuantificación de metales por absorción atómica

A partir de estos resultados se observa que los dos concentrados poseen una cantidad adicional de hierro, como pirita, en mayor ocurrencia para el concentrado de zinc proveniente de la unidad minera Rey de Plata.

Con base en esto, el concentrado proveniente de Rey de Plata puede clasificarse como un sulfuro de zinc (esfalerita) con una pequeña cantidad de hierro en solución sólida así como cantidades importantes de pirita; por otro lado el concentrado de Bismarck es un sulfuro de zinc y hierro S(Zn,Fe), debido a su alto contenido de hierro en solución sólida, cuya relación con respecto al zinc es aproximadamente 1:6; además este concentrado contiene una cantidad de pirita menor a la del concentrado de Rey Plata.

## **3.2 Comportamiento electroquímico de la esfalerita en medio de sulfatos**

En esta sección se presenta el estudio voltamperométrico de la esfalerita, en el medio de sulfatos a diferentes valores de pH, empleando para ello electrodos de pasta de carbón-mineral, y un material aglomerante no conductor (aceite de silicón). Los electrodos preparados a partir de este tipo de aglomerantes son adecuados para estudiar el comportamiento electroquímico de compuestos minerales que no exhiben una buena conducción electrónica, como es el caso de la esfalerita. Algunas ventajas de estos electrodos es que presentan baja solubilidad en sistemas acuosos; por otro lado, la especie electroactiva localizada en el seno del material del electrodo no participa en la reacción electroquímica debido a las propiedades aislantes del aglomerante, tomando parte en ésta solamente aquellas especies que se encuentran en la interfase electrodo-solución.

### **3.2.1 Determinación de los límites de electroactividad**

Antes de estudiar el comportamiento de la esfalerita en el medio de sulfatos, se consideró necesario determinar el límite de electroactividad del electrodo de pasta de carbón sin la presencia de esfalerita. Esto consistió en registrar la respuesta electroquímica (corriente), en el intervalo de potencial para el cual se requieren estudiar las características de la esfalerita. Esto permite asegurar que el medio electrolítico no presente ningún proceso electroquímico que interfiera con los procesos presentados por el mineral. Para tales fines se trazaron los voltamperogramas (blancos), en los medios electrolíticos de sulfato de sodio y de ácido sulfúrico, pH=7(0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH=2(0.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivamente.

Primeramente se registró el potencial de circuito abierto, OCP (por sus siglas en inglés), el cual fue establecido en un valor constante cinco minutos previos al trazado del voltamperograma. El cálculo de las densidades de corriente se hizo considerando el área transversal del electrodo que fue de 0.0314 cm<sup>2</sup>.

En la **Figura 3.1** se muestra la respuesta electroquímica, obtenida para cada pH, a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , en el intervalo de potencial  $-2 \leq E \leq 1 \text{ V}$ , iniciando el barrido en dirección anódica, a partir del OCP de  $-0.11\text{V}$  para  $\text{pH}=7$ ;  $-0.08\text{V}$  para  $\text{pH}= 2$ ; y  $-0.04\text{V}$  para  $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ .

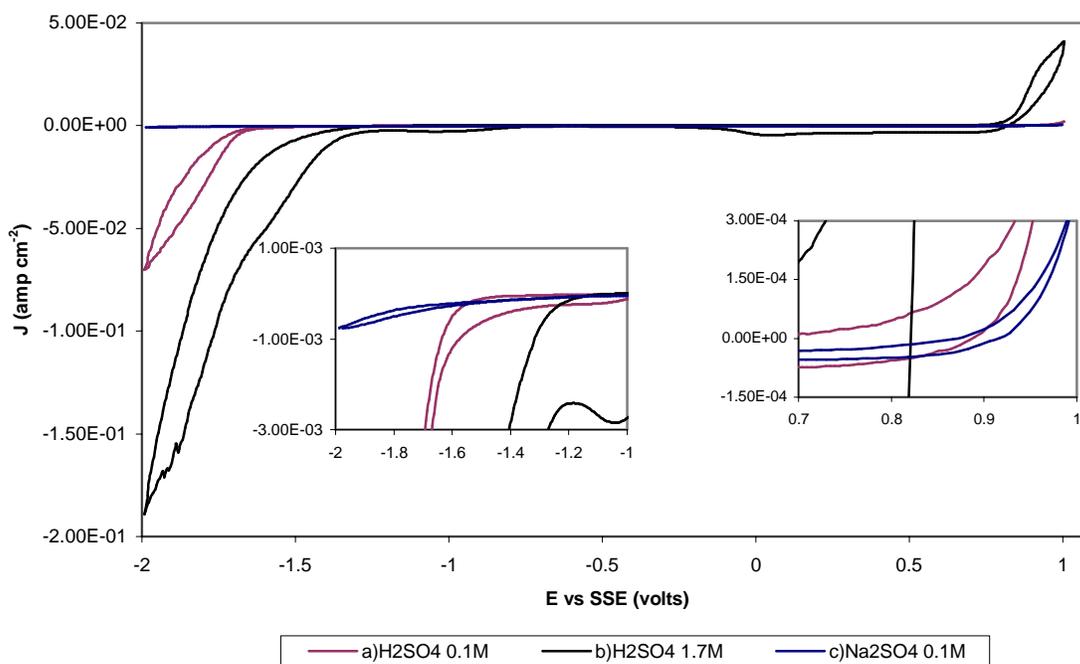
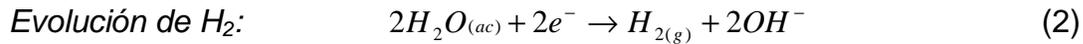
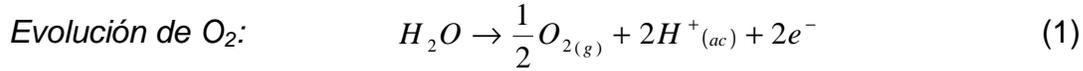


Figura 3.1. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-grafito inmerso en soluciones, a)  $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=2$ ), b)  $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ , c)  $0.1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=7$ ). Dirección positiva,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

En los voltamperogramas se observa que inicialmente el valor de la corriente es cero lo cual es característico de la ausencia de cualquier proceso de oxidación. Posteriormente se inicia un proceso, el cual comienza en el potencial de  $0.60 \text{ V}$  a  $\text{pH}=7$ ,  $0.70\text{V}$  a  $\text{pH}= 2$  y  $0.85 \text{ V}$  a  $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ , este proceso se asocia con la oxidación del agua, (evolución de oxígeno), ya que no existe ninguna sustancia electroactiva en el electrodo de trabajo, bajo las condiciones de estudio.

En el barrido inverso se observa un proceso de reducción que comienza en  $-1.2\text{V}$  para  $\text{pH}=7$ ,  $-1.0\text{V}$  para  $\text{pH}=2$  y  $-0.7\text{V}$  para  $1.7\text{M H}_2\text{SO}_4$ , el cual corresponde a la reducción del agua (evolución de hidrógeno). Estos procesos se pueden representar con las siguientes reacciones:



De estos resultados se puede establecer que en el intervalo de potencial correspondiente a  $-1.02 \leq E \leq 0.85V$  para pH=7;  $-1.54 \leq E \leq 0.7V$  para pH=2 y  $-0.7 \leq E \leq 0.6V$  para 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no ocurre ninguna reacción de reducción u oxidación que pudiera enmascarar a las reacciones de la sustancia electroactiva.

### **3.2.2 Influencia del contenido de hierro en solución sólida con la esfalerita y en forma de pirita**

Se ha comprobado, a través de numerosos estudios, que el contenido de hierro en solución sólida afecta la respuesta electroquímica de la esfalerita, presentándose procesos de oxidación más importantes a medida que el contenido de hierro aumenta. Algunos de estos estudios, son los reportados por Ahlberg y col. (1994), donde se comparan dos muestras con diferentes contenidos de hierro (0.8%w y 12.3%w) en solución sólida, encontrándose que la muestra con menor contenido de hierro en solución sólida no presentó respuesta electroquímica. En otros estudios realizados por Cisneros-González (2001), donde se estudiaron dos muestras de esfalerita, una de tipo natural (0.43%Fe) y la otra proveniente de un concentrado de flotación (13.8%Fe), se encontraron resultados similares a los anteriores.

En este trabajo se estudian dos muestras de esfalerita con diferentes contenidos de hierro en solución y pirita: la primera es una muestra de esfalerita con bajo contenido de hierro en solución sólida pero alto contenido de pirita (EBHSS) y la segunda es una muestra de esfalerita con alto contenido de hierro en solución sólida pero bajo contenido de pirita (EAHSS). Resulta interesante comparar la respuesta electroquímica de ambos minerales, para establecer cual de estas dos opciones tiene una mayor influencia sobre la electrodisolución del sulfuro de zinc.

En las **Figuras 3.2, 3.3 y 3.4** se muestra comparativamente el comportamiento electroquímico de ambos minerales, para pH=7 (0.1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH=2 (0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iniciando el barrido voltamperométrico en dirección positiva a partir del OCP, a la velocidad de barrido de 100 mV·s<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos indican que el mineral EBHSS presenta procesos de oxidación y reducción más importantes que el mineral EAHSS, para cualquier valor de pH. No obstante esta diferencia, algunos procesos de reducción son muy similares y tienen lugar casi bajo los mismos potenciales. A pH=7, el proceso de reducción (B) del mineral EAHSS no se observa en el mineral EBHSS; a pH=2 el proceso (B) de reducción para el mineral EBHSS parece conjuntar los procesos de reducción (B') y (C') del mineral EAHSS; para 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, los procesos de reducción de ambos minerales son idénticos diferenciándose únicamente por el valor de sus corrientes de pico catódico. Por otra parte es importante resaltar que a medida que disminuye el pH del electrolito, la corriente asociada al proceso de oxidación (A) aumenta, obteniéndose las mayores corrientes de oxidación a 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

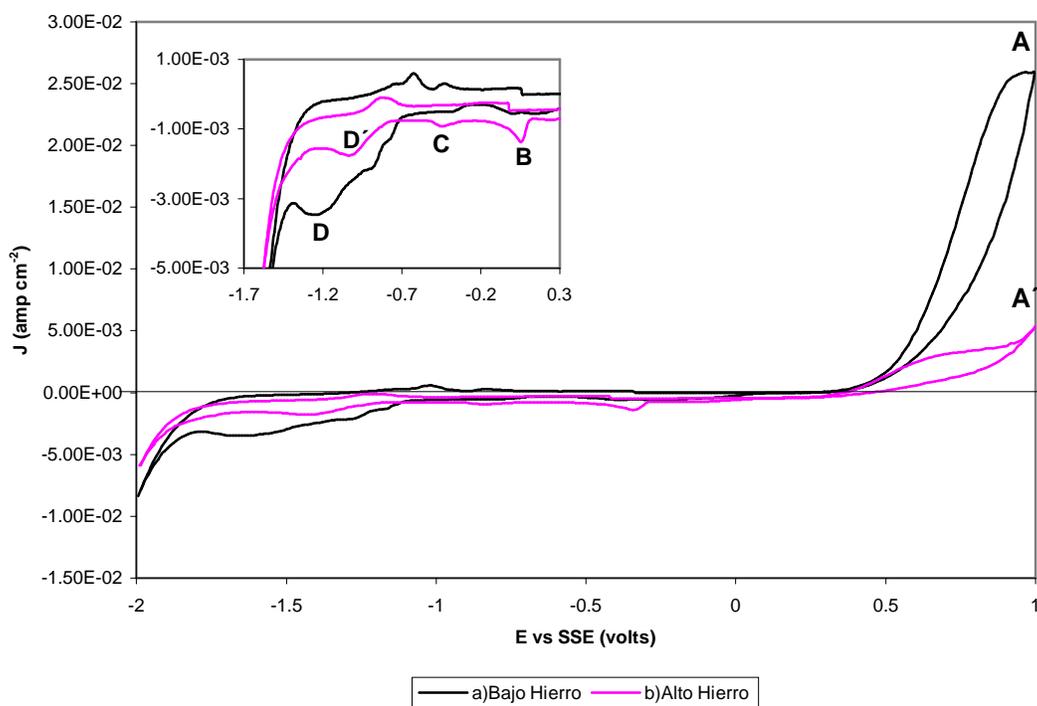


Figura 3.2. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=7, a) Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección positiva,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

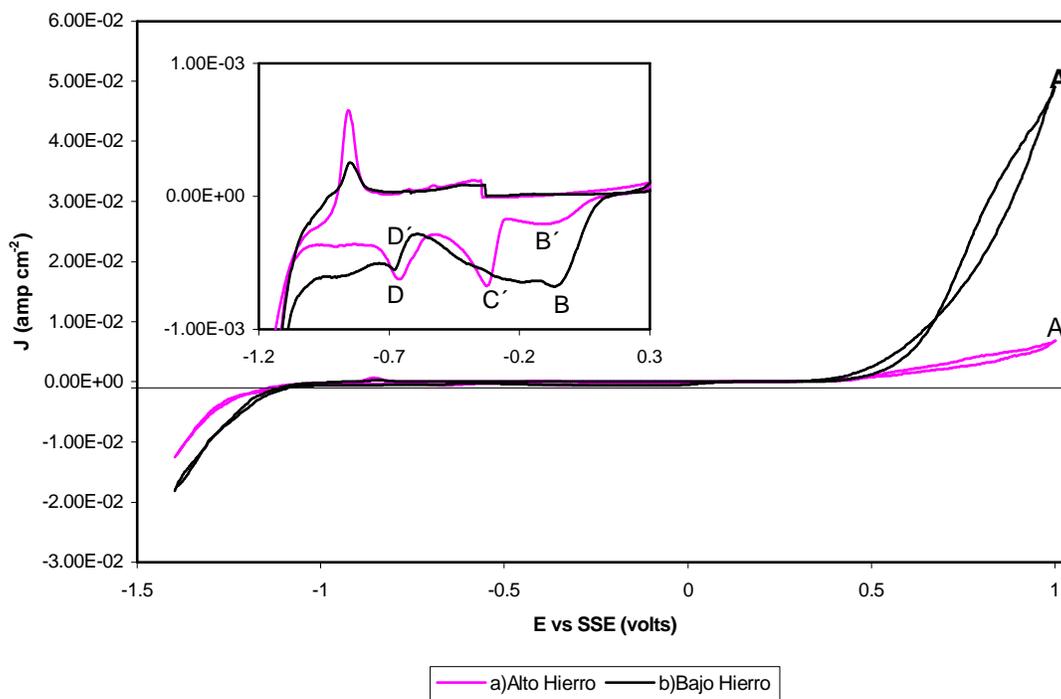


Figura 3.3. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $H_2SO_4$ , pH=2, a) Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

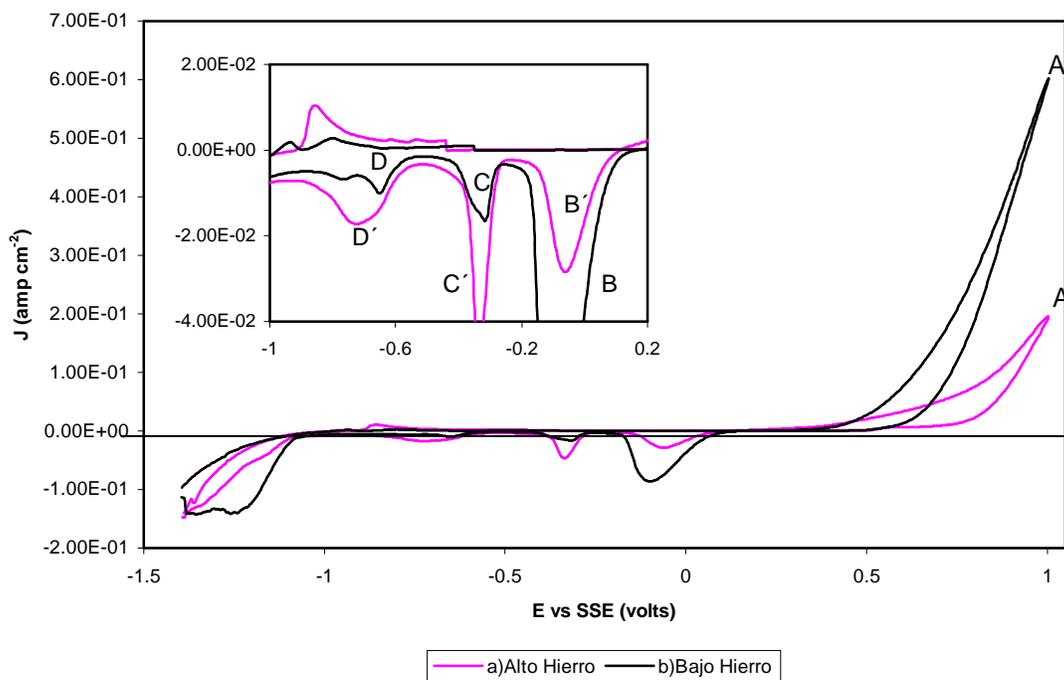
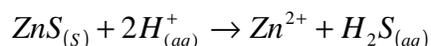


Figura 3.4. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $H_2SO_4$ . a) Bajo hierro en solución sólida, b) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Este comportamiento también ha sido reportado por Narasagoudar (1982), quien realizó estudios sobre la disolución anódica de la esfalerita en medio de ácido sulfúrico, encontrando que a medida que el pH disminuía la velocidad de electrooxidación (I) aumentaba. Esto se atribuyó a que el ión  $H^+$  participaba en la disolución química de la esfalerita por medio de la reacción,



presentándose la formación de  $H_2S$ , el cual era oxidado durante la disolución anódica del concentrado, motivo por el cual se detectaba una mayor densidad de corriente.

Analizando la influencia del contenido de hierro en solución sólida con la esfalerita, se encuentran anomalías con respecto a los hallazgos de otros autores, ya que el mineral con menor contenido de hierro en solución (EBHSS), presenta procesos de oxidación más importantes que la esfalerita que contiene una mayor cantidad de hierro en solución (EAHSS). Sin embargo, en el caso de estudio, además del hierro en solución sólida, este ión metálico se halla en forma de pirita, situación que podría estar afectando el comportamiento electroquímico del mineral.

Es bien sabido que cuando dos sulfuros minerales están en contacto en una solución acuosa ácida, el mineral que está más abajo en la serie electromotriz se disuelve rápidamente mientras que el que se localiza más arriba en la serie, queda protegido galvanicamente. Mehta y Murr (1983) examinaron varios pares galvánicos, entre ellos, el par esfalerita-pirita, y observaron que cuando la cantidad de pirita en contacto con la esfalerita se incrementaba, la velocidad de lixiviación de esta última también aumentaba. En la **Tabla 3.3** se muestran los potenciales de reposo (corrosión) de algunos sulfuros minerales. Los sulfuros minerales con potenciales de reposo más positivos, actúan como cátodos en un par galvánico, mientras que los que poseen potenciales más negativos, actúan como ánodos.

Mineral	Formula química	E vs SHE (V)
Pirita	FeS <sub>2</sub>	0.63
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	0.52
Calcocita	Cu <sub>2</sub> S	0.53
Covelita	CuS	0.42
Galena	PbS	0.28
Esfalerita	ZnS	-0.24

Tabla 3.3. Potenciales de reposo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para sulfuros minerales (Metha y Murr, 1983)

La interacción de varios sulfuros metálicos fue también estudiada por Cruz-Gaona (2000), demostrando que en una mezcla de estos sulfuros minerales, la esfalerita ofrecía una protección galvánica sobre la pirita, de tal manera que cuando se realizaba la lixiviación, el mineral que se disolvía primero y en forma cuantitativa era la esfalerita y conforme esta se iba agotando, la pirita incrementaba su reactividad. Sin embargo, al sobrepotencial que se está aplicando al sistema de estudio, la influencia del par galvánico no puede ser establecida con claridad, a diferencia de los sistemas de lixiviación vía agente oxidante.

Al parecer el proceso de oxidación es más importante para la EBHSS, porque en el intervalo de potencial de estudio ocurre además la oxidación de la pirita, mineral que está presente en cantidades apreciables en este concentrado de zinc. Para corroborar esta hipótesis se trazaron voltamperogramas sobre CPE-EAHSS (que es el mineral que presenta una menor respuesta electroquímica), adicionando a este electrodo un 10% peso de pirita, empleando los mismos medios electrolíticos a diferentes valores de pH.

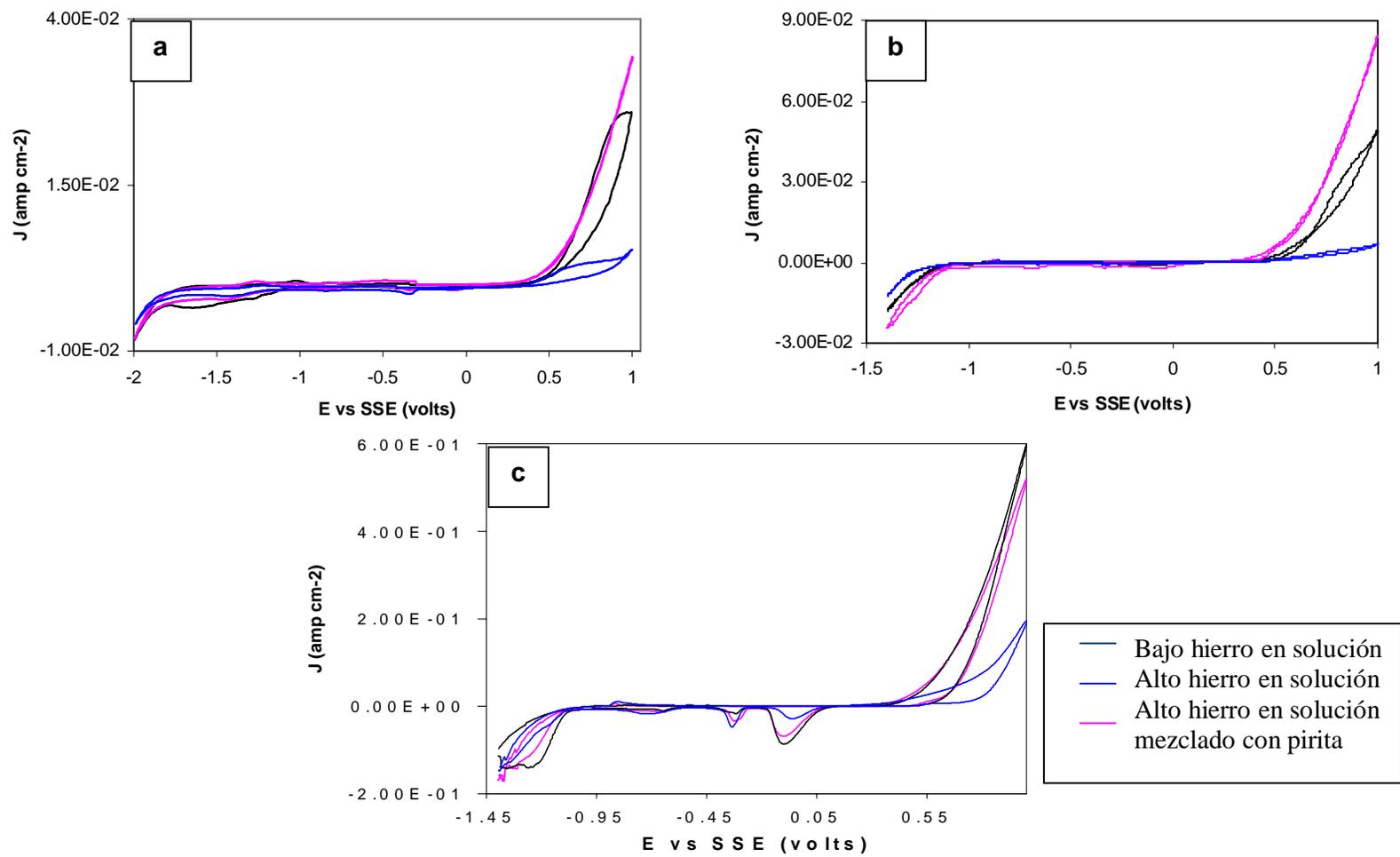


Figura 3.5. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-Esfalerita (70:30 peso) con adición de pirita al mineral EAHSS, para a) pH=7, b) pH=2, c) 1.7M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la **Figura 3.5**, se observa que al adicionar pirita al CPE-EAHSS, la corriente de oxidación aumenta significativamente para cualquier medio electrolítico, ratificándose que la electrooxidación del mineral EBHSS a altos sobrepotenciales se debe principalmente a la oxidación de la pirita, lo cual puede ser identificado a través de sus productos de reducción, aunque es razonable suponer que la oxidación de la esfalerita sigue ocurriendo, por ser el mineral más predominante en el concentrado de zinc.

Por otro lado es importante caracterizar los picos de reducción para establecer su correspondencia con los productos de oxidación. Para su identificación se trazaron voltamperogramas sobre CPE-Pirita a las mismas condiciones de concentración y pH, comparándose luego con los obtenidos para las dos muestras de esfalerita.

Las **Figuras 3.6, 3.7, 3.8**, presentan la comparación entre los comportamientos voltamperométricos de las muestras de esfalerita y de pirita. A pH 7, **Figura 3.6**, puede observarse que los procesos catódicos de los concentrados de zinc corresponden a la reducción de las especies formadas durante la oxidación anódica de la pirita presente en el concentrado. Únicamente el proceso (C) del mineral EAHSS difiere del comportamiento típico de la pirita. Por lo tanto, este proceso catódico podría atribuirse a la reducción de los productos de oxidación del hierro en solución sólida.

En la **Figura 3.7** se observa que los voltamperogramas trazados a pH 2, muestran una gran similitud en sus procesos de reducción, solo que el proceso (B) del mineral EBHSS y la pirita, parece conjuntar los procesos (B') y (C') del mineral EAHSS. Para 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **Figura 3.8**, es de notar que el proceso (C) no es característico del comportamiento típico de la pirita, con respecto a los demás procesos de reducción estos son los mismos, difiriendo únicamente en la corriente asociada a ellos.

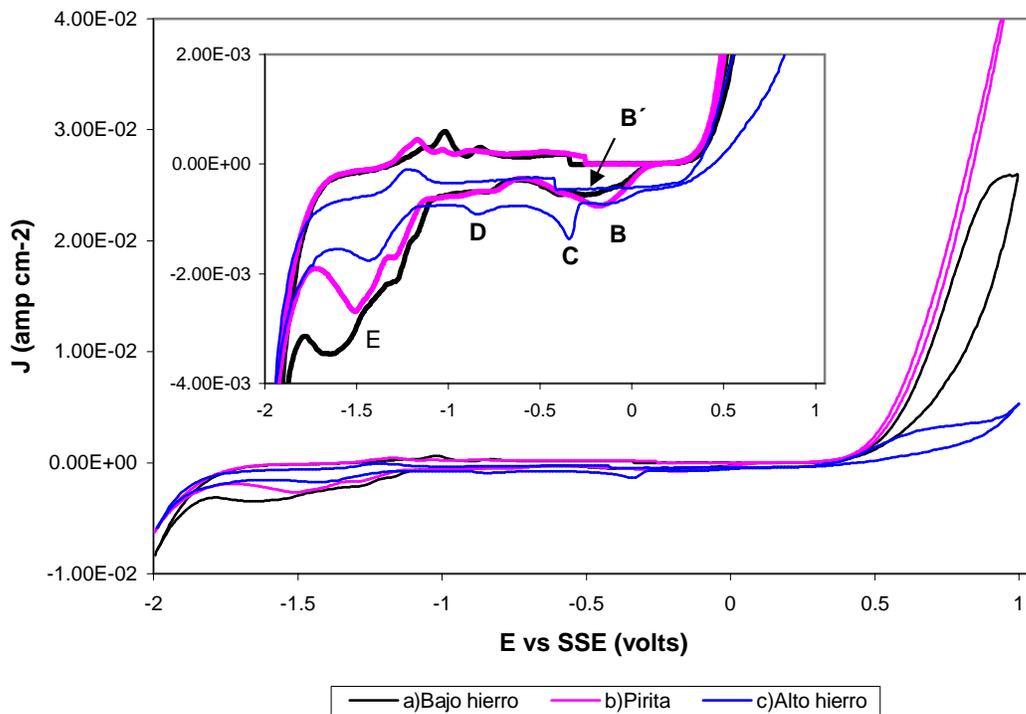


Figura 3.6. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-Pirita (70:30 peso) en 0.1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=7. a)Bajo hierro en solución sólida, b) Pirita, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

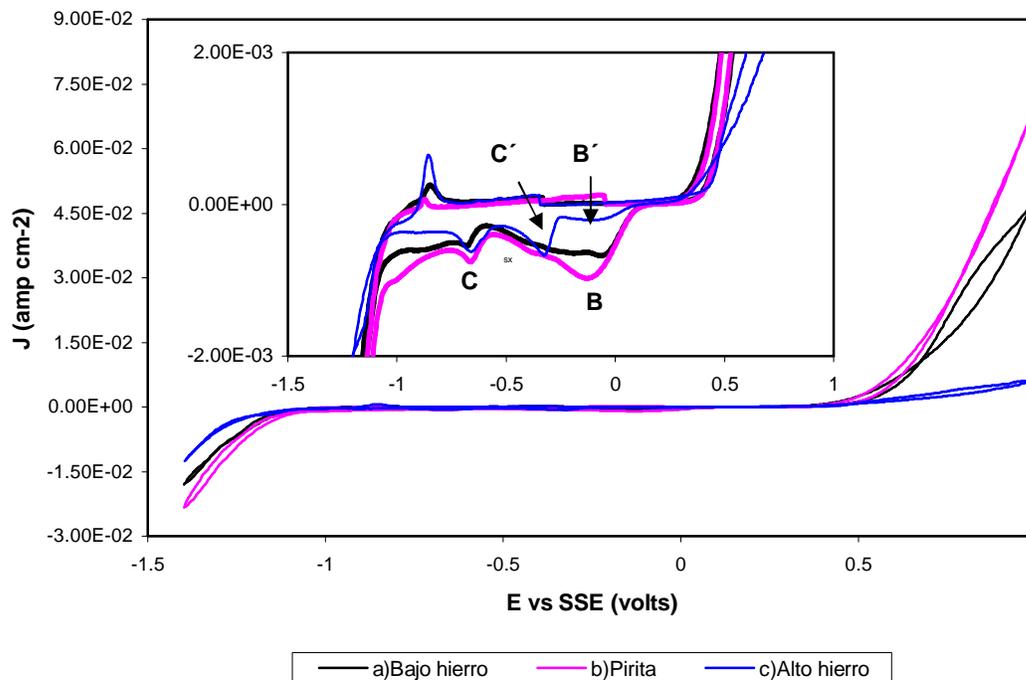


Figura 3.7. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2. a)Bajo hierro en solución sólida, b) Pirita, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

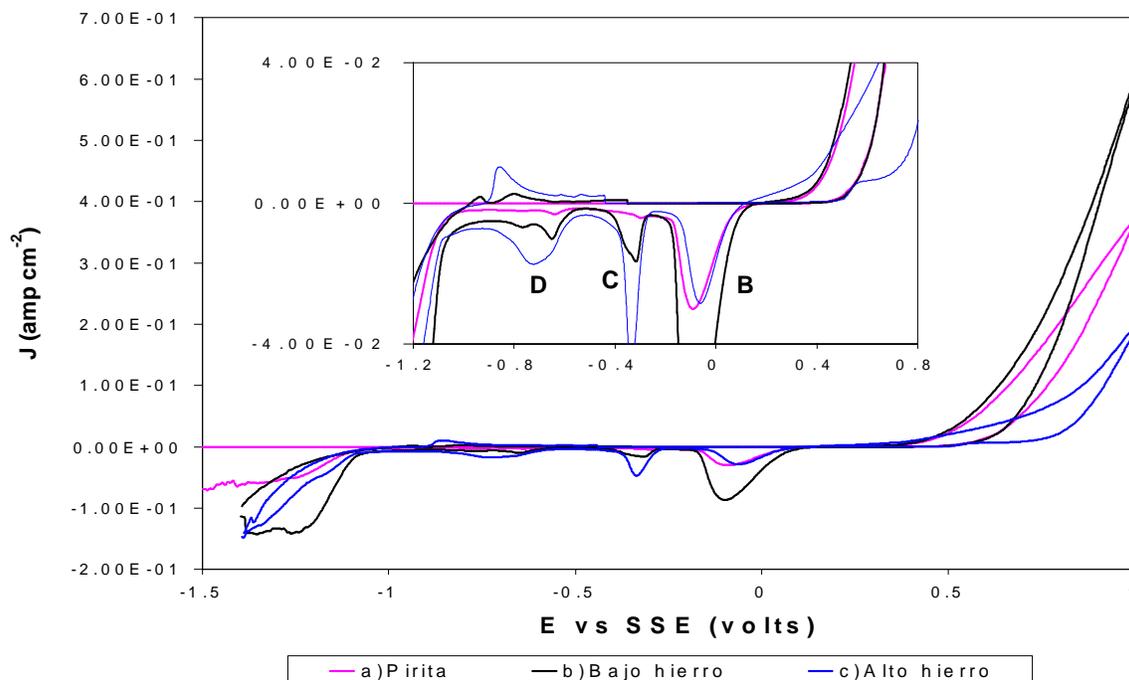


Figura 3.8. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $H_2SO_4$ . a) Pirita, b) Bajo hierro en solución sólida, c) Alto hierro en solución sólida. Dirección anódica,  $v_b = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Es importante resaltar el desplazamiento de los picos de oxidación de la pirita hacia potenciales mas negativos (excepto para 1.7M de  $H_2SO_4$ ), con respecto al observado para los concentrados de zinc, este comportamiento exhibe la protección galvánica que ofrece la esfalerita sobre la pirita presente en el concentrado de zinc.

Con base en los resultados, puede concluirse que el mineral EBHSS presenta una mayor ganancia de corriente bajo el intervalo de potencial aplicado, debido a la oxidación de la pirita, mineral que se encuentra en cantidades apreciables en este concentrado de zinc. Por su parte, la respuesta electroquímica del mineral EAHSS, se debe principalmente a la oxidación de la esfalerita ya que la pirita esta presente en menores cantidades; sin embargo, la oxidación de la pirita se lleva a cabo, ratificándose con la presencia de sus picos de reducción típicos, además se lleva a cabo la reducción de los productos de la oxidación del hierro en solución, que se encuentra en mayor proporción en este mineral.

### 3.2.3 Procesos de oxidación de la esfalerita con bajo contenido de hierro en solución sólida.

En esta parte del estudio se analizara el comportamiento anódico de la esfalerita, (ZnS) con bajo contenido de hierro en solución sólida. Para la determinación de los procesos de óxido-reducción del mineral, se obtuvieron voltamperogramas sobre CPE-Esfalerita (70:30 %peso) con las soluciones experimentales de 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH=7), 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH=2) y 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a la velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>, en el intervalo de potencial de  $-2 \leq E \leq 1$  V, sin agitación del electrolito. El barrido de potencial se inició en dirección negativa y positiva a partir del potencial de circuito abierto (OCP).

Medio electrolítico	OCP (V vs SSE)
0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.35
0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.31
1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.40

Tabla 3.4. Potenciales de circuito abierto para esfalerita en medio de sulfatos.

#### 3.2.3.1 Influencia de la dirección de barrido

En las **Figuras 3.9, 3.10 y 3.11**, se trazaron voltamperogramas sin agitación del electrolito, mostrándose la comparación entre los voltamperogramas iniciados en dirección positiva y dirección negativa. En cualquier caso se observa que los procesos de reducción que ocurren al iniciar el barrido en dirección positiva no son detectados al iniciar el barrido en dirección negativa. La única excepción a este comportamiento se presenta a pH=2, debido a la presencia del proceso de reducción (F), que ocurre tanto al iniciar el barrido en dirección positiva cuanto negativa.

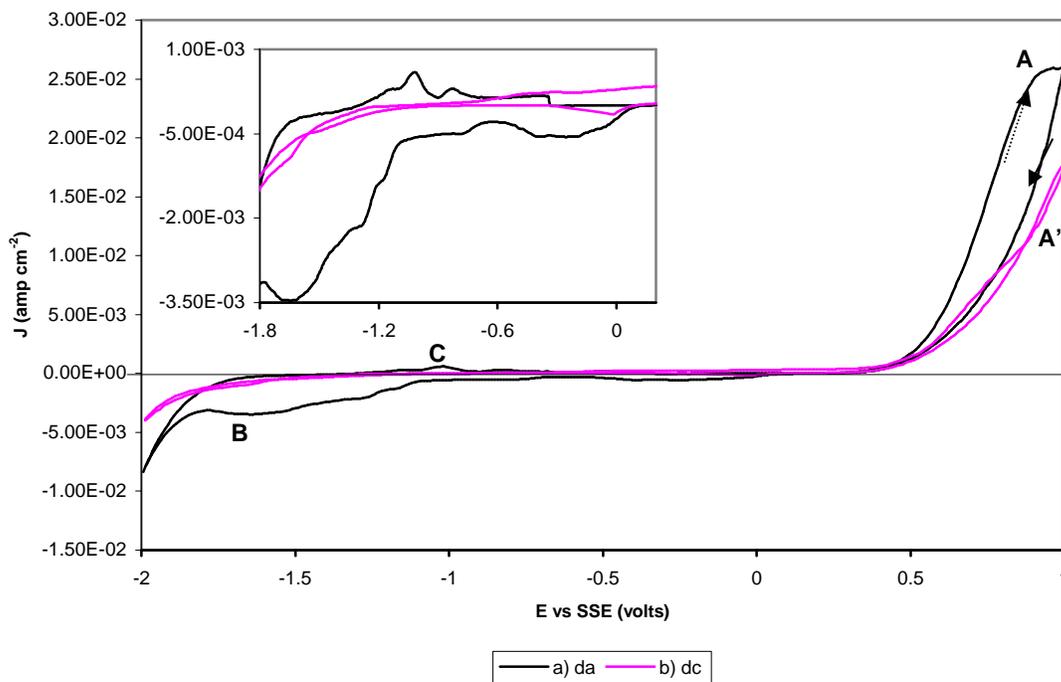


Figura 3.9. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

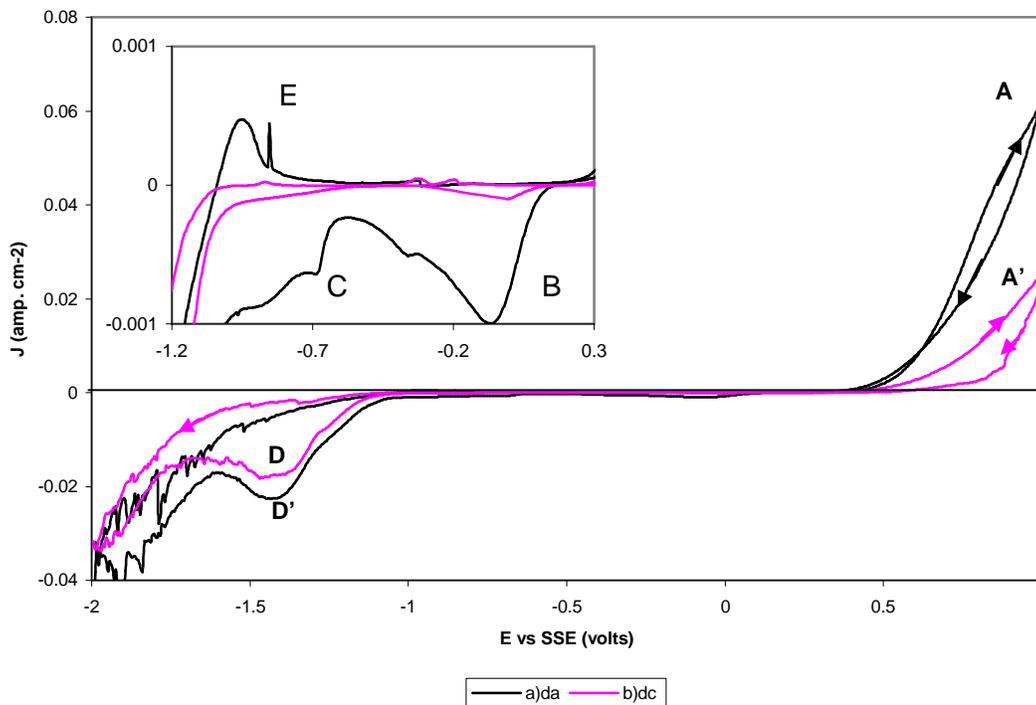


Figura 3.10. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

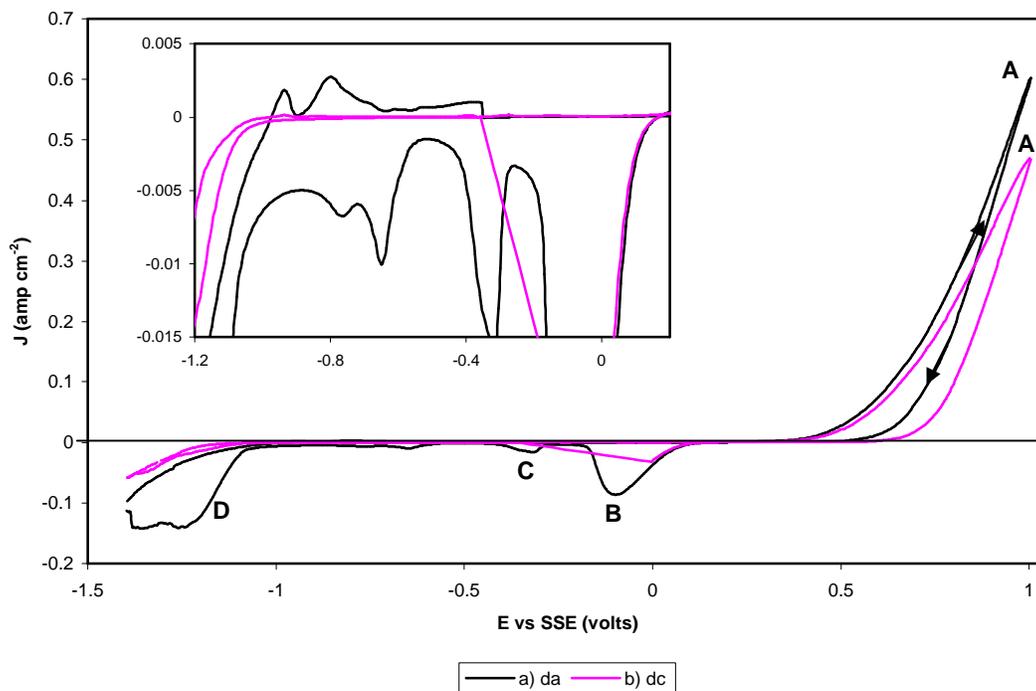


Figura 3.11. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>. a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

En la **Tabla 3.5** se presenta la carga asociada a los picos de oxidación, Q<sub>a</sub> (cuando el barrido se inicia en dirección positiva) y Q<sub>a'</sub> (cuando el barrido se inicia en dirección negativa). Las cargas mayores se obtienen al iniciar el barrido en dirección positiva, para cualquier valor de pH; esto podría indicar que al iniciar el barrido en dirección negativa, se generan especies que al reducirse pasivan parcialmente la superficie del mineral.

Medio electrolítico	Q <sub>a</sub> (mC.cm <sup>-2</sup> )	Q <sub>a'</sub> (mC.cm <sup>-2</sup> )
0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	122	40.19
0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	271.893	73.6
1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2240	1660

Tabla 3.5. Cargas correspondientes a los procesos anódicos del mineral EBHSS obtenidos al iniciar el barrido en dirección positiva (Q<sub>a</sub>) y en dirección negativa (Q<sub>a'</sub>).

Para establecer por un lado los procesos que ocurren en estos eventos, así como la relación que existe entre los picos anódicos y los picos catódicos que se observan en los voltamperogramas, se llevó a cabo el estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión anódica.

### 3.2.3.2 Influencia del potencial de inversión anódico

Este estudio consistió en obtener curvas voltamperométricas, variando el potencial de inversión anódico y manteniendo constantes los parámetros restantes. El potencial de inversión anódico impuesto, varió en el intervalo de  $0.4 \leq E \leq 1.0V$  vs SSE. En la **Figuras 3.12, 3.13 y 3.14** se muestra la influencia del potencial de inversión,  $E_{\lambda^+}$ , para las diferentes concentraciones de sulfatos. El barrido de potencial se inició a partir del OCP y se continuo en dirección positiva hasta el  $E_{\lambda^+}$  seleccionado. Posteriormente se invirtió el barrido en dirección catódica hasta  $E_{\lambda^-}$  donde nuevamente se invierte el potencial hasta llegar al potencial inicial (OCP).

Se observa en los voltamperogramas, que las corrientes anódica y catódica presentan una dependencia del  $E_{\lambda^+}$ , ya que al aumentar el potencial anódico, la corriente asociada a los procesos de oxidación y reducción también se incrementa. Anteriormente se había señalado que los procesos catódicos del concentrado de zinc, se debían principalmente a la reducción de los productos formados de la oxidación de la pirita, por lo que resulta conveniente saber a partir de que potenciales comienza la oxidación de este mineral para diferenciarlo del proceso de oxidación de la esfalerita. Cuando el pH=7, los procesos de reducción de la pirita desaparecen prácticamente al potencial de inversión de  $E_{\lambda^+} < 0.6V$ . A pH=2, la oxidación de la pirita tiene lugar a potenciales de inversión  $E_{\lambda^+} > 0.5V$ . Cuando se utiliza un medio 1.7M de  $H_2SO_4$ , se presenta una disminución drástica de las corrientes de reducción cuando el potencial de inversión es de  $E_{\lambda^+} = 0.6V$ . De estos resultados se desprende que la oxidación de la pirita ocurre en forma importante a  $E_{\lambda^+} > 0.5V$  y que a potenciales menores ocurre predominantemente la oxidación de la esfalerita.

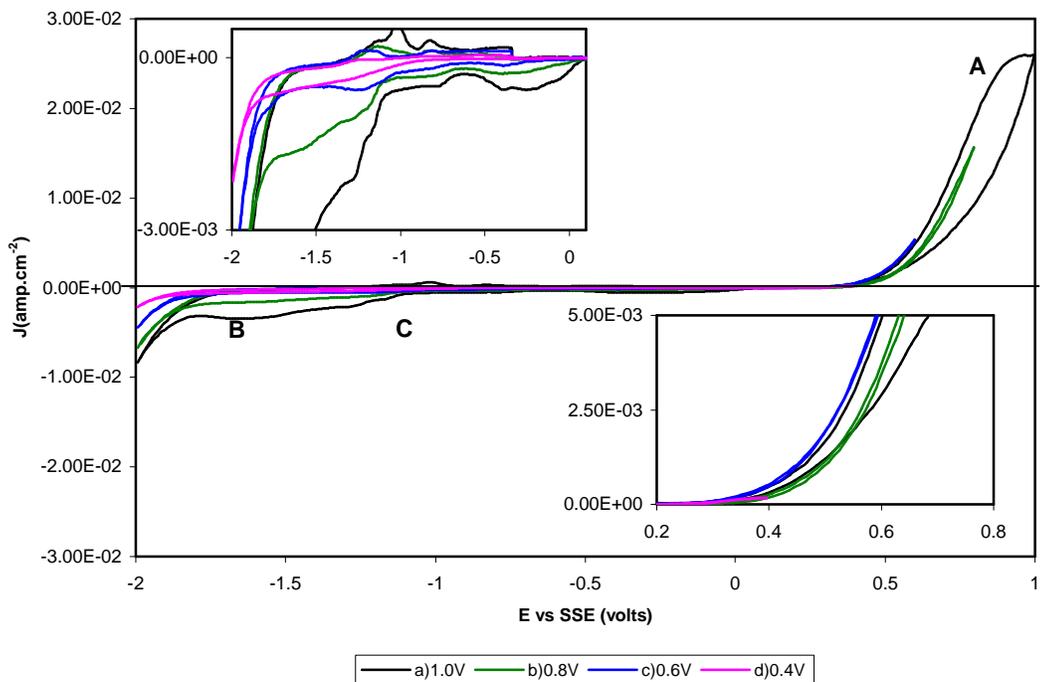


Figura 3.12. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a)1.0V, b)0.8V, c)0.6V, d)0.4V. Sin agitación del electrolito.

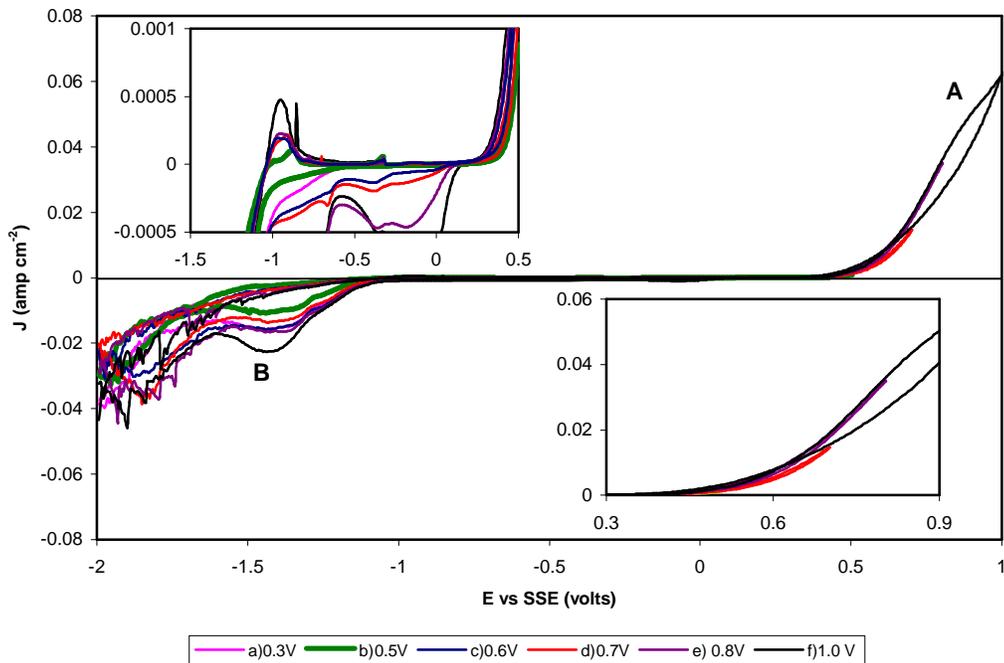


Figura 3.13. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a)0.3V, b)0.5V, c)0.6V, d)0.7V, e)0.8V, f)1.0V. Sin agitación del electrolito.

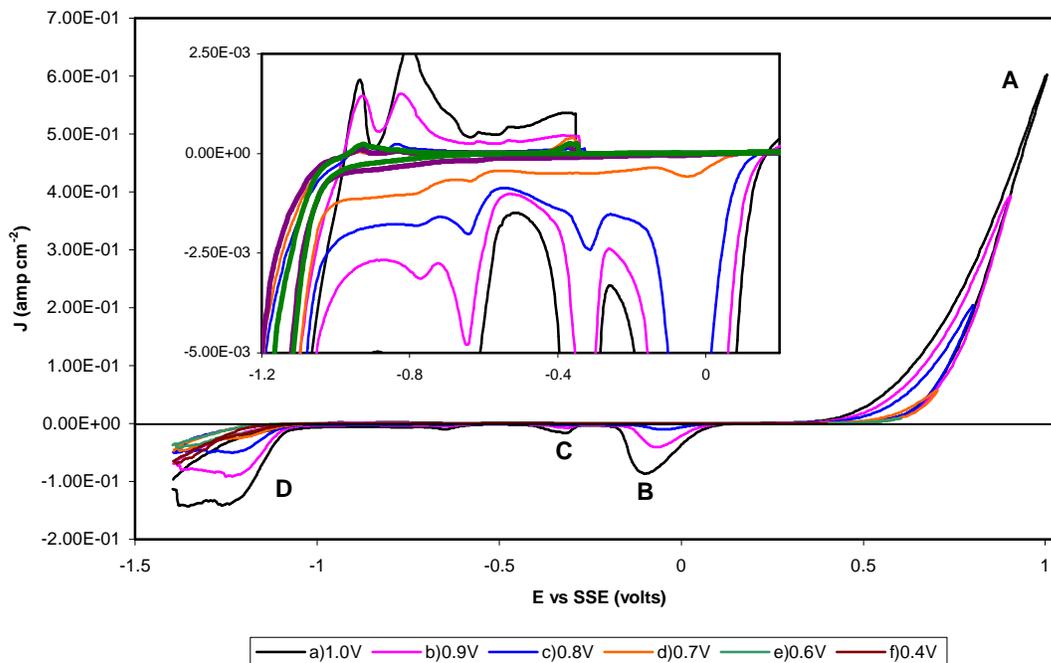


Figura 3.14. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) 1.0V, b) 0.9V, c) 0.8V, d) 0.7V, e) 0.6V, f) 0.4V. Sin agitación del electrolito.

### 3.2.3.3 Influencia de la agitación

Por otro lado, se trazaron voltamperogramas sobre CPE-esfalerita con agitación del electrolito, a las mismas condiciones de potencial y velocidad de barrido, con el fin de establecer la naturaleza de los productos de la oxidación. En la **Figura 3.16** se comparan los voltamperogramas trazados en dirección positiva, uno sin agitación y el otro con agitación.

Analizando dicha figura, se observa que los productos de la oxidación a  $\text{pH}=7$  son de naturaleza soluble, por lo que al realizar la agitación, las especies son retiradas de la interfase electrodo-solución, y al llevar a cabo el barrido inverso éstas ya no son susceptibles de ser reducidas.

A pH=2 los procesos de reducción disminuyen notablemente con la agitación debido a la naturaleza soluble de los productos de la oxidación, no obstante estos no se retiran en su totalidad de la interfase mediante la agitación ya que se encuentran en la interfase posiblemente en alta concentración, por lo cual son registradas corrientes de reducción. Por otro lado a 1.7M de  $H_2SO_4$ , el comportamiento electroquímico cambia radicalmente debido a que los productos de la oxidación se verifican como especies que se adhieren a la superficie del electrodo. En general, se observa que a medida que el pH disminuye, la corriente asociada a los procesos aumenta, lo cual sugiere que un aumento en la concentración de protones favorece la disolución anódica del concentrado. Quizás la explicación más lógica a este fenómeno radica en el hecho de que a la par de la electrodisolución ocurre también la disolución química de la esfalerita, lo cual deriva en la formación de  $H_2S$ , el cual es oxidado durante la disolución anódica del concentrado generándose una mayor corriente de oxidación, además de crearse una mayor cantidad de sitios activos sobre el mineral, lo cual puede facilitar su electrodisolución [Nava, 2000].

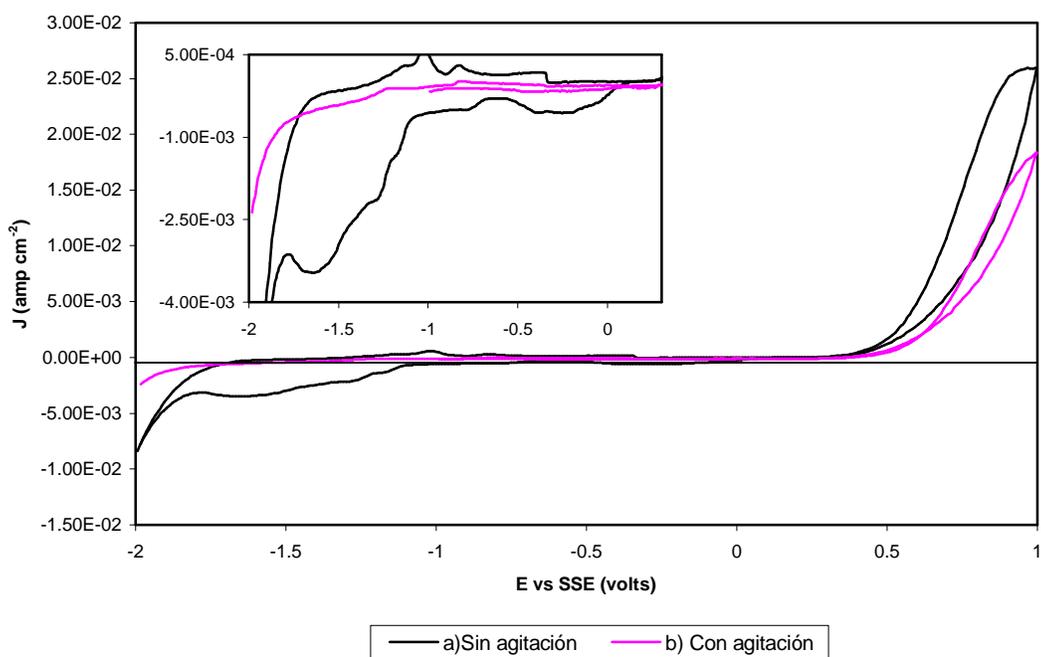


Figura 3.15. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $Na_2SO_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100\ mV\ s^{-1}$ . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.

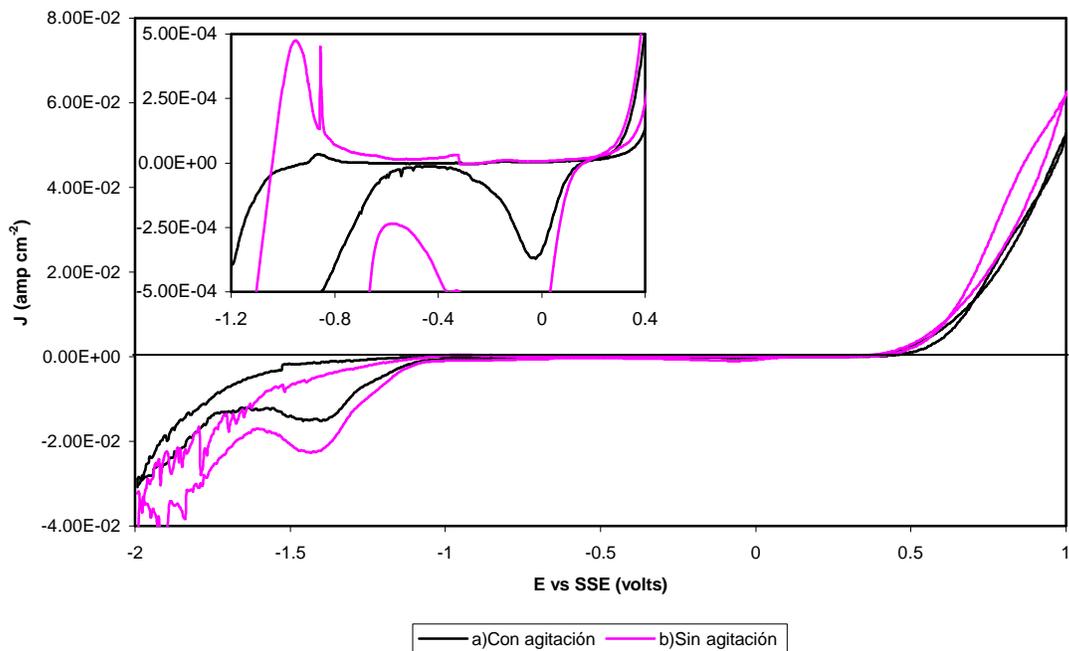


Figura 3.16. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $H_2SO_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Con agitación, b) Sin agitación. Dirección positiva.

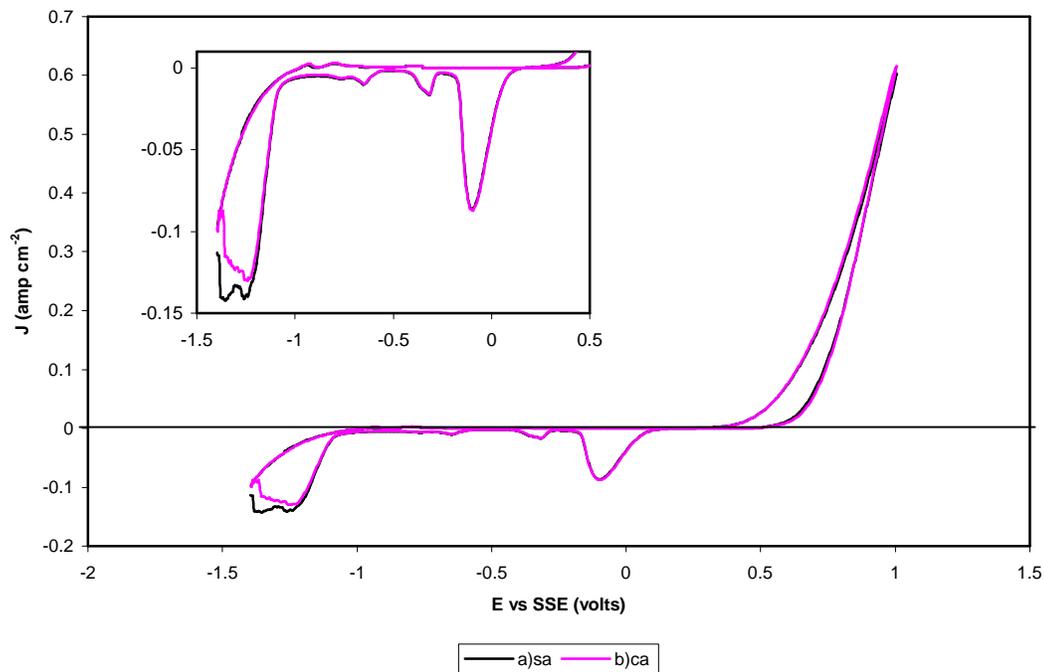


Figura 3.17. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $H_2SO_4$ , velocidad de barrido de  $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.

### 3.2.3.4 Determinación de las cargas de oxidación

Para conocer de una manera cuantitativa, la cantidad de mineral transformado, se determinaron las cargas asociadas a los procesos de oxidación del concentrado de zinc, para los diferentes valores de pH, en función del potencial de inversión anódico ( $E_{\lambda}^+$ ). Las cargas fueron evaluadas del área bajo la curva de los procesos obtenidos en los voltamperogramas presentados en las **Figuras 3.12, 3.13, y 3.14**, partiendo del OCP hasta el límite anódico y luego regresando hasta el OCP. En la **Figura 3.17** se observa en general que las cargas de oxidación del concentrado de zinc, a los diferentes pH's, no presentan variaciones significativas a potenciales de inversión menores a 0.7V. A potenciales mayores de 0.7V se presenta un aumento considerable de las especies transformadas durante la disolución anódica. Este comportamiento, se atribuye a una modificación del proceso de oxidación de la esfalerita.

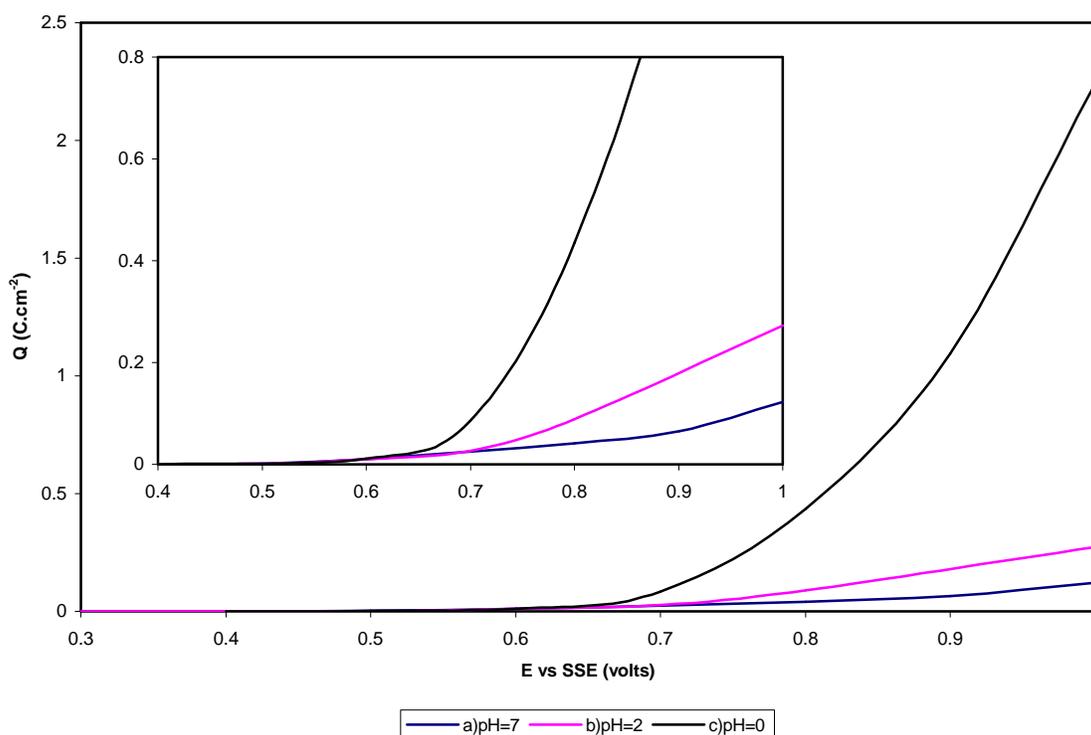
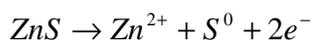


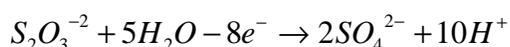
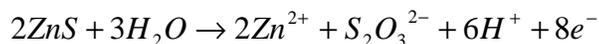
Figura 3.18. Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico a diferentes valores de pH, a) pH=7 (0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), b) pH=2 (0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), c) 1.7M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Las cargas fueron obtenidas a partir de los voltamperogramas de las figuras 3.12, 3.13 y 3.14.

Es importante resaltar que a 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, los valores de carga son cuantitativamente mayores que para los demás pH's. La relación de cargas entre los diferentes valores de pH son de: 1:19 (pH=7:1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 1:9 (pH=2:pH=1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); 1:2.5 (pH=7:pH=2).

Con base en el análisis de cargas, puede deducirse que las etapas en el proceso de oxidación son dos: la primera se presenta a potenciales menores de 0.7V, y la otra a potenciales mayores de 0.7V. De esta manera, la primera etapa de oxidación  $E \leq 0.7$ , podría corresponder a la oxidación del sulfuro hacia azufre elemental por medio de la ecuación,



y la segunda etapa de oxidación a la oxidación del sulfuro hacia estados superiores del azufre elemental, según lo reportado por Cisneros-González (2000).



Sin embargo, en los estudios de voltamperometría cíclica, se tiene una competencia entre la velocidad con la que se forman las especies en la interfase y la velocidad con la que se polariza el electrodo, por lo que resulta de gran utilidad aplicar una técnica tal como la cronoamperometría, que permita tener condiciones energéticas fijas de la interfase electrodo-electrolito.

### 3.2.3.5 Disolución anódica de esfalerita a potencial constante.

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico del concentrado de zinc con el fin de analizar la evolución de la interfase en función del tiempo durante la disolución anódica de la esfalerita. Este estudio permite detectar procesos de pasivación que se pudieran presentar durante la electrodisolución del mineral, también es posible distinguir las contribuciones de la doble capa y las reacciones de especies adsorbidas en el electrodo. En la cronoamperometría, a través de un pulso de potencial se modifican las condiciones energéticas de la interfase electrodo-electrolito, y se registra la corriente que pasa por la celda durante el tiempo del pulso (*ver apéndice A*). Al mismo tiempo se registra el valor de la carga que pasa por la celda en función del tiempo, la cual se estima calculando el área bajo la curva de los transitorios  $I$  vs  $t$ . El estudio cronoamperométrico se realizó imponiendo un pulso de potencial de oxidación sobre CPE-esfalerita en soluciones de sulfatos a los mismos valores de pH. El rango de potencial aplicado fue  $0.5 \leq E_{apl} \leq 1.0$  V. El tiempo del pulso fue de 180s.

En la **Figura 3.19(a)-(c)** se muestran estos transitorios así como la evaluación de las cargas para cada potencial de electrolisis. Para los pH's 7 y 2, la curva que corresponde al  $E_{\lambda^+} = 0.70$  V, presenta un decaimiento característico de la oxidación de especies sólidas en la interfase. Este proceso de pasivación desaparece a potenciales mayores a 0.7V. En la **Figura 3.19 (d)-(e)** se presenta la carga evaluada a partir de los cronoamperogramas a pH=7 y pH=2, donde se observa con mayor claridad que la disolución anódica del concentrado presenta una reactivación arriba de 0.7V. Los transitorios obtenidos para 1.7M  $H_2SO_4$  se muestran en la **Figura 3.19(c)**, donde a diferencia de los otros valores de pH, no se presenta el proceso de pasivación a  $E_{\lambda^+} = 0.70$  V, no obstante hay que considerar el hecho de que las corrientes asociadas a estos transitorios son mayores que para cualquiera de los otros valores de pH, lo cual podría indicar que al disminuir el pH, las etapas de oxidación se trasladan hacia potenciales menores de oxidación.

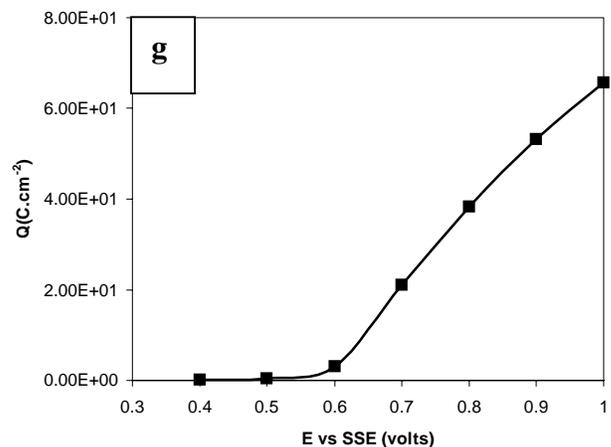
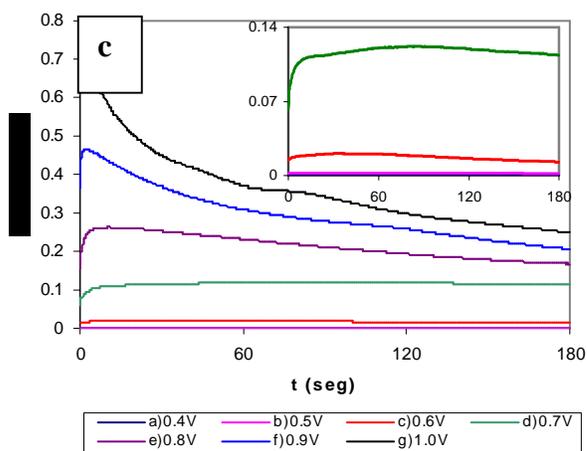
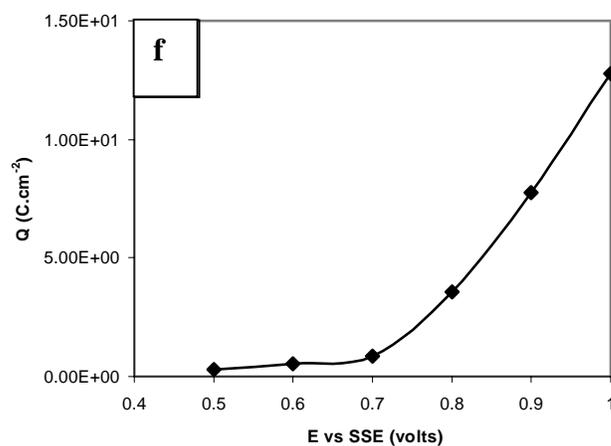
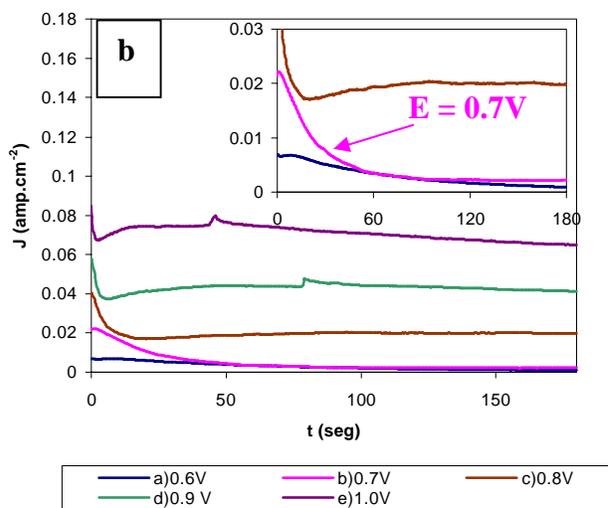
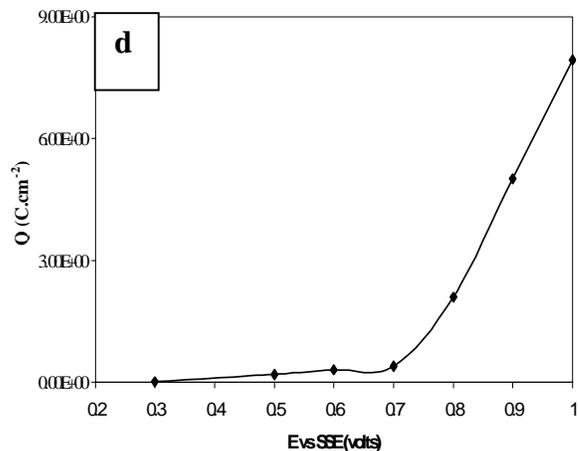
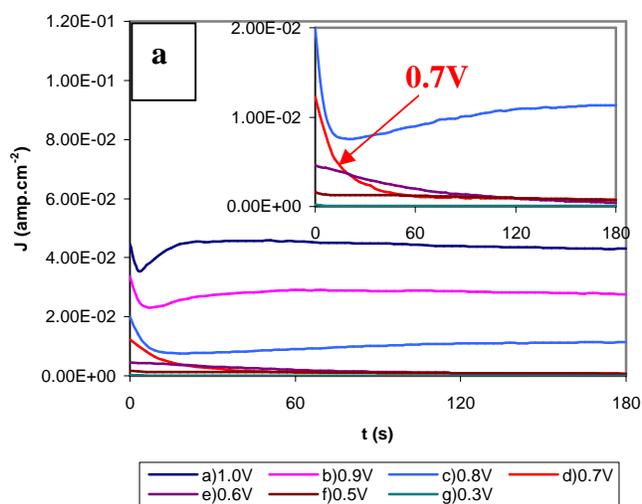


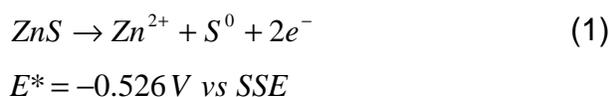
Figura 3.19. Transientes típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30% wt.) y cargas evaluadas a partir de los transientes. a) pH=7, b) pH=2, c) 1.7M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, d) Cargas a pH=7, e) Cargas a pH=2, c) Cargas a 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin agitación del electrolito.

### 3.2.3.6 Reacciones de oxidación del concentrado de zinc

En los estudios de voltamperometría y cronoamperometría se detectó que las etapas de oxidación del mineral EBHSS son dependientes del potencial aplicado. Las reacciones de oxidación asociadas a dichos procesos pueden representarse de la siguiente manera:

#### 1. pH = 7

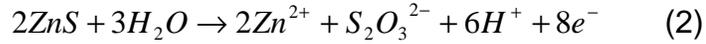
a) Potencial anódico  $E_{\lambda^+} \leq 0.7V$



De acuerdo a las cargas obtenidas, al potencial de 0.7V se presenta un proceso de pasivación sobre la superficie del mineral, el cual se asocia a la formación de la capa de azufre elemental, asimismo puede establecerse que esta etapa es termodinámicamente independiente del pH. La apropiada identificación de las especies sólidas de azufre, formadas durante la disolución anódica de esfalerita, puede ser realizada por medio de técnicas de análisis superficial, las cuales no se abordan en este trabajo.

b) Potencial anódico  $E_{\lambda^+} \geq 0.7V$

Al aplicar un mayor sobrepotencial el proceso de oxidación se modifica notablemente ya que el sulfuro se oxida hacia estados superiores de oxidación como el de los tiosulfatos y posteriormente a sulfatos. El alto sobrepotencial aplicado permite que el  $S_2O_3^{2-}$  sea oxidado a  $SO_4^{2-}$ , debido a que el  $E^*$  de la ecuación (3) es menos positivo que el requerido en la ecuación (2).



$$E^* = -0.547 V \text{ vs SSE}$$

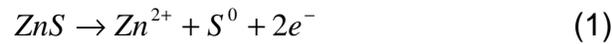


$$E^* = -0.9215 V \text{ vs SSE}$$

## 2. pH=2

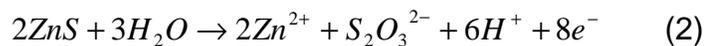
Las etapas de oxidación a pH=2 son las mismas que se detectaron a pH=7, no obstante el potencial condicional es diferente a altos sobrepotenciales, donde el valor de pH influye notablemente.

a) Potencial anódico  $E_{\lambda^+} \leq 0.7V$



$$E^* = -0.526 V \text{ vs SSE}$$

b) Potencial anódico  $E_{\lambda^+} \geq 0.7V$



$$E^* = -0.3258V \text{ vs SSE}$$



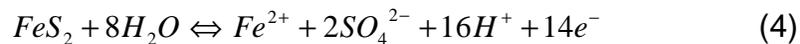
$$E^* = -0.556 V \text{ vs SSE}$$

### 3. 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

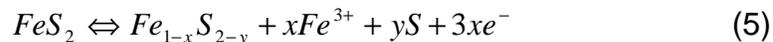
En este medio electrolítico, los procesos de oxidación y reducción cambian radicalmente, ya que las especies producidas durante la oxidación son especies adheridas a la superficie del electrodo, además las etapas de oxidación no pueden ser diferenciadas perfectamente, ya que no se presenta el proceso de pasivación a  $E_{\lambda+} = 0.7$ , observado a los otros valores de pH. Por lo tanto, es necesario estudiar mas a fondo los procesos ocurridos a 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 4. A cualquier valor de pH

Además de la oxidación de la esfalerita, se lleva a cabo la oxidación de la pirita que esta presente en el concentrado de EBHSS. Se ha reportado que en medio ácido (Mycroft J.R, 1990), y para potenciales de oxidación altos la pirita sigue una ruta de oxidación donde se forman iones férricos y sulfatos de acuerdo a la siguiente reacción,

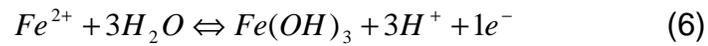


también se ha reportado la formación de especies intermedias como polisulfuros de hierro aunque esta tiene lugar preferentemente en medios básicos ya que estos compuestos son mas estables a valores altos de pH.



Los polisulfuros disueltos en solución producen un característico color amarillo, el cual no es posible observar en los experimentos de microelectrólisis, debido a la pequeña cantidad de especies transformadas.

Por otro lado, al llevarse a cabo la oxidación de la pirita por medio de la reacción (4), el ión ferroso ( $Fe^{2+}$ ) puede oxidarse para formar hidróxidos de hierro, por medio de la ecuación,



En el caso del hierro en solución ( $Fe^{2+}$ ), al ser liberado junto con el zinc ( $Zn^{2+}$ ), puede seguir también la ruta de reacción representada por la ecuación (7) para producir hidróxidos de hierro.

### 3.2.3.7 Conclusiones

A través del estudio electroquímico realizado sobre electrodos de pasta de carbón en medio de sulfatos, se determinaron las etapas de oxidación de un concentrado de zinc con bajo contenido de hierro en solución. La oxidación de la esfalerita a pH= 2 y pH=7, sigue un proceso de transferencia de dos electrones a potenciales  $E_{\lambda^+} \leq 0.7V$ , y a potenciales mayores se da un proceso de transferencia de por lo menos ocho electrones, formando especies solubles tales como tiosulfatos y sulfatos. A 1.7M de  $H_2SO_4$ , el proceso de oxidación se modifica notablemente ya que no se presenta la pasivación a 0.7V mostrada para los otros valores de pH. Por lo cual, no es posible establecer las etapas de oxidación que podrían llevarse a cabo hacia rangos de potencial menores.

Por otro lado, también tiene lugar en forma importante, la disolución anódica de la pirita presente en los concentrados de zinc a partir del potencial de  $E_{\lambda^+} \geq 0.5 V$ , por diferentes vías donde el ión ferroso de este mineral forma polisulfuros de hierro (especies intermedias), iones férricos y sulfatos, (Mycroft, 1990). Cabe mencionar que la electrodisolución de la esfalerita aumenta a medida que el valor de pH disminuye ya que una mayor concentración de protones en el medio el electrolítico favorece cinéticamente la disolución del mineral.

Con base en lo anterior, el potencial que se aplicará para realizar la disolución masiva del concentrado de zinc será de 1V vs SSE, no obstante que a este potencial se efectúa también la oxidación de la pirita, ya que la aplicación de potenciales bajo los cuales solo se lleva a cabo la oxidación de la esfalerita,  $E_{\lambda^+} \leq 0.7 V$ , daría como resultado la pasivación de la superficie del mineral debido a la formación de azufre elemental.

### 3.2.4 Procesos de oxidación de la esfalerita con alto contenido de hierro en solución sólida.

En esta sección se realiza un estudio electroquímico del concentrado de esfalerita con alto contenido de hierro en solución pero bajo contenido de pirita. Los estudios se llevaron a cabo en medio de sulfatos a diferentes valores de pH, aplicándose la misma metodología que se empleó para el mineral con bajo contenido de hierro en solución. Además se establecen las zonas de potencial anódico donde la esfalerita es oxidada a los diferentes estados de oxidación del azufre.

#### 3.2.4.1 Influencia de la dirección de barrido

Para determinar los procesos de óxido-reducción, se obtuvieron primeramente voltamperogramas sobre CPE-esfalerita (70:30 %peso), a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , en el intervalo de potencial de  $-1.5 \leq E \leq 1 \text{ V}$ , sin agitación del electrolito. El barrido de potencial se inició en dirección negativa y positiva a partir del OCP (Tabla 3.6).

Medio electrolítico	OCP (V vs SSE)
0.1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	-0.40
0.1M $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0.35
1.7M $\text{H}_2\text{SO}_4$	-0.40

Tabla 3.6. Potenciales de circuito abierto (OCP) para EAHSS en medio de sulfatos.

Las **Figuras 3.20, 3.21 y 3.22**, muestran la comparación entre los voltamperogramas iniciados en dirección positiva y dirección negativa. Como comportamiento general se observa que los procesos de reducción presentados al iniciar el barrido en dirección positiva no son detectados al iniciar el barrido en dirección negativa.

Esto indica que los procesos catódicos observados se deben a la reducción de los productos de la oxidación durante el barrido anódico. Algunas excepciones a este comportamiento son: el proceso catódico (F) que se presenta a pH=7, tanto al iniciar el barrido en dirección negativa cuanto en dirección positiva, siendo mayor la corriente para el barrido iniciado en dirección positiva. A pH=2, tienen lugar los procesos de oxidación (G),(H) e (I) cuando el barrido es iniciado en dirección negativa, pero estos no son observados cuando el barrido se inicia en dirección positiva, por lo que estos podrían estar relacionados con la oxidación de las especies reducidas durante el barrido directo.

En la **Tabla 3.7** se presenta la carga asociada al pico de oxidación (A),  $Q_a$  (cuando el barrido se inicia en dirección positiva) y  $Q_a'$  (cuando el barrido se inicia en dirección negativa). Las cargas mayores se obtienen al iniciar el barrido en dirección positiva, para cualquier valor de pH; esto podría indicar que al iniciar el barrido en dirección negativa, se generan especies que pasivan parcialmente la superficie del mineral, o bien existen especies en el mineral que se reducen y que ya no se pueden oxidar posteriormente.

<b>Medio electrolítico</b>	<b><math>Q_a</math> (mC.cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>Q_a'</math> (mC.cm<sup>-2</sup>)</b>
0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71.148	14.64
0.1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	33.40	19.45
1.7M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	641	613

Tabla 3.7. Cargas correspondientes a los procesos anódicos del mineral EAHSS obtenidos al iniciar el barrido en dirección positiva ( $Q_a$ ) y en dirección negativa ( $Q_a'$ ).

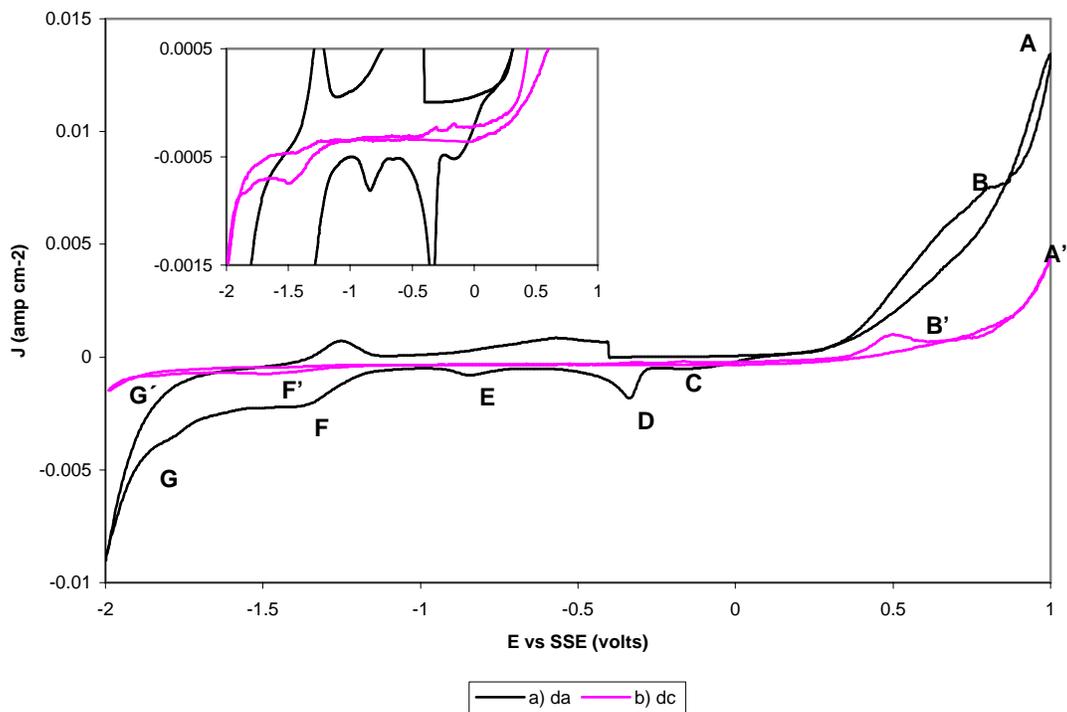


Figura 3.20. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

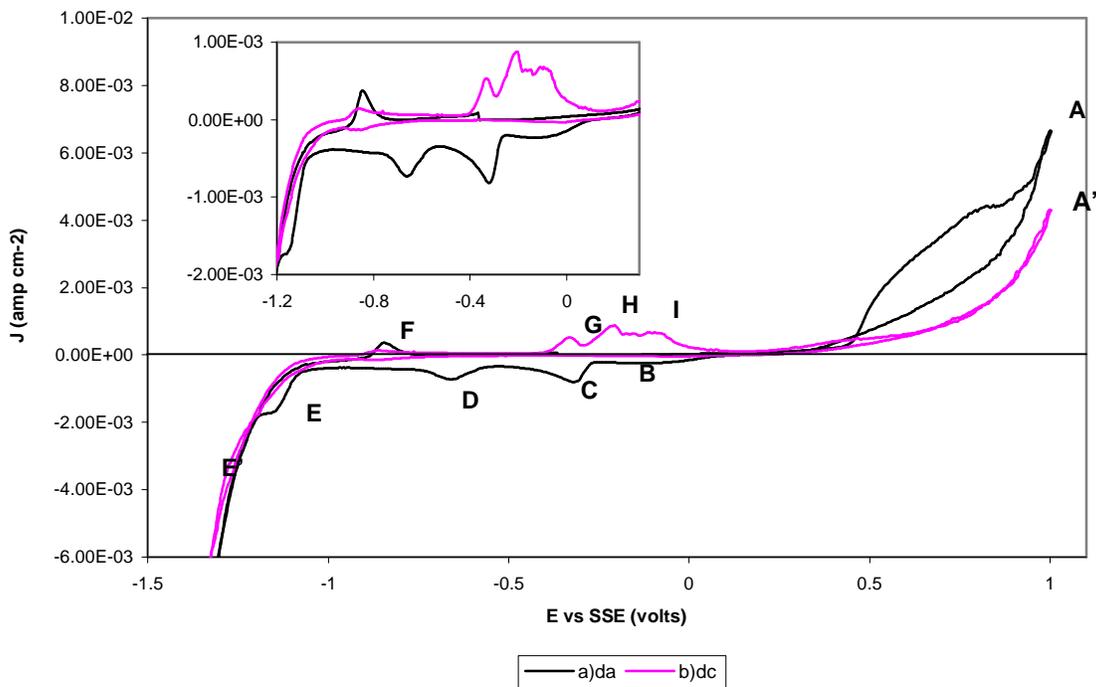


Figura 3.21. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

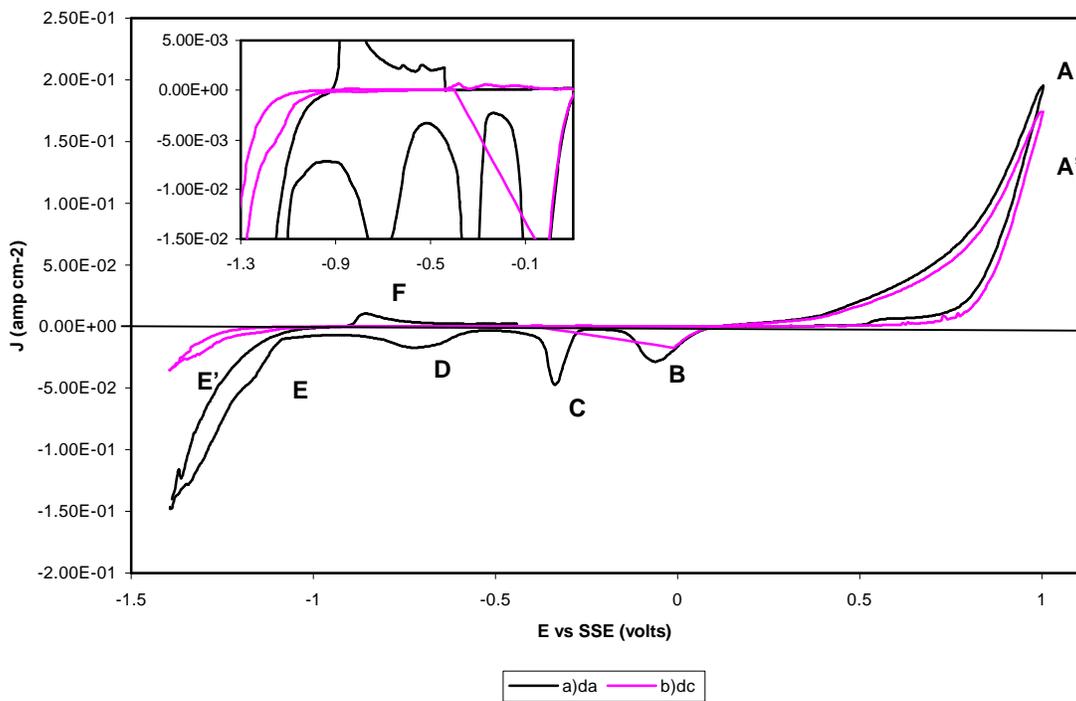


Figura 3.22. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $H_2SO_4$ , velocidad de barrido de  $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. Sin agitación del electrolito.

### 3.2.4.2 Influencia del potencial de inversión anódico

Se obtuvieron curvas voltamperométricas sobre CPE-Esfalerita, variando el potencial de inversión anódico en el intervalo de  $0.5 \leq E \leq 1.0\text{ V vs SSE}$ , manteniendo constantes los parámetros restantes. El barrido de potencial se inició a partir del OCP y se continuo en dirección positiva hasta el  $E_{\lambda^+}$  seleccionado. Posteriormente se invirtió el barrido en dirección negativa hasta  $E_{\lambda^-}$  donde nuevamente se invierte el potencial hasta llegar al potencial inicial.

En las **Figuras 3.23, 3.24 y 3.25** se presenta la influencia del potencial de inversión,  $E_{\lambda^+}$ , para los diferentes medios de sulfatos, donde puede distinguirse que las corrientes anódica y catódica son dependientes del potencial de inversión ( $E_{\lambda^+}$ ), ya que al aumentar este, la corriente asociada a los procesos de oxidación y reducción también se incrementa.

En la **Sección 3.2.2** se había señalado que los procesos de oxidación del concentrado de zinc EAHSS, se debían principalmente a la electrodisolución del sulfuro de zinc y hierro, y en segundo lugar a la de la pirita presente en el concentrado, lo cual fue corroborado al observar los procesos catódicos presentados por el mineral.

A partir de las **Figuras 3.23, 3.24 y 3.25**, es posible observar que los procesos de reducción de especies oxidadas de hierro, están presentes en todo el intervalo seleccionado de potenciales de inversión; a pH=7 y pH=2 estos disminuyen notablemente cuando  $E_{\lambda+} = 0.5 V$ ; a 1.7M de  $H_2SO_4$ , se observa la misma tendencia que en los otros pH's, aunque la disminución drástica de las corrientes de reducción se da al potencial  $E_{\lambda+} = 0.6 V$ , pero los procesos de reducción no desaparecen completamente.

Este comportamiento está relacionado con el hecho de que los procesos catódicos no se deben únicamente a la reducción de los productos de oxidación de la pirita, presente en el mineral sino también a la reducción de los productos de oxidación del hierro en solución, cuyo contenido en el mineral es mayor que el de la pirita en este concentrado de zinc. Por tal motivo, la presencia de procesos de reducción de especies de hierro, es una constante aunque se apliquen potenciales de oxidación menores a los necesarios para oxidar la pirita.

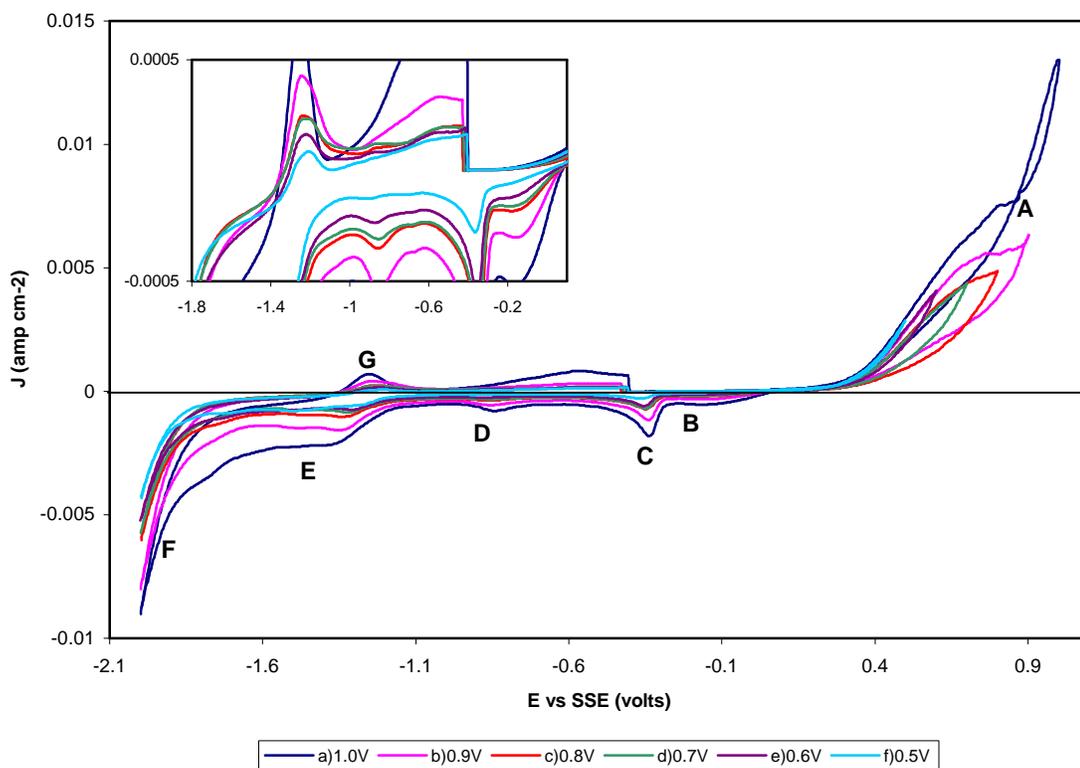


Figura 3.23. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a)1.0V, b)0.9V, c)0.8V, d)0.7V, e)0.6V, f)0.5V. Sin agitación del electrolito.

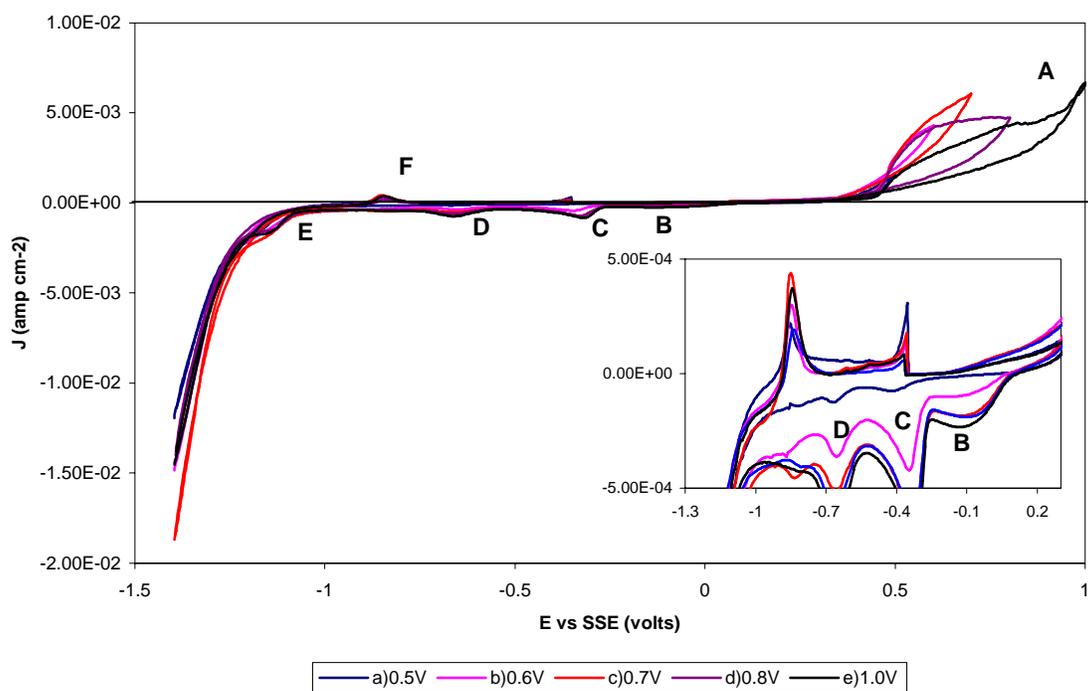


Figura 3.24. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a)0.5V, b)0.6V, c)0.7V, d)0.8V, e)1.0. Sin agitación del electrolito.

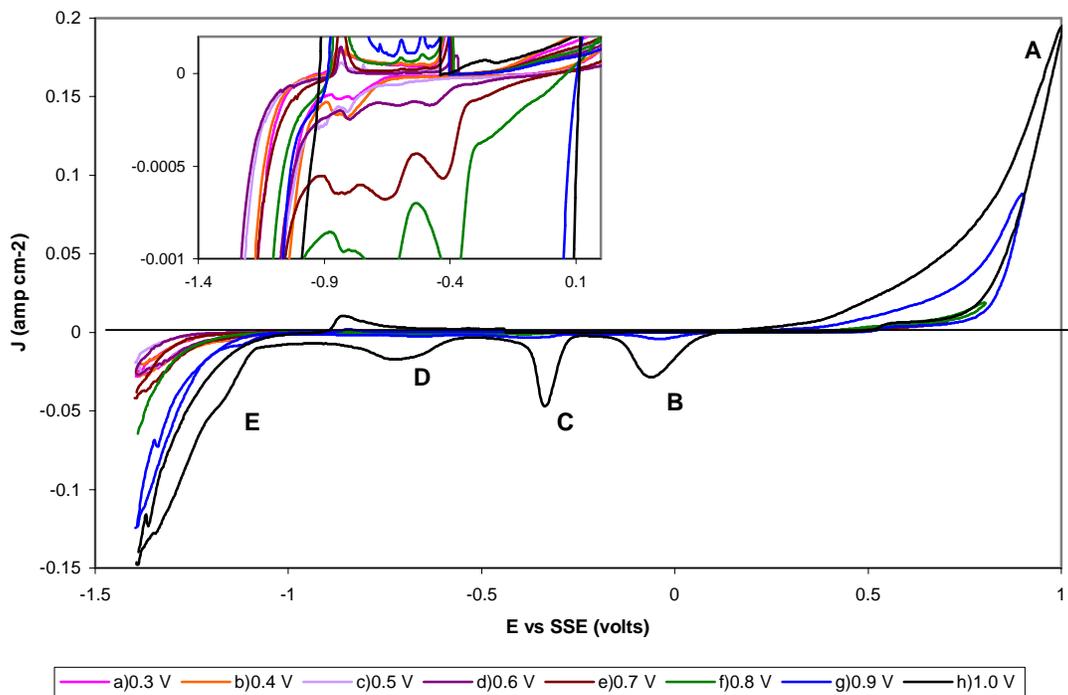


Figura 3.25. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>. a)0.3V, b)0.4V, c)0.5V, d)0.6V, e)0.7V, f)0.8V, g)0.9V, h)1.0V. Sin agitación del electrolito.

### 3.2.4.3 Influencia de la agitación

Se trazaron voltamperogramas con agitación del electrolito, con el fin de establecer la naturaleza de los productos de la oxidación. En la **Figura 3.26**, se observa que al trazar el voltamperograma en dirección positiva a pH=7, el proceso de oxidación (A') es menor al obtenido sin incluir la agitación. Por otro lado, los procesos de reducción desaparecen, exceptuando el proceso catódico (E), que se presenta aunque con una corriente asociada mucho menor, este proceso podría estar asociado a la reducción de especies producidas durante la disolución anódica del mineral.

El comportamiento electroquímico de la esfalerita a pH=2, se muestra en la **Figura 3.27**, observándose que el proceso de oxidación (A) es menos importante al realizar la agitación, por su parte los procesos de reducción solo desaparecen parcialmente, este comportamiento sugiere que una parte de las especies formadas durante la oxidación se retiran de la interfase al realizar la agitación y otra parte permanece adherida a la superficie del electrodo. Para 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, **Figura 3.28**, la corriente asociada a los procesos de oxidación y reducción es la misma, por lo que los productos de la oxidación se verifican como especies adheridas a la superficie del electrodo.

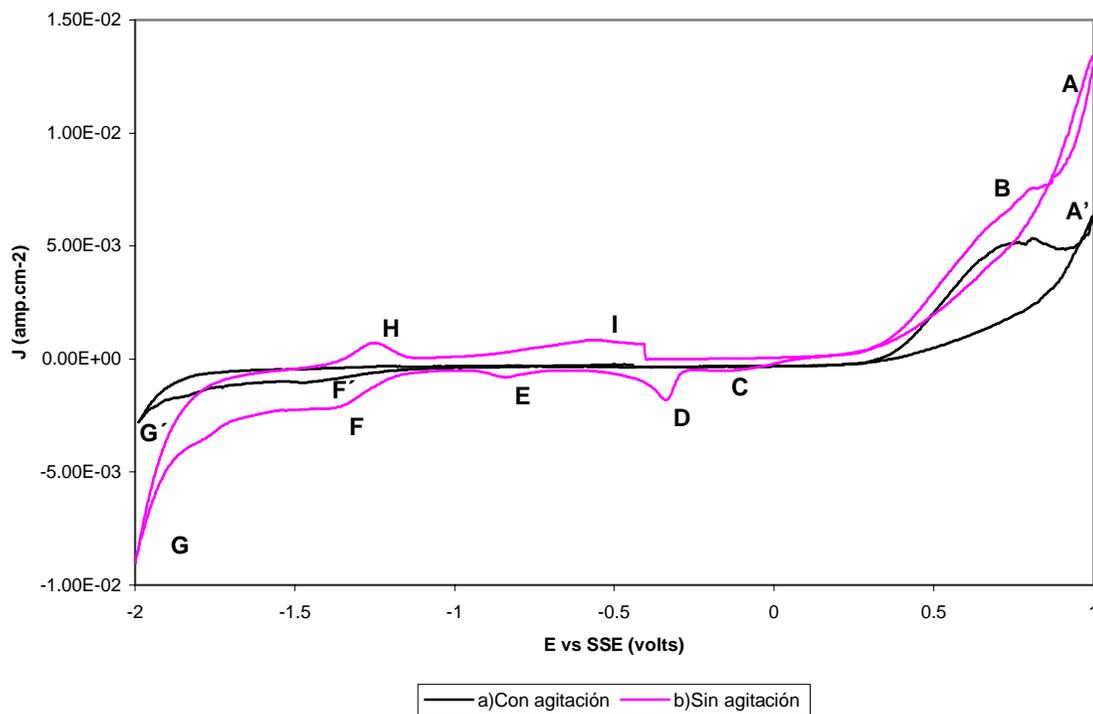


Figura 3.26. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=7, velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>. a) Con agitación, b) Sin agitación. Dirección positiva.

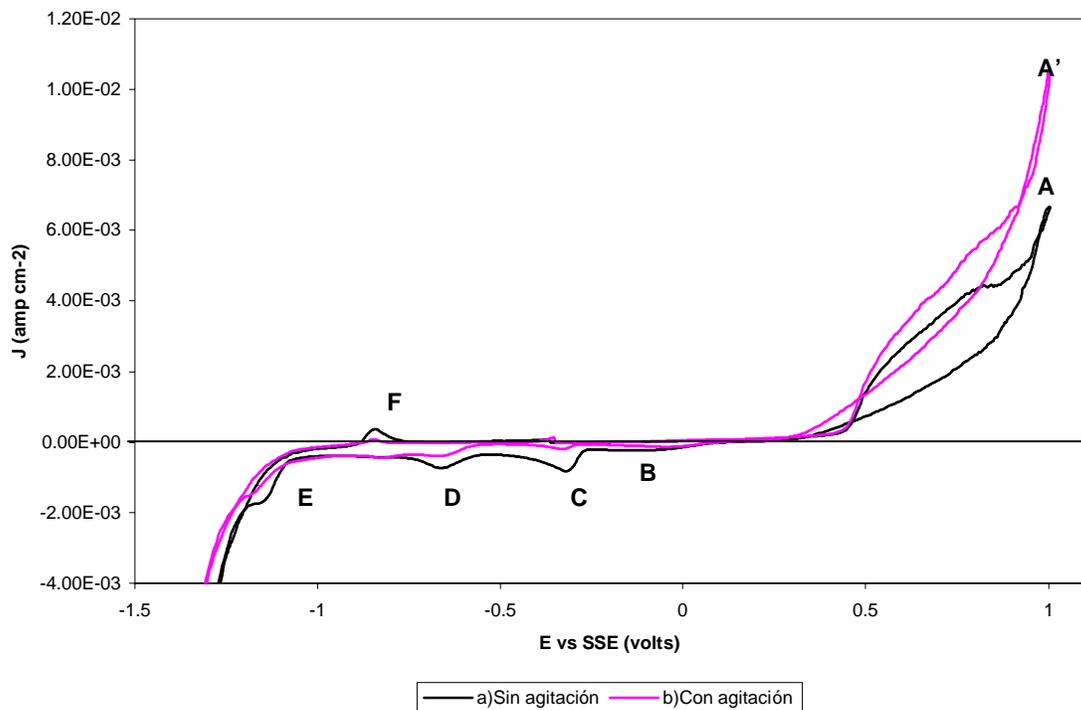


Figura 3.27. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 0.1M de  $H_2SO_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.

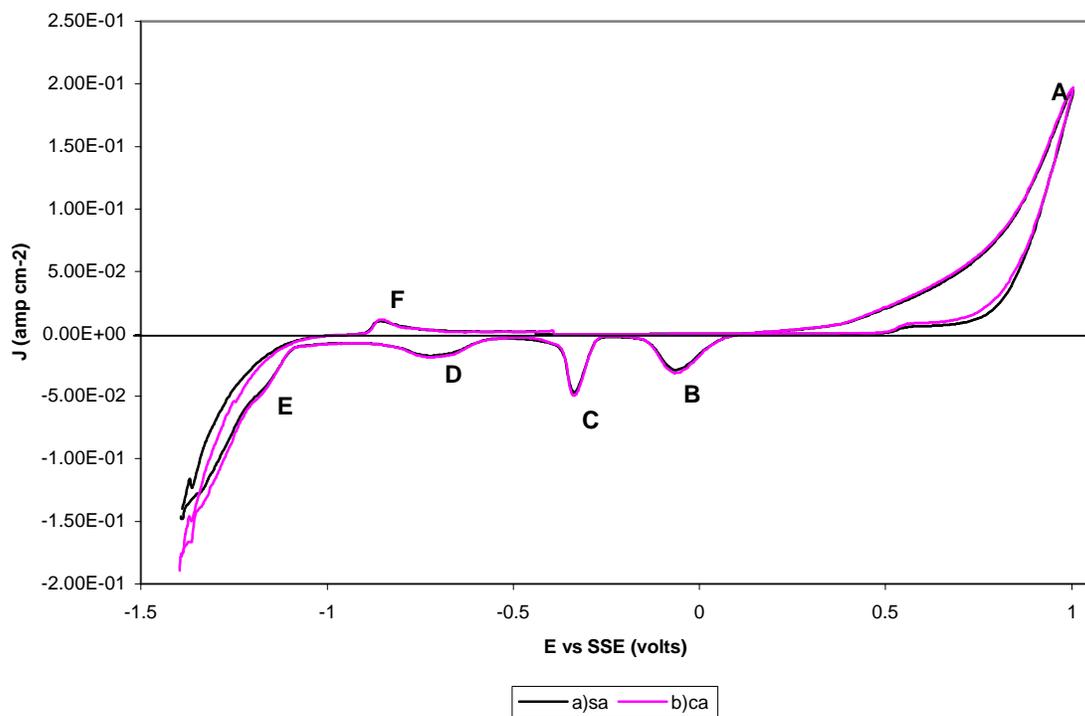


Figura 3.28. Voltamperogramas típicos obtenidos CPE–esfalerita (70:30 peso) en 1.7M de  $H_2SO_4$ , velocidad de barrido de  $100\text{ mV s}^{-1}$ . a) Sin agitación, b) Con agitación. Dirección positiva.

### 3.2.4.4 Determinación de las cargas de oxidación .

Se determinó la cantidad de esfalerita oxidada en forma cuantitativa, mediante el calculo de las cargas asociadas a los picos de oxidación, en función del potencial de inversión anódico ( $E_{\lambda+}$ ). Las cargas fueron evaluadas a partir de la integración de la corriente de los voltamperogramas presentados en las **Figuras 3.23, 3.24, y 3.25**. En la **Figura 3.29** se observa que la carga de oxidación del concentrado de esfalerita a los diferentes valores de pH presenta un aumento importante a  $E > 0.7V$ , aunque los mayores cambios se presentan  $E > 0.8V$ . A través de este análisis es posible apreciar que la transformación de las especies es mayor conforme el valor del pH disminuye, y en general, el proceso de oxidación del concentrado de zinc sufre una modificación importante a partir de  $E = 0.7V$ , para todos los valores de pH. Sin embargo se realizará un estudio cronoamperométrico para diferenciar con mayor exactitud donde ocurre la modificación del proceso de oxidación.

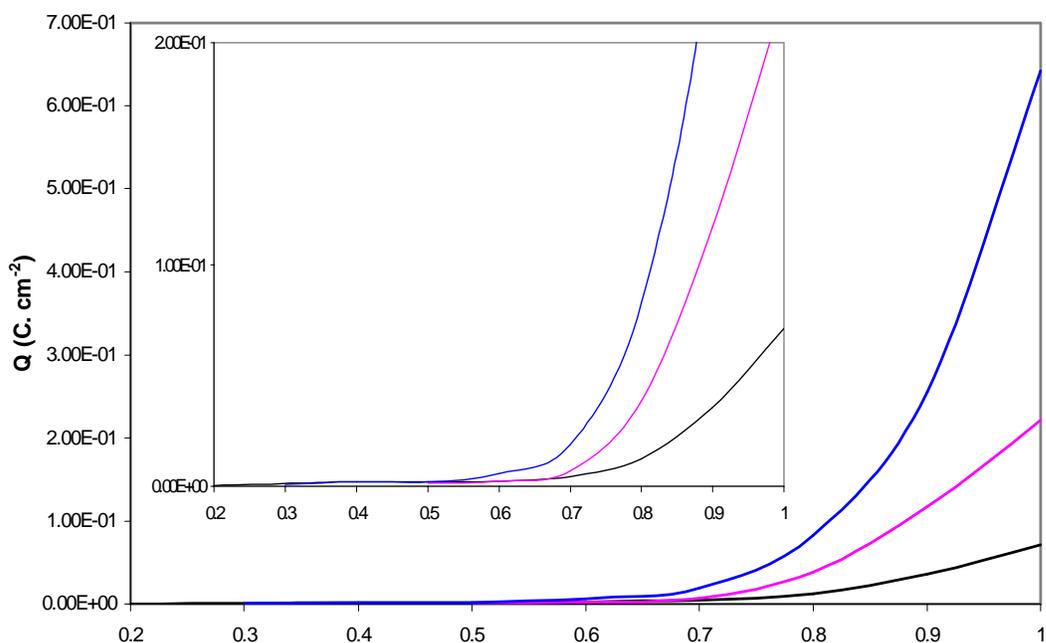


Figura 3.29. Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico a valores diferentes de pH, a) pH=7, b) pH=2, c) 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin agitación del electrolito.

### 3.2.4.5 Disolución anódica de esfalerita a potencial constante.

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico para formar los productos de disolución anódica del concentrado de zinc. Este se realizó imponiendo un pulso de potencial de oxidación sobre CPE-esfalerita en soluciones de 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1M y 1.7M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 180 segundos. El rango de potencial fue de  $0.4 \leq E_{apl} \leq 1.0 \text{ V}$ . Como se menciona anteriormente, este estudio permite detectar procesos de pasivación que se pudieran presentar durante la electrodisolución de este concentrado mineral.

En las Figuras 3.30(a)-(c) se muestran los cronoamperogramas, obtenidos a diferentes potenciales de electrólisis. A pH=2 y pH=7 se distingue un decaimiento de la corriente a  $E_{\lambda^+}=0.70\text{V}$ , el cual desaparece cuando  $E_{\lambda^+} > 0.70\text{V}$ , donde se presenta un aumento importante en la corriente. Esto se asocia nuevamente con la oxidación de especies sólidas en la interfase, correspondientes al azufre elemental formado a partir del sulfuro. La modificación del proceso de oxidación es mas evidente en las figuras 3.30 (d)-(f), donde se presentan las cargas evaluadas a partir de los cronoamperogramas de las figuras 3.30 (a)-(c).

Para 1.7M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no se distinguen las etapas de oxidación que se presentaron para los otros valores de pH. Puede notarse que se presenta el mismo comportamiento que en el caso del mineral EBHSS.

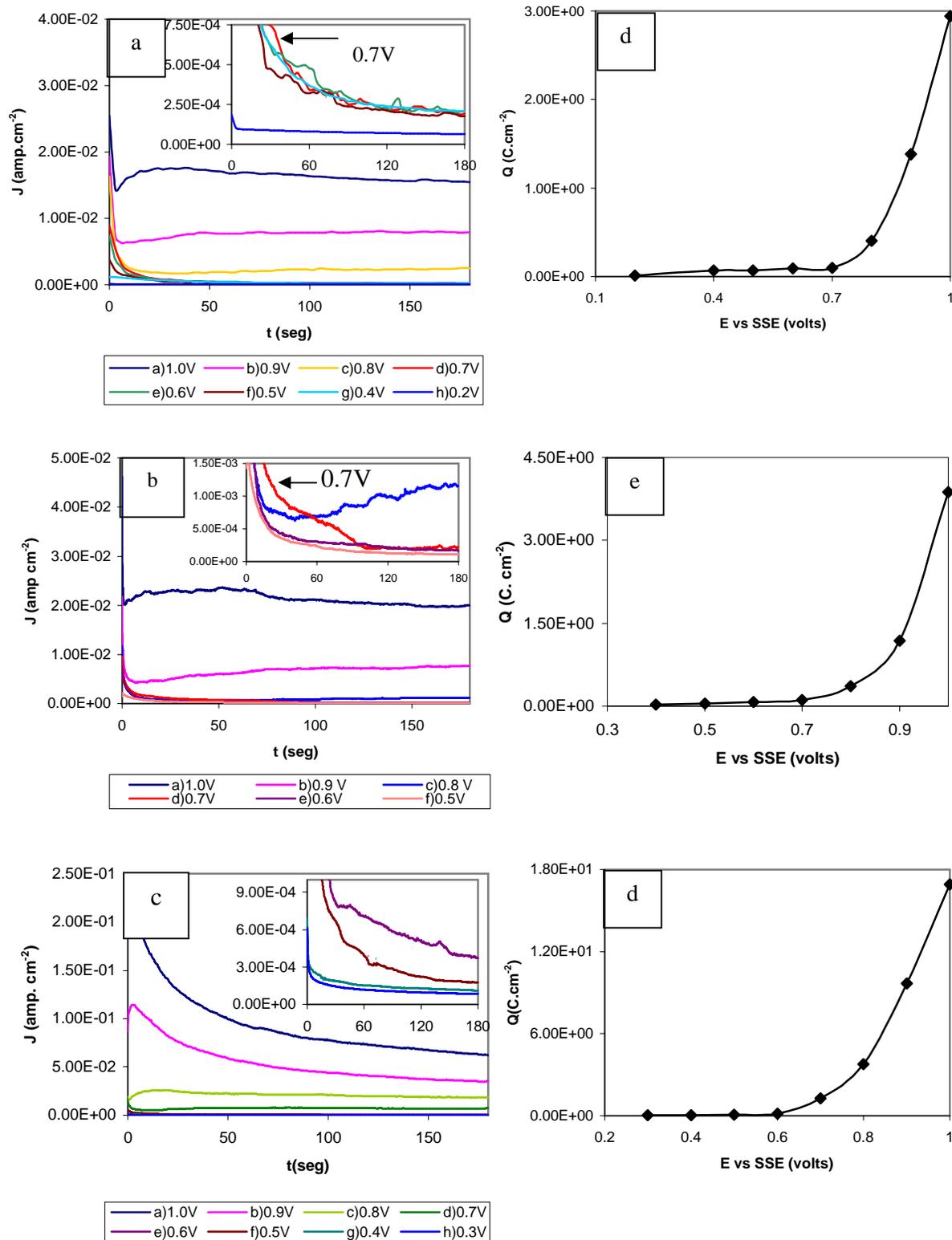


Figura 3.30. Transientes típicos obtenidos en CPE-esfalerita (70:30% wt.) y cargas evaluadas a partir de los transientes. a) pH=7, b) pH=2, c) 1.7M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d) Cargas a pH=7, e) Cargas a pH=2, c) Cargas a 1.7M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Sin agitación del electrolito.

### 3.2.4.6 Reacciones de oxidación del mineral EAHSS

Las reacciones correspondientes al proceso de oxidación de este concentrado de zinc, se describen a continuación.

#### 1. pH = 7 y pH=2

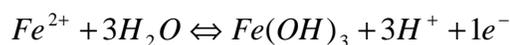
Las etapas de oxidación que corresponden a este mineral son las mismas que se determinaron para el mineral EBHSS (sección 3.2.3.3). La primera se presenta a  $E_{\lambda^+} \leq 0.7V$  donde se produce la formación de azufre elemental y la segunda a  $E_{\lambda^+} \geq 0.7V$ , donde el sulfuro se oxida a estados superiores de oxidación como tiosulfatos y sulfatos.

#### 2. 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En este medio electrolítico, las etapas de oxidación del mineral tampoco pueden ser establecidas perfectamente, ya que no se presenta el proceso de pasivación a  $E_{\lambda^+} = 0.7$ , observado a los otros valores de pH. Es necesario realizar estudios adicionales para determinar los procesos ocurridos a 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4. A cualquier valor de pH

Durante la oxidación del sulfuro del concentrado de zinc, también es liberado el hierro ( $Fe^{2+}$ ), que se encuentra en solución sólida con la esfalerita, el cual puede oxidarse para formar hidróxidos de hierro, por medio de la ecuación,



Además se lleva a cabo la oxidación de la pirita que esta presente en este concentrado de zinc. Las reacciones de oxidación de la pirita se describieron en la sección 3.2.3.3 para el mineral EBHSS y son las mismas en el caso de EAHSS.

### 3.2.4.7 Conclusiones

El estudio electroquímico que se realizó sobre CPE-Mineral, permitió establecer las etapas de oxidación del concentrado a diferentes valores de pH en el medio de sulfatos. A pH 7 y 2, la oxidación de la esfalerita se ve desfavorecida a potenciales menores de 0.7V debido a un proceso de pasivación que corresponde a la formación de azufre elemental sobre la superficie de la esfalerita. A potenciales superiores a los 0.7V, este proceso de pasivación desaparece originando una reactivación de la superficie del mineral, donde el aumento de la corriente es más notable. A 1.7M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no se registra el proceso de pasivación al potencial de 0.7V, por lo que es necesario realizar mas estudios en este medio electrolítico para determinar las etapas de oxidación.

Cabe mencionar que también se lleva a cabo la disolución anódica de la pirita, sin embargo no es posible diferenciarla de la oxidación del hierro en solución presente en la estructura de la esfalerita, ya que el contenido de este último es mucho mayor. Los productos de oxidación de la pirita formados deben tratarse de especies intermedias como polisulfuros de hierro, o bien iones sulfato y iones ferrosos, donde estos últimos pueden dar lugar a la formación de hidróxidos de hierro.

Al igual que en el caso del mineral EBHSS, el potencial que se propone para la disolución anódica del mineral EAHSS, es 1V vs SSE, ya que la aplicación de potenciales menores (donde no se lleva a cabo la oxidación de la pirita) daría lugar a la formación de azufre elemental sobre la superficie del mineral. Además no es posible evitar la electrodisolución de hierro, ya que este concentrado posee una cantidad importante de hierro en solución sólida.

En este capítulo se presenta un estudio de macroelectrodisolución del concentrado de zinc, con el propósito de demostrar la posibilidad de disolver esfalerita. Para ello se realizaron experimentos de electrólisis con esfalerita masiva a potencial anódico constante dentro de un reactor electroquímico tridimensional de flujo paralelo.

#### **4.1 Características del reactor electroquímico**

El reactor electroquímico utilizado para la electrodisolución masiva del mineral es un reactor tipo batch con recirculación continua, que se caracteriza por presentar una concentración uniforme de las especies en cualquier punto del reactor. Las características generales del reactor son las siguientes:

1. Tiene la composición de una celda sin división, es decir que no utiliza membranas ni puentes salinos entre los compartimentos anódico y catódico.
2. La estructura del electrodo de trabajo (ánodo) es tridimensional.
3. El diseño del electrodo de trabajo corresponde a un electrodo sólido poroso, penetrable y está colocado en forma horizontal paralela con respecto al contraelectrodo que no es de un material poroso pero si es penetrable.
4. El patrón de flujo es flow-through (flujo paralelo).

##### **4.1.1 Electroodos tridimensionales**

Existe una gran variedad de configuraciones de electrodos tridimensionales, donde la asociación del electrodo tridimensional y del contraelectrodo se puede realizar de varias formas. En la **Figura 4.1** se representa una configuración donde la dirección de la corriente eléctrica es paralela al flujo del electrolito. Se trata de una configuración de tipo axial, cuyas aplicaciones son mayores a escala laboratorio.

La ventaja principal de los electrodos tridimensionales proviene de su estructura porosa, es decir, del hecho de presentar superficies geométricas relativamente elevadas por unidad de volumen. De acuerdo a esto, los electrodos tridimensionales pueden mejorar la relación productividad-inversión si toda la superficie del electrodo fuera electroquímicamente activa.

La circulación forzada del electrolito por los poros del electrodo contribuye al aumento del coeficiente de transferencia de materia entre el electrolito y el electrodo, y por tanto al aumento de la densidad de corriente límite. Esta configuración proporciona una concentración uniforme del reactivo. Consecuentemente, la textura del electrodo juega el papel de promotor de turbulencia. Este tipo de electrodos está limitado por el grueso del lecho poroso, ya que al incrementarlo la caída de potencial es mayor.

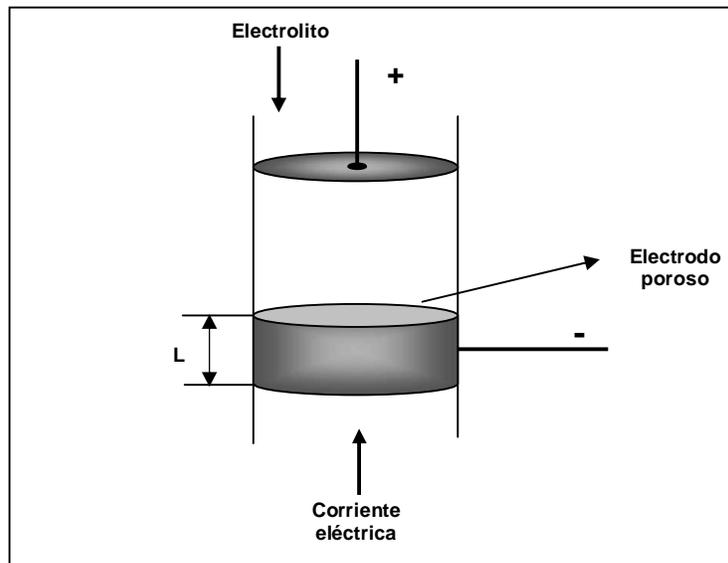


Figura 4.1. Configuración del electrodo tridimensional de flujo paralelo

Entre los inconvenientes de este tipo de electrodos, el más importante es el inherente a la distribución de potencial del electrodo, en la dirección de las líneas de corriente eléctrica para el electrodo axial. Los electrodos tridimensionales no tienen una distribución de corriente y potencial uniformes, debido a la anisotropía del lecho o matriz que forma el electrodo con respecto a la conductividad eléctrica, al flujo de corriente y a la concentración de especie electroactiva.

La distribución del potencial limita el volumen de electrodo, por lo que hay que distinguir entre superficie geométrica y superficie electroquímicamente activa, ya que es imposible conseguir un electrodo poroso equipotencial.

El funcionamiento de los electrodos tridimensionales se ve fuertemente afectado por los valores de potencial que éste adopta, si se compara con los electrodos en dos dimensiones, donde se considera que la superficie es equipotencial. Cuando el electrodo poroso es delgado, el potencial de electrodo  $\phi_M$  cae lenta y linealmente con la distancia, debido a la pequeña caída óhmica dentro éste. Por otra parte, el potencial de la solución  $\phi_S$  varía también a lo largo del electrodo, con la caída óhmica en la solución, pero más drásticamente. Como resultado de estas caídas óhmicas, la fuerza electromotriz de la transferencia electrónica ( $\phi_M - \phi_S$ ), disminuye hacia la alimentación del electrodo. Cuando el lecho del electrodo tridimensional es grueso, el término ( $\phi_M - \phi_S$ ), puede ser tan pequeño que la velocidad de reacción es demasiado lenta.

Algunas partes del electrodo, más allá de cierta distancia efectiva tienen una densidad de corriente muy pequeña. Este tipo de reactores presentan patrones de distribución de corriente y potencial complicados en la solución y en el electrodo (debido a que el contacto de las partículas con el alimentador de corriente y entre ellas no es muy eficiente). Frecuentemente existen zonas inactivas dentro de este tipo de electrodos tridimensionales, donde el término  $\phi_M - \phi_S$  es demasiado pequeño. A pesar de ello, este tipo de electrodos es útil especialmente cuando se requieren altas velocidades de transporte de masa. Otros factores que afectan la distribución de corriente y potencial son los siguientes:

- a) La evolución de gas, que reduce el área del electrodo y puede aumentar la resistencia del electrolito.
- b) Si los productos de la reacción se adhieren a la superficie del electrodo, la conductividad puede aumentar o disminuir.

## 4.1.2 Parámetros electroquímicos

### 4.1.2.1 Eficiencia de la corriente, $\phi^e$

En la práctica generalmente sucede que en un electrodo no sólo se lleva a cabo la reacción de interés, es decir que existen reacciones secundarias que también consumen una parte de la corriente que pasa por el electrodo. Por lo anterior, es conveniente calcular un parámetro que indique la proporción de corriente utilizada en la obtención del producto principal. Así, la eficiencia de corriente se define como la carga usada para una reacción en particular (Q) con respecto a la carga total transferida a través del electrodo ( $Q_T$ ):

$$\phi = \frac{Q}{Q_T} = \frac{mnF}{Q_T} \quad (4.1)$$

donde, m corresponde al número de moles identificadas por algún método analítico cuantitativo, n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday = 96,500C. La eficiencia de la corriente  $\phi^e$  varía de 0 a 1 y normalmente se expresa como un porcentaje.

### 4.1.2.2 Tasa de conversión

Es la fracción del reactivo original que se ha transformado en un tiempo t y está definida como,

$$X_A = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = 1 - \frac{m_t}{m_0} \quad (4.2)$$

donde,  $m_0$  es la masa del reactivo al inicio del proceso,  $m_t$  es la masa del reactivo después de haber transcurrido un tiempo t de procesos. La tasa de conversión se puede calcular para procesos no estacionarios (Batch). Si el volumen del electrolito es constante, la expresión puede escribirse en términos de concentración de reactantes a un tiempo  $t=0$ ,  $C_0$  y a un tiempo  $t=T$ ,  $C_t$ .

$$X_A = \frac{C_A(t=0) - C_A(t)}{C_A(t=0)} = 1 - \frac{C_A(t)}{C_A(t=0)}$$

## 4.2 Estudio de macroelectrólisis a potencial controlado

Con el propósito de conocer la posibilidad de electrodisolver esfalerita a las condiciones de potencial obtenidas a través del estudio de microelectrólisis, se realizaron experimentos de macroelectrólisis para el concentrado de esfalerita con bajo hierro en solución, a potencial anódico constante. Se eligió este concentrado debido a que fue el que presentó mayor respuesta electroquímica. Las electrólisis se llevaron a cabo a pH=2 y pH=7, durante 4 horas. El potencial anódico elegido fue de 1V vs SSE de corriente directa, no obstante que el estudio de microelectrólisis mostró que la electrodisolución de la pirita se llevaba a cabo a este potencial<sup>1</sup>, sin embargo, la elección de un potencial bajo el cual no se presenta la oxidación de la pirita tendría como inconveniente la pasivación de la superficie de la esfalerita, debido a la formación de azufre elemental.

### 4.2.1 Electrolixiviación del concentrado de zinc

En la **Figura 4.2** se muestra la respuesta cronoamperométrica del mineral EBHSS, a la temperatura de trabajo de 25°C, realizándose una comparación entre pH=2 y pH=7. A través de este análisis es posible distinguir que la velocidad de electrodisolución es mayor a pH=2 que a pH=7, siendo la relación entre las densidades de corriente de 2:1. Este comportamiento está en concordancia con lo que había sido observado en el estudio de microelectrólisis, ratificándose que para llevar a cabo la electrodisolución del mineral es más conveniente utilizar soluciones electrolíticas con pH's ácidos.

Durante el experimento de electrólisis a pH=7 se observó que la solución se tornaba de color amarillo, esto podría estar relacionado con la oxidación de la pirita hacia polisulfuros de hierro los cuales son estables a valores altos de pH (Mycroft,1990). A pH=2 no se observa este comportamiento debido a las condiciones ácidas del medio.

---

<sup>1</sup> El estudio de microelectrólisis mostró que la oxidación de la pirita comenzaba a partir de 0.5V, lo cual fue identificado por sus productos de reducción.

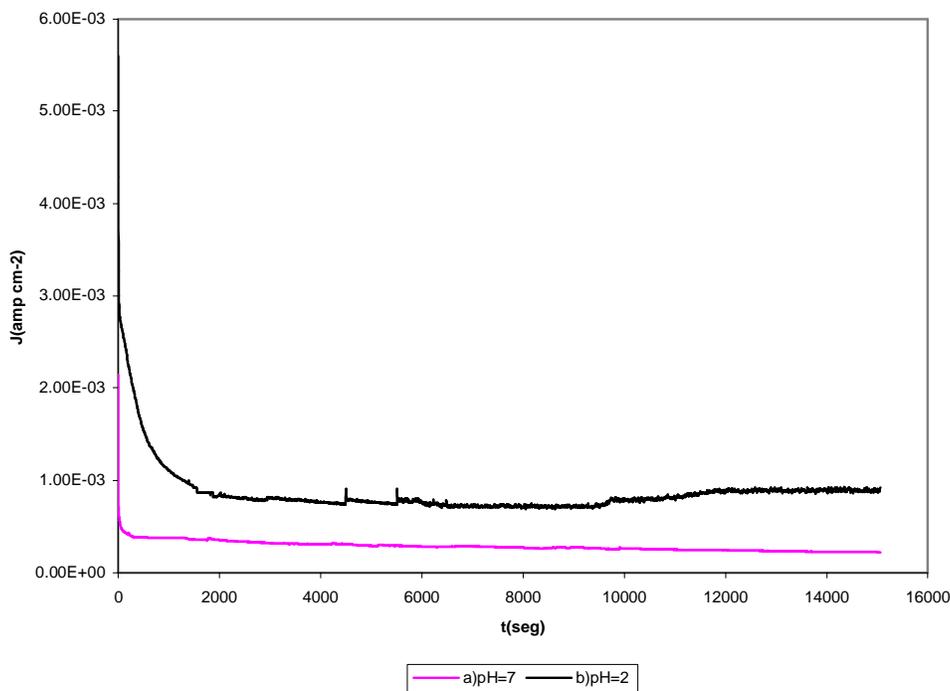


Figura 4.2. Electrólisis a potencial constante de  $E_{apl} = 1.0V$  vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución, a diferentes valores de pH, a) pH=7, b) pH=2.  $T=25^{\circ}C$ .

La cantidad de metales disueltos fue cuantificada por absorción atómica. En la **Figura 4.3** se muestra la variación de zinc y hierro electrolixiviado en función del tiempo de electrólisis, con respecto a la cantidad total de los mismos en el concentrado inicial de esfalerita. La eficiencia de corriente para el zinc, se calculó a partir de la ecuación 4.1, considerando que la reacción de oxidación para el zinc procede vía ocho electrones, es decir hasta la formación de sulfatos. Para pH=2, la eficiencia de corriente fue de 68% y para pH=7 la eficiencia de corriente fue de 61%, esto significa que la mayor parte de la corriente que pasa por los electrodos corresponde a la reacción de oxidación de la esfalerita. Cabe mencionar que a pH=2 tiene lugar la disolución química del concentrado, cuyo efecto se mide montando el experimento como si se fuera a realizar la electrólisis pero sin aplicar ningún potencial, detectándose que la cantidad de zinc disuelto<sup>2</sup> por esta vía no fue importante comparada a la que se obtiene al realizar la electrólisis.

<sup>2</sup> La cantidad de zinc disuelto por la vía química fue de 0.144ppm en 12 horas de lixiviación.

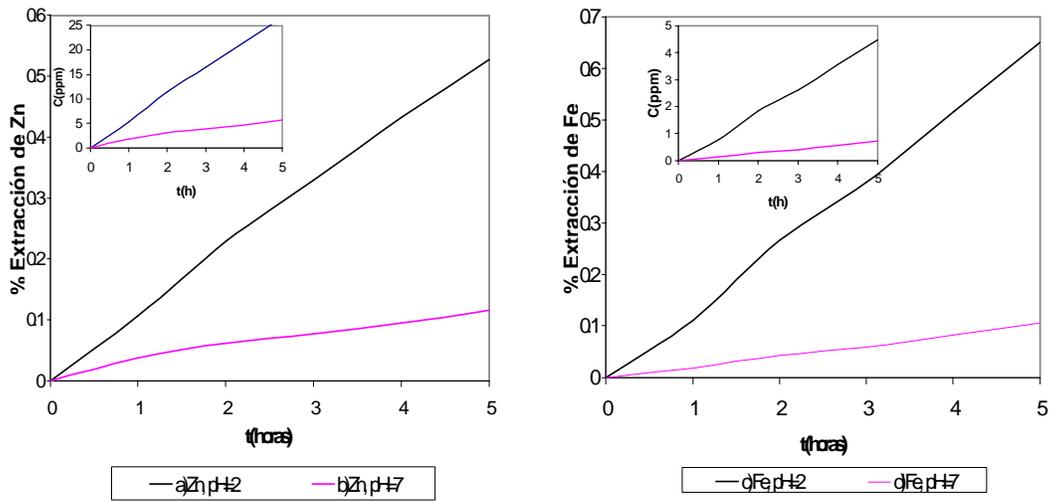


Figura 4.3. Variación de la extracción de a) zinc, b) hierro, relativa a las masas iniciales en el concentrado de zinc (5g Zn y 0.7g Fe), como función del tiempo de electrólisis. T=25°C.

#### 4.2.2 Influencia de la temperatura en la electrodisolución de la esfalerita

Las cronoamperometrías mostradas en la **Figura 4.4** se realizaron a una temperatura de 40°C, observándose que este incremento de temperatura provoca un aumento en la velocidad de electrolixiviación del concentrado de zinc con respecto a 25°C. Esta relación es aproximadamente de 1:4 para pH=7 y de 1.5:1 para pH=2.

La influencia de la temperatura tiene que ver con las características semiconductoras de la esfalerita ya que al suministrar una cantidad de energía por vía térmica o luminosa, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados mas fácilmente hacia la banda de conducción, por lo que la conductividad eléctrica de los semiconductores es directamente proporcional a la temperatura y aumenta un 5% por cada grado de incremento (Rius,1986).

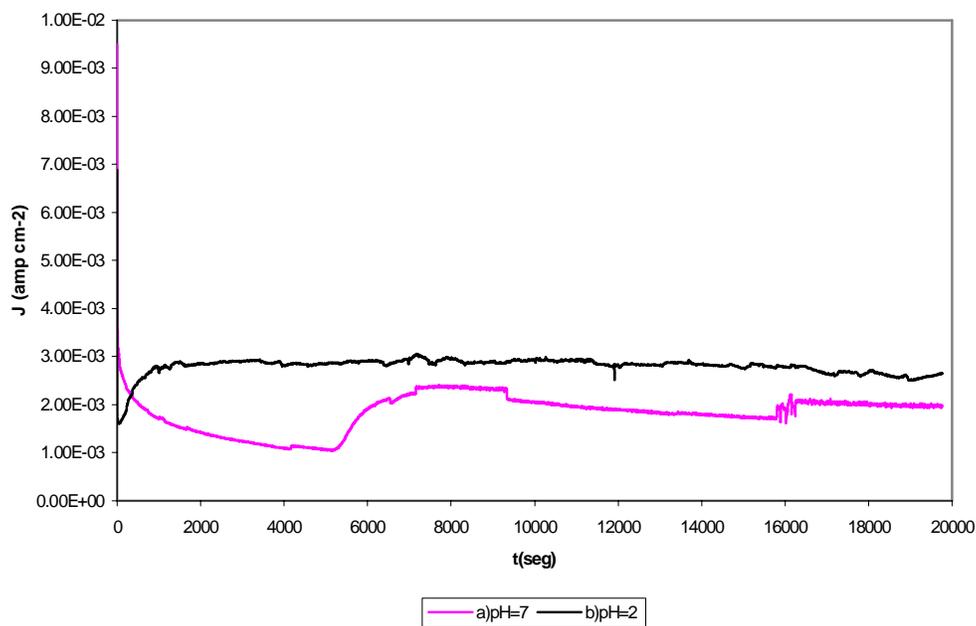


Figura 4.4. Electrolisis a potencial constante de  $E_{\text{apl}} = 1.0\text{V}$  vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución, a diferentes valores de pH, a)  $\text{pH}=7$ , b)  $\text{pH}=2$ .  $T=40^\circ\text{C}$ .

En la **Figura 4.5** se muestra el porcentaje de extracción del zinc a partir del contenido total en la muestra de esfalerita, encontrándose que la recuperación es aproximadamente cuatro veces mayor a la obtenida a temperatura ambiente. La eficiencia de corriente para la oxidación del zinc fue de 63% para  $\text{pH}=2$  y de 60% para  $\text{pH}=7$ .

En forma general se observa que la eficiencia de corriente es alta para la oxidación del zinc, no obstante, la recuperación de zinc es baja, si se compara con la obtenida por otros métodos<sup>3</sup>, este comportamiento podría estar indicando que la cinética de electrodisolución es lenta.

<sup>3</sup> En el método de disolución reductora la conversión total es alcanzada en tan solo 20 minutos.

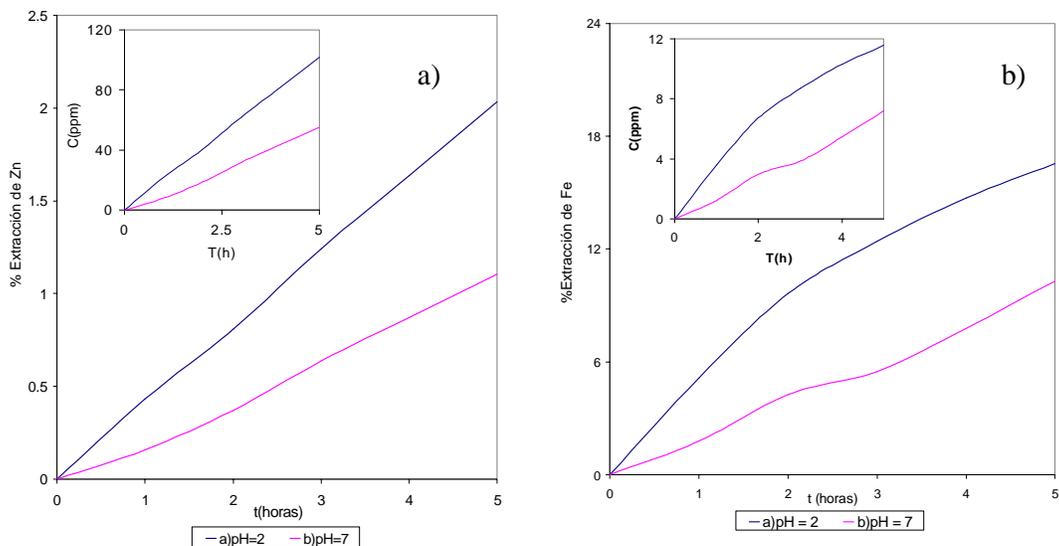


Figura 4.5. Variación de la extracción de a) zinc, b) hierro, relativa a las masas iniciales en el concentrado de esfererita (5g Zn y 0.7g Fe), como función del tiempo de electrólisis. T=40°C

#### 4.2.3 Factores que determinan la velocidad de reacción

La velocidad de los procesos electroquímicos debe considerarse tomando en cuenta las características de las reacciones químicas heterogéneas que se realizan en la superficie limitante entre las fases sólida y líquida. Considerando un proceso electroquímico como la suma de todos los cambios realizados en el tiempo, en la superficie del electrodo ante un potencial diferente del potencial de equilibrio, puede dividirse en varias etapas para efectos de interpretación. Para un ión dado que conduce a la formación de una sustancia las etapas son las siguientes:

1. Desplazamiento del ión, desde el seno de la solución hasta la frontera exterior de la capa doble, pasando luego por la parte difusa de esta hasta la superficie del electrodo, formando parte en este momento de la parte densa de la capa doble y concentrándose a la distancia  $\delta_0$  de la superficie del electrodo, es decir, donde puede efectuarse la reacción electroquímica de oxidación.

2. La reacción interfacial propiamente dicha donde intervienen los iones de la parte densa de la capa doble. Los iones pierden su capa de hidratación variando la carga de éstos.
3. Agrupación de átomos para formar la malla cristalina o para formar moléculas de una sustancia gaseosa. Si el producto formado es un ión, entonces esta etapa consiste en la remoción de los productos de la reacción hacia el seno de la solución.

Analizando estos tres factores, se puede descartar el primero, porque el reactivo no se encuentra en la solución, y por lo tanto, no precisa de llegar al electrodo, ya que en sí mismo el reactivo (mineral) forma parte del electrodo. Con respecto al tercer factor, hay que resaltar que el electrolito está en recirculación continua dentro del reactor, por lo que resulta poco probable que la etapa controlante del proceso sea la remoción de los productos de la oxidación.

Esta situación bien podría implicar un control por transferencia de carga aunque en los experimentos sobre CPE se haya vislumbrado la posibilidad de disolver al concentrado por la vía electroquímica. No obstante las causas de esta limitante, no son perfectamente claras ya que podrían deberse a la pasivación de la superficie del mineral o bien a los problemas de distribución de corriente inherentes al electrodo poroso.

En cuanto a la mala distribución de corriente y potencial era de esperar que se presentara, aunque desde el principio se trató de que el espesor del lecho poroso fuera lo mas reducido posible con el fin de minimizar estos efectos. La pasivación del mineral es una situación poco probable, ya que en los estudios de microelectrólisis para la muestra de mineral con bajo hierro en solución, se mostró que la superficie de la esfalerita no era pasivada por ninguna especie.

Sin embargo, es importante recordar que a pesar de que se está manejando un alto sobrepotencial de oxidación, es muy probable que exista una caída óhmica importante dentro del colector, ocasionando que el potencial bajo el cual se está llevando a cabo la oxidación sea menor al potencial aplicado (1 V vs SSE). Esta situación podría representar que al llevar a cabo la electrólisis se estuviera formando azufre elemental y no especies solubles de azufre como tiosulfatos y/o sulfatos

Con el fin de determinar si la superficie del mineral se pasiva durante la electrólisis, se realizó un estudio de caracterización voltamperométrica después de la electrólisis, además de un análisis de caracterización superficial del mineral por SEM.

#### **4.3 Caracterización voltamperométrica del mineral después de la electrólisis**

La caracterización voltamperométrica se llevó a cabo en la misma solución electrolítica y a las mismas condiciones de pH en las cuales se realizaron las macroelectrólisis. La muestra de esfalerita fue tomada de la bolsa de grafito, después de efectuar la electrólisis. Los voltamperogramas se trazaron en dirección positiva a partir del OCP.

En las **Figuras 4.6 y 4.7** se observa que los voltamperogramas trazados para la EBHSS después de llevar a cabo la electrólisis presentaron una respuesta electroquímica (I) muy parecida aunque menor a la de la esfalerita sin electrolizarse. Este comportamiento sugiere que la pirita ha comenzado a agotarse por lo que la señal de respuesta disminuye, sin embargo no se observa ningún comportamiento resistivo del mineral.

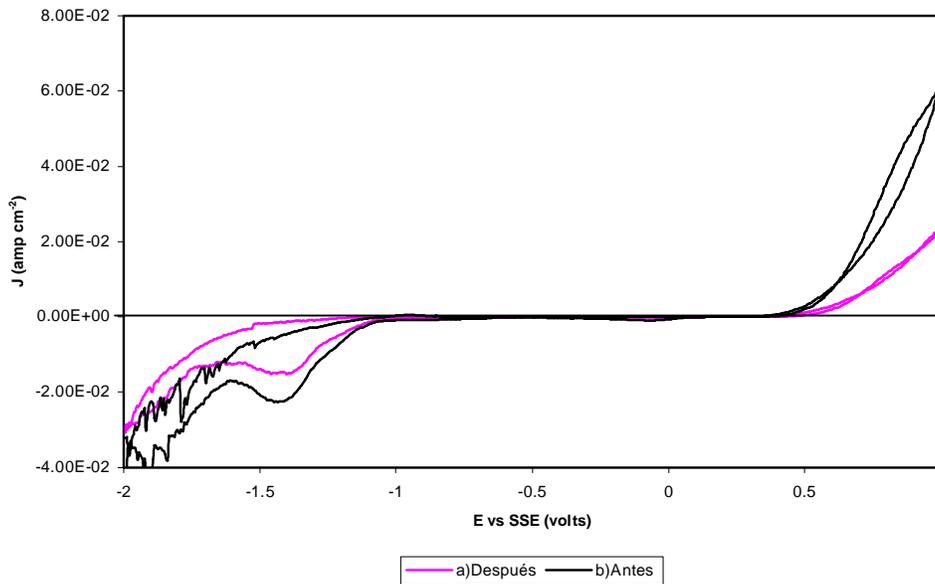


Figura 4.6. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH=2, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrolito. Dirección positiva.

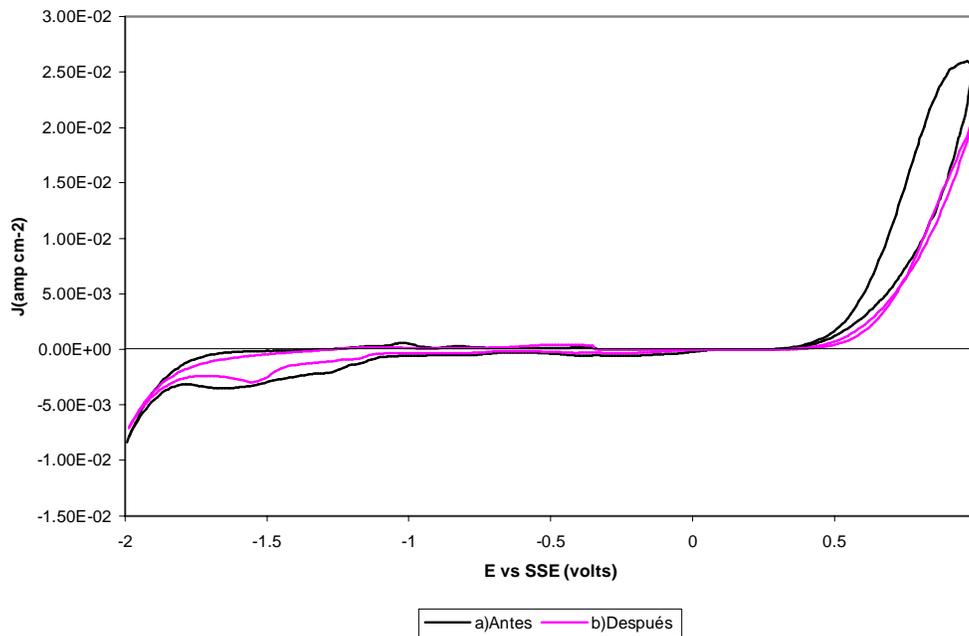
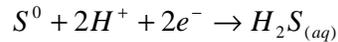


Figura 4.7. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–EBHSS (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrolito. Dirección positiva.

En las **Figuras 4.8 y 4.9** se comparan los voltamperogramas obtenidos antes y después de la electrólisis a pH=7 y pH=2, iniciando el barrido en dirección negativa. En la **Figura 4.8** no se distingue ninguna diferencia en el comportamiento electroquímico del mineral, ni existe algún proceso catódico que indique la reducción de azufre elemental en la superficie del mineral a pH=2, donde este proceso estaría representado de acuerdo con la ecuación,



$$E^* = -0.44 V \text{ vs SSE}$$

De igual forma a pH=7, **Figura 4.9**, no se presenta ningún proceso de reducción adicional que pudiera dar indicios de la presencia de azufre elemental en la superficie del mineral. Con base en estos resultados puede concluirse que aunque existe caída óhmica en el colector, la reacción de electro-oxidación procede hasta la formación de especies solubles de azufre.

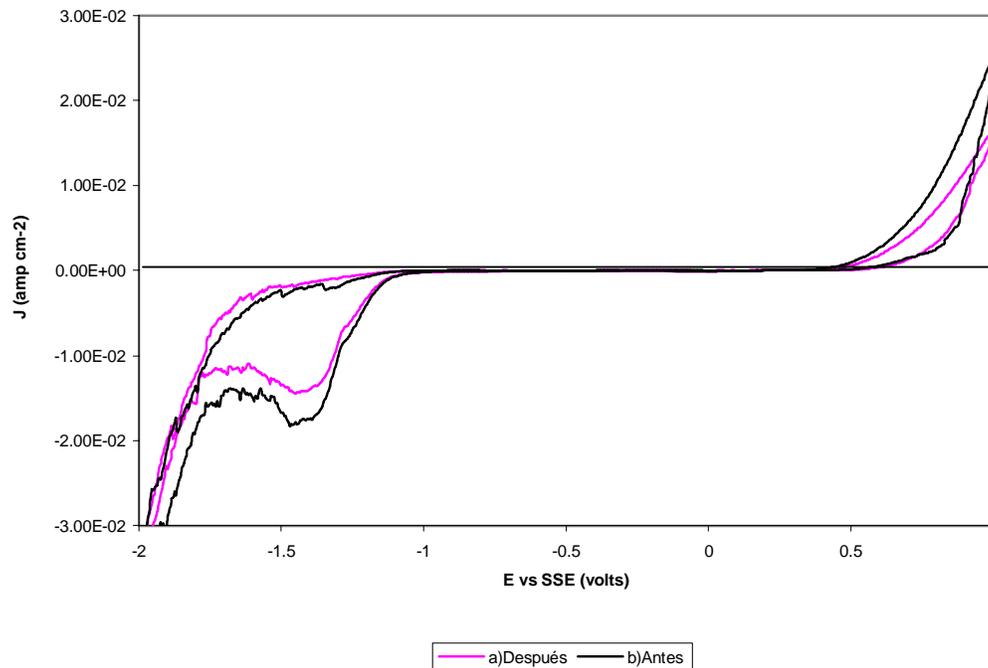


Figura 4.8. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2, velocidad de barrido de 100 mV s<sup>-1</sup>. a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrolito. Dirección negativa.

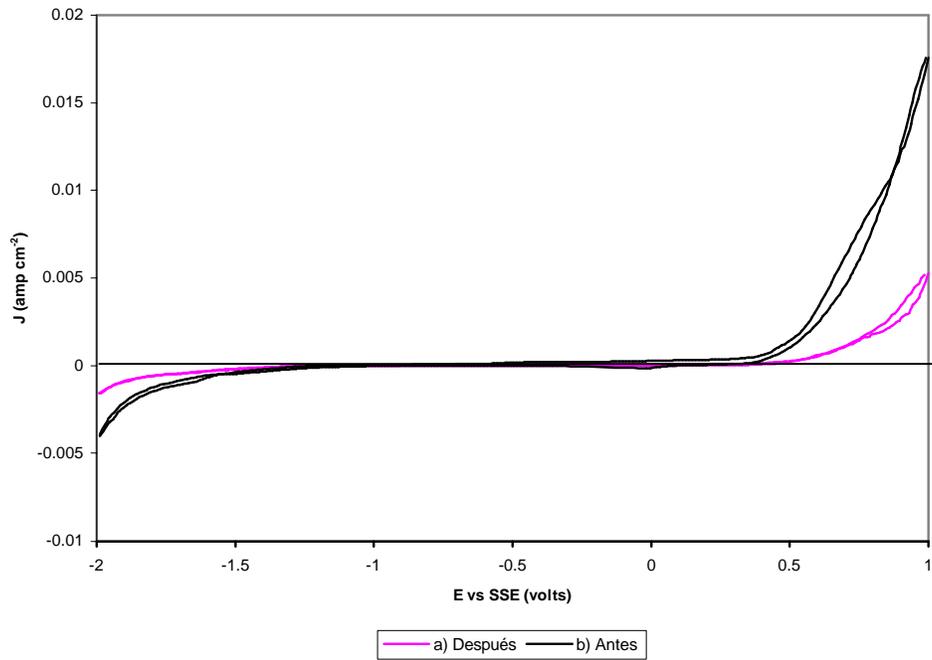


Figura 4.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE–esfalerita bajo hierro (70:30 peso) en 0.1M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=7, velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . a) Antes de la electrólisis, b) Después de la electrólisis. Sin agitación del electrolito. Dirección negativa.

#### 4.4 Caracterización superficial del mineral por SEM

En la **Figura 4.10** se muestran micrografías obtenidas de la superficie del mineral por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), antes y después de la electrólisis a pH=2. En estas imágenes es posible apreciar que la morfología de la superficie para los dos casos es muy parecida, y no se observa la presencia de alguna especie pasivante que este adherida a la superficie del mineral.

En las **Figuras 4.11 y 4.12** se muestra el microanálisis de las muestras de esfalerita antes y después de la electrolixiviación, donde se observa que existe un cambio en la magnitud de los picos de Zn, Fe y S. Esta diferencia es lógica ya que parte de estos elementos se han recuperado ya por la vía electrolítica.

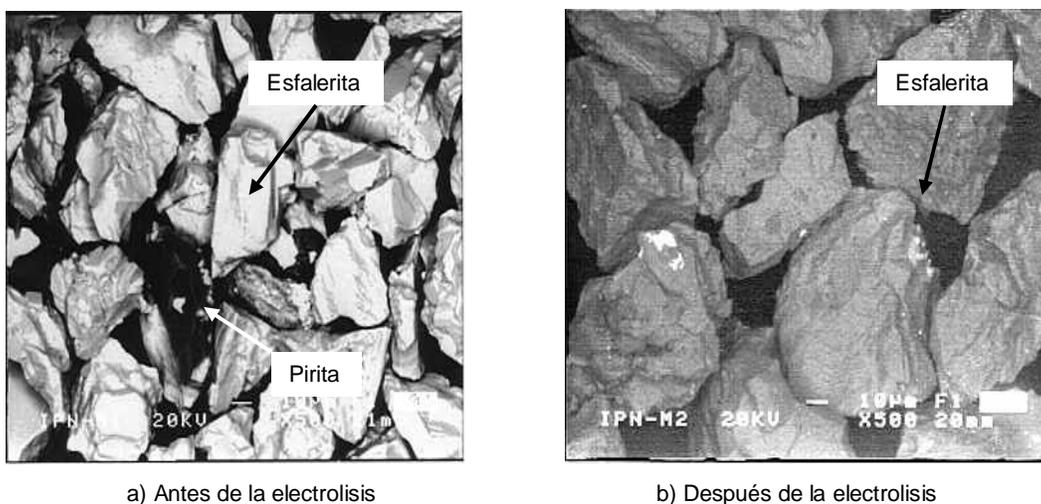


Figura 4.10. Micrografías obtenidas por SEM del concentrado de esfalerita con bajo hierro en solución después de llevar a cabo la electrólisis a pH=2. a) Antes de la electrolisis, b) Después de la electrolisis.

De acuerdo a estos resultados, es más evidente que la superficie del mineral no es pasivada durante la electrolixiviación a pesar de la caída óhmica en el electrodo de trabajo. Para obtener más información al respecto, a continuación se presenta un estudio cronopotenciometrico

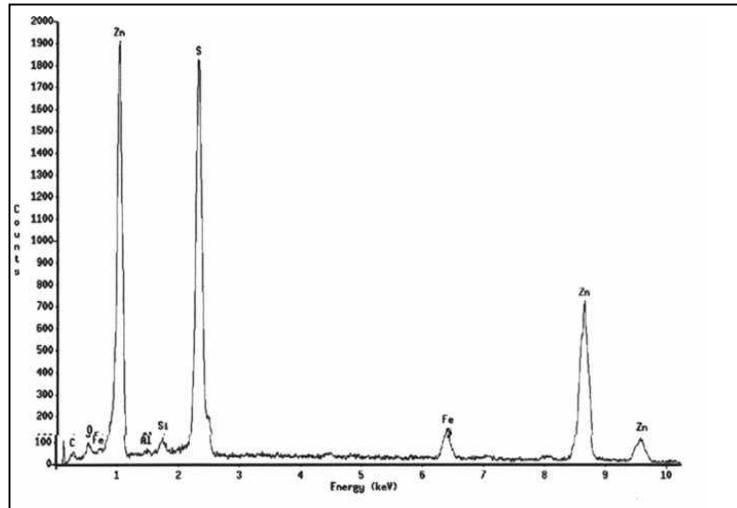


Figura 4.11. Microanálisis de los cristales mostrado en la figura 5.9 (a) del concentrado de esfalerita.

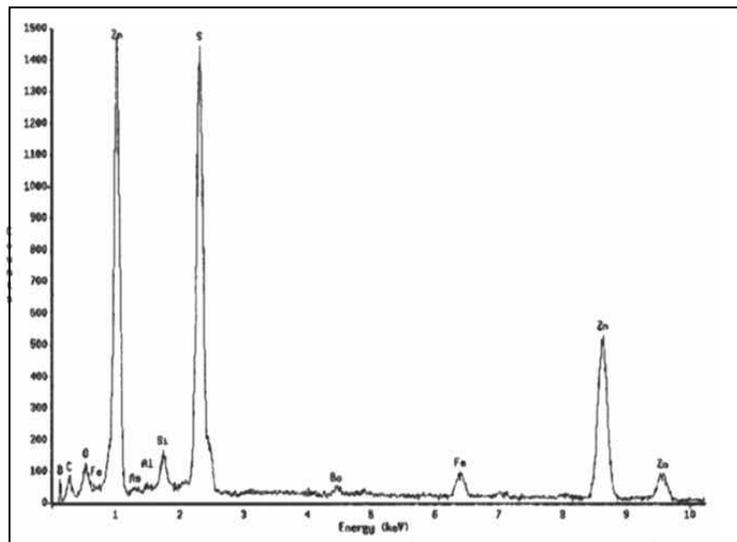


Figura 4.12. Microanálisis del cristales mostrado en la figura 5.9 (b) del concentrado de esfalerita.

## 4.5 Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada

El estudio cronopotenciométrico consiste en imponer una corriente dada a la interfase electrodo-solución. Al fijar la corriente se fija la velocidad de transformación electroquímica, lo que hace que el electrodo tome el potencial de las especies químicas que se transforman y aparecen en la interfase. De esta manera se determina la variación del potencial del electrodo en función del tiempo (cronopotenciograma). Para este estudio se impuso una corriente de oxidación de 100 mA, es decir una densidad de corriente de  $1.57 \text{ amp.cm}^{-2}$ , sobre el electrodo de trabajo.

En la **Figura 4.13** se muestra la variación del potencial con respecto al tiempo, observándose inicialmente un tiempo de transición donde la densidad de corriente se utiliza fundamentalmente para la carga de la doble capa. Posteriormente se observa que la variación del potencial con respecto al tiempo es muy pequeña alcanzándose prácticamente una diferencia de potencial constante a través del tiempo.

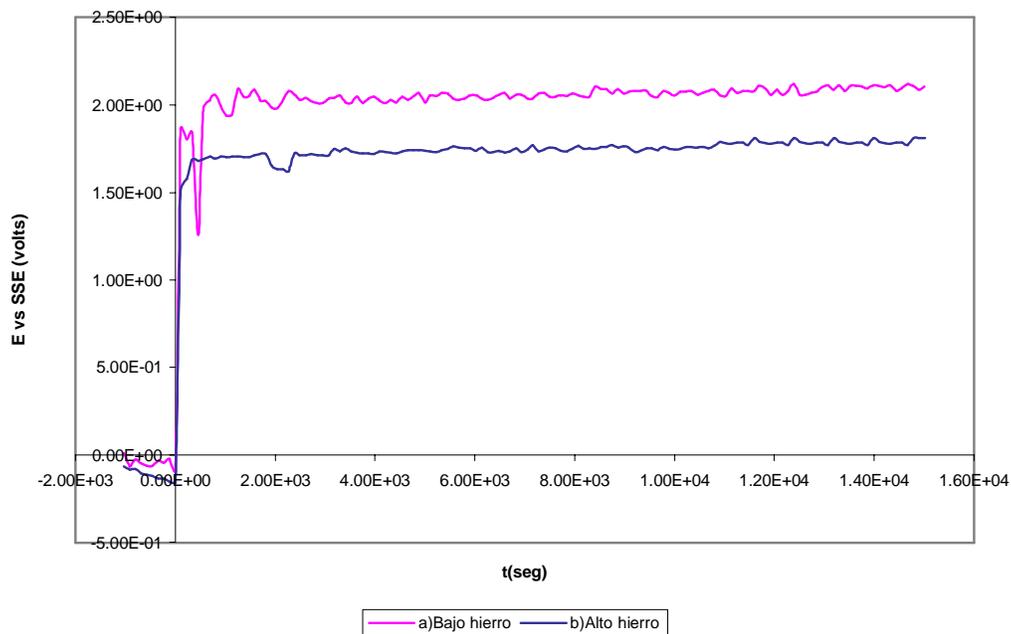


Figura 4.13. Electrólisis a corriente controlada de  $I = 100 \text{ mA}$ , sobre los dos concentrados de zinc a  $\text{pH} = 2$  : a)Bajo hierro, b)Alto hierro.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Con respecto a la comparación entre ambos minerales, el potencial es menor para el mineral con alto hierro en solución ya que al parecer presenta una resistencia menor hacia la electrodisolución. Con base en estos resultados puede establecerse que la superficie del mineral no se pasiva, manteniéndose constante la transferencia electrónica.

En la **Tabla 4.1** se presenta la comparación entre los resultados de las cronopotenciometrias con los de las cronoamperometrias, donde se aprecian diferencias importantes. Al aplicar 100mA al electrodo de trabajo se obtienen casi 2V vs SSE para ambos minerales, por el contrario al potencial de 1V vs SSE se obtienen aproximadamente 64mA, estos resultados muestran la existencia de una caída óhmica importante en el colector, situación que ya se había considerado.

Mineral	Cronoamperometria		Cronopotenciometría	
	E vs SSE	J (amp.cm <sup>-2</sup> )	E vs SSE	J (amp.cm <sup>-2</sup> )
Bajo hierro	1V	1.00E-03 (64mA)	2V	1.57E-03 (100mA)
Alto hierro	1V	1.00E-03 (64mA)	1.7V	1.57E-03 (100mA)

Tabla 4.1. Comparación entre resultados cronoamperométricos y cronopotenciométricos

La baja cinética de electrodisolución del mineral también podría estar asociada a su baja conductividad eléctrica y al tipo del contacto eléctrico que predomina en el electrodo de trabajo. Es importante recordar que en la macroelectrólisis, si bien el mineral se encuentra dentro de una tela de grafito<sup>4</sup>, no se encuentra mezclado con este material, lo cual podría estar influyendo en la baja electrorecuperación del zinc.

<sup>4</sup> El grafito se encuentra clasificado como un elemento conductor, no obstante que no es un metal.

En el reactor se presentan varios tipos de contactos eléctricos tales como: a) metal-metal (platino-grafito), b) metal-semiconductor “n” (grafito-mineral), c) semiconductor “n” – semiconductor “n” (mineral-mineral), d) semiconductor “n”–electrólito (mineral-solución). De acuerdo al análisis de este tipo de contactos (ver apéndice B), puede establecerse que el único que presenta problemas de conducción es el correspondiente al contacto entre las partículas del mineral, que es el n-n.

De esta manera, si la limitante se encuentra en el contacto eléctrico de las partículas de esfalerita es posible modificar su conductividad eléctrica a voluntad, mezclando el mineral con una pequeña cantidad de grafito cuyos beneficios se han demostrado en el uso de los electrodos de pasta de carbón. En concreto lo que se propone es mezclar un poco de grafito con la esfalerita a la usanza de los CPE, pero sin utilizar ningún tipo de aglomerante y posteriormente realizar la electrólisis mediante el procedimiento ya mostrado.

#### 4.6 Electrolixiviación a potencial constante de esfalerita mezclada con grafito.

En esta sección se muestran los resultados de la electrólisis a pH=2 del mineral mezclado con una pequeña cantidad de grafito (5%w), lo cual tiene como objetivo aumentar la conductividad del mineral. En el cronoamperograma de la **Figura 4.14** se observa que la corriente registra un aumento importante, con respecto a las electrólisis anteriores siendo la relación de 1:10 para pH=7 y de 1:5 para pH=2.

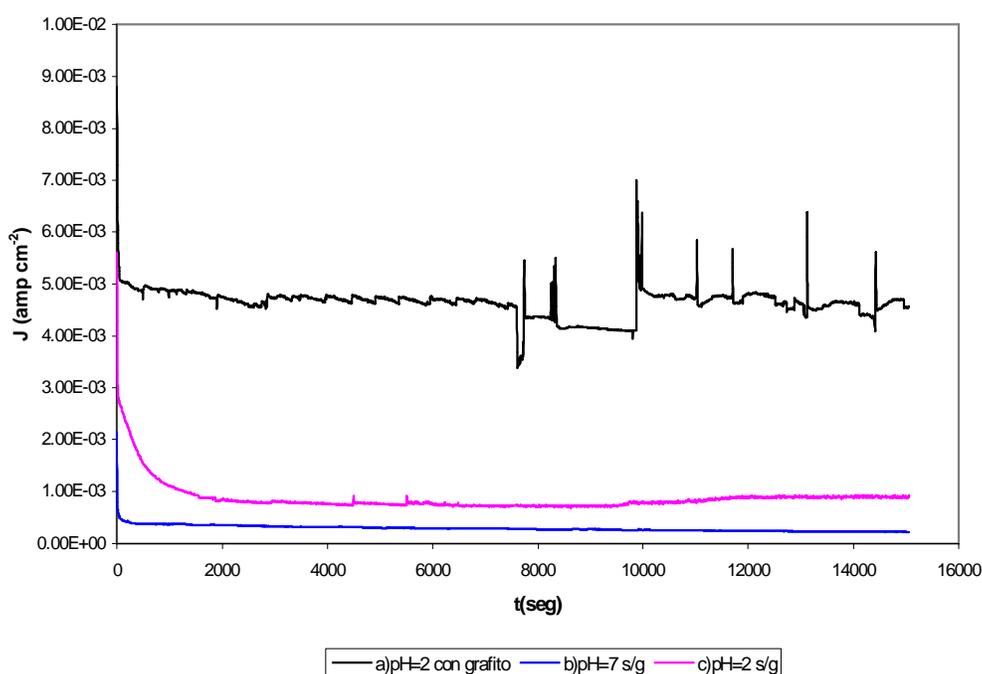


Figura 4.14. Electrólisis a potencial constante de  $E_{apl} = 1.0$  V vs SSE de CD, sobre el concentrado de zinc con bajo hierro en solución; a) pH=2 con 5% de grafito, b) pH=7 sin grafito, c) pH=2 sin grafito.  $T=25^{\circ}\text{C}$ .

Un problema que se presenta al aumentar la corriente, es la fisisorción de las burbujas de hidrógeno generadas en el contraelectrodo sobre la superficie de este mismo, ocasionando las fluctuaciones de corriente observadas en la Figura 4.14. En la **Figura 4.15** se muestra la conversión de zinc y hierro con respecto al tiempo observándose que el hierro alcanza un valor alto conversión en comparación con el zinc. Esto indica que al realizar el dopado del mineral mediante la adición de grafito, el hierro y el zinc se oxidan a la par compitiendo por la electrodisolución.

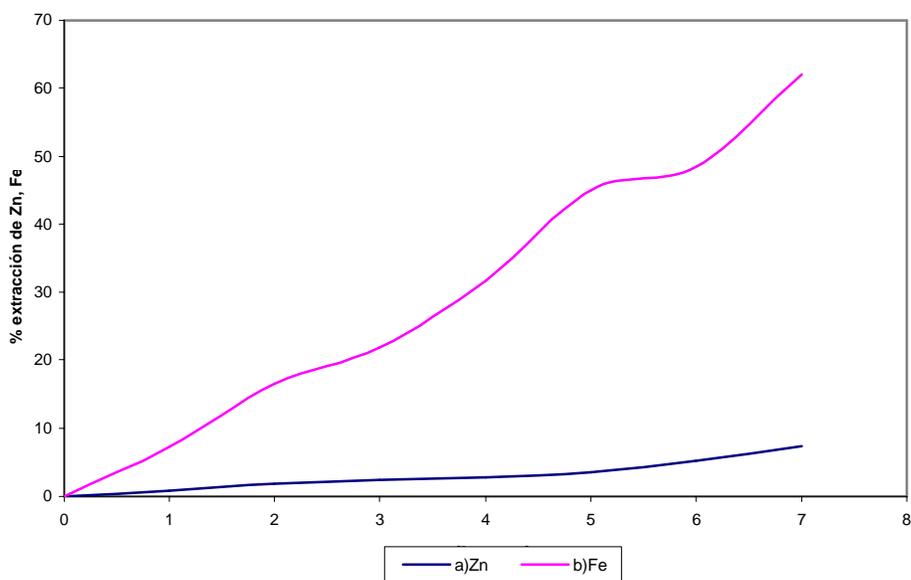


Figura 4.15. Variación del porcentaje de extracción de zinc y hierro como función del tiempo de electrólisis, relativa a la masa inicial de estos metales en el concentrado de esfalerita (5 g Zn y 0.7g Fe) mezclado con grafito. T=25°C.

Como se había previsto, la adición de grafito a la esfalerita mejoró notablemente la extracción, alcanzándose una conversión para el zinc del 7% y para el hierro de 62%, por lo que a las 7 horas de electrólisis se disolvió la mayor parte del hierro. La eficiencia de corriente para el zinc fue de 66%, lo cual está acorde con los valores obtenidos en las electrólisis anteriores; sin embargo, resalta el hecho de que la reacción no es selectiva hacia la disolución del zinc al aplicar el potencial de oxidación de 1V vs SSE bajo estas condiciones (adición de grafito). Basándose en los estudios de microelectrólisis, la aplicación de potenciales menores podría minimizar la electrodisolución de la pirita, no obstante eliminar la disolución del hierro es prácticamente imposible, ya que además, este elemento se encuentra en solución sólida con la esfalerita. De acuerdo a lo anterior, puede concluirse que las características electrónicas de los concentrados sulfurados de zinc representan el principal obstáculo para que la disolución se efectúe por medio de la vía electroquímica. Para superar tales dificultades es necesario un estímulo extra hacia el mineral, además del efecto de la aplicación de un potencial externo, tales estímulos sólo pueden corresponder a un dopado del mineral o bien a la aplicación de energía ya sea térmica o luminosa.

## Balance de carga en la celda electrolítica

- i) La carga negativa, perdida en la fase disolución en el ánodo, debe ser reemplazada por la transferencia de un electrón desde el cátodo hacia la disolución; en términos de electrones, la cantidad de carga de oxidación en el ánodo debe ser neutralizada con la misma carga de reducción en el cátodo.
- ii) Para evitar la acumulación de carga en los dos electrodos, un electrón debe pasar a través del circuito externo (la corriente  $I$ , cuando se convierte en amperios) proporciona la medida directa de la velocidad de conversión de reactivo a producto en ambos electrodos.
- iii) Para mantener la neutralidad de la carga en toda la disolución, los iones deben moverse entre los electrodos (los aniones hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo); en una disolución de electrolito que contiene muchos iones, esto es relativamente fácil de alcanzara través de pequeños cambios en muchos iones. No es necesario, por lo tanto que el mismo ión se mueva a través de cada componente del espacio interelectrodico.

La aplicación del voltaje de celda en equilibrio,  $E_{cel}$ , no implicaría, de todas maneras que la reacción tuviera lugar a una velocidad significativa. Es esencial aplicar un sobrepotencial,  $\eta$ , a cada electrodo para incrementar la velocidad del proceso de transferencia de electrones y también aplicar un potencial  $IR_{disol}+IR_{mem}$ , para conducir la corriente eléctrica a través de la disolución del electrolito y la membrana respectivamente. Así pues la diferencia de potencial que se debe aplicar entre los dos electrodos para permitir pasar una corriente  $I$ , a través de la celda esta dado por:

$$E_{cel} = E_{cel}^* - |\eta_C| - |\eta_A| - |IR_{DISOL}| - |IR_{MEM}|$$

El diseño de celdas con bajas resistencias a la conductividad eléctrica es uno de los problemas mas grandes en ingeniería electroquímica

## CAPITULO 5.

## CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se estudió el proceso de electrolixiviación a condiciones ambientales, de dos concentrados sulfurados de zinc en medio de sulfatos a diferentes valores de pH. A través de los estudios de microelectrólisis sobre CPE-Esfalerita a pH=2 y pH=7, se encontró que la oxidación de los minerales EBHSS y EAHSS se presenta en dos etapas, la primera se lleva a cabo a  $E < 0.7V$  vs SSE donde el sulfuro se oxida a azufre elemental, mientras que la oxidación de la esfalerita a estados de oxidación más altos, (especies solubles como sulfatos y tiosulfatos), sucede a  $E > 0.7V$  vs SSE. Por otro lado, a 1.7M  $H_2SO_4$  estas etapas de oxidación no pueden distinguirse, por lo que es necesario realizar más estudios electroquímicos.

Los resultados obtenidos a través de la microelectrólisis sobre CPE-esfalerita, mostraron que la disolución anódica de la esfalerita se ve cinéticamente favorecida con el pH, dado que a conforme este aumenta, la electrodisolución es más cuantitativa. Este comportamiento es atribuido a la influencia que tiene la concentración de protones del medio sobre la disolución no oxidativa de la esfalerita. La disolución química crea más sitios activos sobre la superficie del mineral, lo cual facilita en gran medida su electrodisolución durante la polarización anódica.

Sin embargo, la electrodisolución no es selectiva al zinc, ya que también se presenta la electrodisolución del hierro en dos casos simultáneos: primero, al llevar a cabo la oxidación de los concentrados de zinc que contienen hierro en solución sólida, se recuperan tanto el  $Zn^{2+}$  cuanto el  $Fe^{2+}$  en la solución electrolítica, cualquiera que sea la etapa de oxidación; segundo, si se pretende oxidar el sulfuro a especies solubles de azufre, para evitar la formación de azufre elemental, deben aplicarse potenciales  $E > 0.6$  bajo los cuales ocurre también la oxidación de la pirita, mineral que está presente en ambos concentrados de zinc.

Con respecto a los experimentos de macroelectrólisis, estos mostraron congruencia con los resultados obtenidos por microelectrólisis ya que la electrodisolución es continua y no ocurre ninguna pasivación. No obstante, el tipo de contacto eléctrico en el colector repercute en una cinética lenta de electrodisolución a las condiciones propuestas.

Al aumentar la temperatura se observó que la electrodisolución era mayor debido al incremento en la conductividad del mineral, característica que es común entre los semiconductores. Asimismo, se mostró que la velocidad de electrodisolución también puede incrementarse si el mineral es mezclado con una pequeña cantidad de grafito ya que la conductividad aumenta por el efecto del contacto metal-semiconductor.

En general, se determinó que la disolución de la esfalerita puede realizarse por medio del proceso de electrolixiviación propuesto, sin embargo es imposible obtener una cinética de electrodisolución rápida con solo la aplicación del potencial externo. Para lograrlo, debe de realizarse un estímulo extra hacia el mineral, para aumentar su conductividad. Entre las alternativas está el dopado del mineral como se mostró en este trabajo o bien el empleo de energía luminosa.

## APÉNDICE A. GENERALIDADES SOBRE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

### A.1 Voltamperometría cíclica

Es un método simple y directo para medir el potencial formal de una media reacción cuando ambas formas, reducida y oxidada, son estables durante el tiempo requerido para obtener un voltamperograma. El sistema se encuentra en estado estacionario de difusión, donde inicialmente, se aplica un potencial en el cual no ocurre reacción en el electrodo. Posteriormente, el potencial se mueve hacia la oxidación o reducción del soluto a estudiar.

Un voltamperograma muestra la curva de variación de la corriente ( $I$ ), medida desde el electrodo de trabajo, contra el potencial aplicado durante el barrido ( $E$ ). El potencial aplicado al electrodo de trabajo, varía en forma lineal con respecto al tiempo, desde un valor inicial  $E_i$  (generalmente el potencial de corriente nula, OCP) hasta un límite predeterminado  $E_{\lambda_1}$  (que es el límite de potencial de inversión 1), donde se invierte la dirección del barrido. Una vez invertido se barre a otro valor de potencial fijo  $E_{\lambda_2}$  (que es el límite de potencial de inversión 2) y posteriormente es invertido hasta el potencial  $E_i$  (OCP).

Esta técnica permite establecer los límites de potencial donde se lleva a cabo la reacción en cuestión. Los picos de oxidación y reducción a diferentes potenciales y corrientes indican la evolución o liberación de las especies químicas. El cambio en la forma, posición o magnitud de un pico conocido puede indicar algunos fenómenos tales como, pasivación de una de las especies. La voltamperometría cíclica es una técnica donde se obtiene información sobre los procesos de oxidación. Como en otros estudios la reproducibilidad de los resultados es un factor de gran importancia. Si el voltamperograma no presenta fenómenos que pudieran dar indicios de adsorción, la corriente a la cual se oxida el azufre se puede relacionar con la velocidad de reacción obtenida en resultados macroscópicos.

Una respuesta típica voltamperométrica se muestra en la figura 1.2, para una solución conteniendo una especie iónica metálica  $M^{2+}$  que puede ser reducida a  $M^0$ , sobre un sustrato de diferente naturaleza. La señal de excitación de potencial es similar al mostrado en la Figura A.1. El potencial inicial aplicado es de +0.7V (I), realizando el barrido en dirección catódica hasta un potencial de inversión  $E_{\lambda}=-0.1V$  (V), posteriormente este potencial se invierte, en dirección anódica hasta el potencial inicial de +0.7V (I), quedando cerrado el ciclo de barrido de potencial.

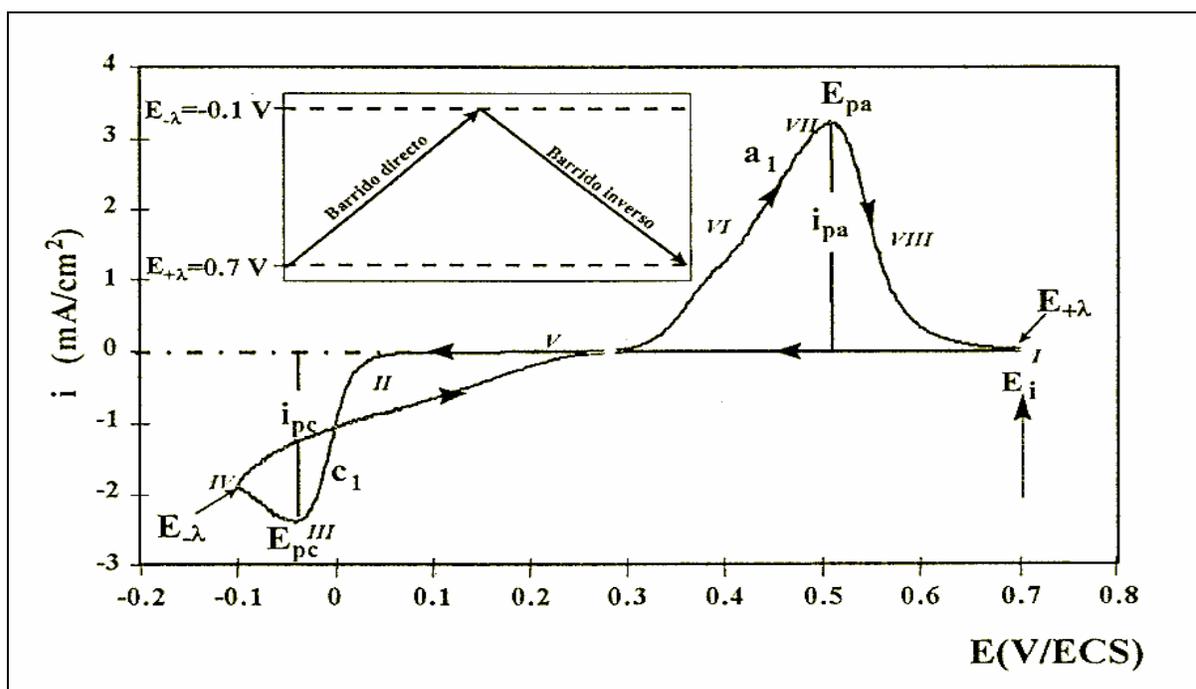


Figura A.1. Respuesta voltamperométrica típica obtenida para la reducción de una especie metálica  $Mz+$  y su correspondiente proceso de oxidación.

Los procesos observados en valores de corriente negativas, son conocidos como procesos de reducción o procesos catódicos y los observados en valores de corriente positivas son conocidos como procesos de oxidación o procesos anódicos, de acuerdo al convenio europeo. La secuencia que esta curva tiene, es la siguiente:

- (a) Paso I al II: Se observa un intervalo de corriente nula, indicativo de que no se lleva a cabo ningún proceso de reducción.

- (b) Paso II al III: Se observa un incremento considerable en la magnitud de la corriente catódica, debido a la reducción de  $M^{Z+}$  a  $M^0$ . En este intervalo se lleva a cabo el proceso de nucleación y crecimiento de la película metálica  $M^0$ , sobre un sustrato de naturaleza diferente.
- (c) Posteriormente se forma un pico catódico,  $c_1$ , (punto III) que es indicativo de que el proceso de reducción esta limitado por difusión.
- (d) Paso III al IV: Se observa un decremento en la magnitud de la corriente catódica, debido a la disminución del flujo de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo. Este decremento en la magnitud de la corriente catódica es característico de que el proceso de reducción está limitado por la difusión de  $M^{Z+}$ .
- (e) Paso IV al V, el barrido de potencial se invierte en dirección anódica. Al invertir el barrido de potencial se observa que la magnitud de la corriente es mayor en el barrido inverso que en el barrido directo, hasta que llega a un punto en el que la magnitud de la corriente de barrido directo e inverso son iguales, a este punto se le conoce como sobrepotencial de cruce ( $E_c$ ).

Se observa también, la formación de dos sobrepotenciales de cruce entre las ramas anódica y catódica, esto es un comportamiento típico de una película metálica sobre un sustrato de diferente naturaleza. El primer cruce corresponde al sobrepotencial de nucleación  $E_n$ , parámetro que permite clasificar las características del mecanismo de nucleación-crecimiento y el segundo cruce corresponde al sobrepotencial de cruce  $E_c$ , el cual está asociado, en algunos casos en particular, con el potencial termodinámico de I par  $M^{Z+}/M^0$ .

- (f) Paso V al VII: Se incrementa la corriente anódica, hasta llegar a la formación del pico anódico  $a_1$ , (VII). Durante el paso VI, se lleva a cabo el proceso de disolución del metal ( $M^0$ ) depositado. Finalmente, se observa un decremento en la corriente anódica hasta que se alcanza una corriente cero o corriente nula, terminando el barrido de potencial al mismo valor al cual inició el barrido.

## A.2 Cronoamperometría

Se realiza un estudio de potencial de electrodo impuesto que se mantiene constante respecto al tiempo de pulso. El valor de potencial impuesto debe ser tal que la reacción electroquímica tenga lugar a una velocidad (intensidad de corriente) que pueda ser medida. La solución no es agitada y el electrodo es fijo, de esta manera no hay migración de especies dado que se utiliza además un exceso de concentración como electrolito soporte. De los cronoamperogramas se pueden obtener graficas de corriente contra tiempo para cada potencial impuesto. Estas figuras pueden indicar posibles limitaciones por difusión o bien control cinético.

La combinación de los dos procesos anteriores, definen un régimen de control mixto. Para comprobar estos fenómenos se puede proceder a graficar la corriente contra el potencial impuesto. Los resultados que presenten ciertas mesetas definirán la existencia del control por difusión. Por otro lado una relación lineal establecerá un control cinético. En una grafica del valor de la corriente absoluta contra el potencial obtenido de cronoamperometría, el punto de cruce entre ambas velocidades indicara el control cinético o difusivo de la reacción

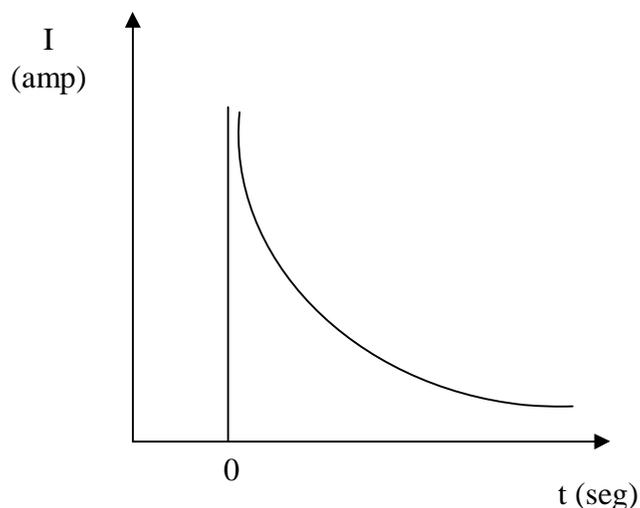


Figura A.2. Respuesta cronoamperometrica (intensidad de corriente en función del tiempo).

### A.3 Cronopotenciometría

La forma básica de electrolisis de corriente controlada es llamada cronopotenciometría. Como su nombre lo indica, mientras una corriente constante pasa entre un par de electrodos inmersos en una solución, el potencial del electrodo de medida (electrodo de trabajo) es monitoreado como una función del tiempo. A nivel industrial, es más fácil imponer una densidad de corriente que un potencial

En este método, la perturbación corresponde a un cambio instantáneo de la corriente que fluye por el electrodo de trabajo, y la magnitud de corriente cambia de cero a un valor determinado de corriente. Al imponer la corriente, la velocidad del proceso electroquímico global es impuesta, si el proceso electroquímico está controlado por difusión, entonces al fijar la corriente se fija el flujo de la especie electroactiva, es decir se fija la pendiente de la variación de la concentración con la distancia. Entonces, si la capa de difusión cambia con el tiempo, la concentración interfacial del oxidante tiene que disminuir y el potencial del electrodo tendrá que cambiar.

La forma de la respuesta potencial-tiempo está determinada por los cambios de concentración de O y R en la superficie del electrodo durante la electrolisis. En la Figura A.3 se muestra el perfil de concentraciones del oxidante que se consume en la interfaz, así como del reductor formado en ella cuando se aplica el salto de corriente dado. Conforme se aplica el pulso, hay un decremento bastante marcado del potencial debido a la carga de la doble capa; esta variación instantánea de potencial llega hasta un valor de potencial en donde Ox se reduce a Red. En este punto el potencial varía muy poco y es determinado por el potencial obtenido a partir de la ley de Nernst asociada al par Ox/Red. Esta zona de pequeña variación de potencial se extiende en el tiempo, mientras haya suficiente concentración interfacial para cumplir la condición de velocidad constante. Cuando el flujo de concentración de la especie electroactiva no es suficiente para cumplir esta condición el potencial del electrodo se modifica hasta el potencial donde es posible llevar a cabo otra reacción electroquímica.

## **APÉNDICE B. SEMICONDUCTORES**

Los semiconductores son elementos o sustancias químicas cuya conductividad eléctrica es intermedia entre la de un metal y un aislante. La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material para conducir la corriente. Los semiconductores exhiben propiedades conductoras que pueden ser dependientes de la temperatura, lo cual permite su uso como termistores, o si son dependientes del voltaje, como varistores.

Para poder comprender los fenómenos del carácter semiconductor de los compuestos minerales, es necesario revisar el modelo de bandas de energía. El caso más simple es el modelo de banda bidimensional. Es sabido que cada átomo consta de un núcleo y uno o más electrones que se encuentran en diferentes niveles de energía. Cuando un átomo interacciona con otro se generan nuevos niveles. Debido al gran número de átomos presentes, se genera una gran cantidad de nuevos niveles, los cuales llegan a tener energías tan semejantes que prácticamente constituyen una región continua denominada banda de energía, en la cual el electrón puede ocupar cualquier posición.

Los electrones que ocupan los niveles de mayor energía son comúnmente llamados electrones de valencia, ya que son los únicos que intervienen en los procesos químicos. Al interaccionar los electrones que se encuentran en estos niveles se constituye la banda de valencia. Los niveles inmediatos de mayor energía contienen pocos o ningún electrón y dan lugar a la formación de la banda de conducción. Estas dos bandas suelen ser suficientes para describir los fenómenos de excitación y conducción electrónica.

Para todos los elementos y sus compuestos puede proponerse el modelo de bandas de energía, sin embargo al analizar la estructura química de cada sustancia se encontrará que hay casos en que la banda de valencia y la de conducción están parcialmente sobrepuestas.

Por otra parte, algunas sustancias presentan entre sus bandas de energía una brecha o zona de energía que, por efectos de la cuantización, no puede contener electrones y que por ello se denomina *banda prohibida*. Los electrones pueden atravesar esta banda pero no permanecer en ella. Los únicos electrones que pueden participar activamente en la conducción de un impulso eléctrico son los que se hallan en la banda de conducción y a ello se debe su nombre. Esta banda está esencialmente desocupada y, por tanto, permite a los electrones un fácil desplazamiento. La banda de valencia, por el contrario, suele estar saturada de electrones, razón por la cual las partículas que se encuentran en estos niveles de energía no participan generalmente en el transporte de carga.

En los materiales conocidos como aislantes, la banda prohibida es de gran magnitud (mayores de 4eV), lo que da lugar a que los electrones requieran energías excesivamente grandes para ser excitados a la banda de conducción. Si se pretende suministrar esta energía, primero ocurre la descomposición del material. El caso contrario es el de los metales, generalmente muy buenos conductores, debido a que sus bandas de energía se encuentran traslapadas.

La situación intermedia corresponde a los semiconductores. En ellos, la banda prohibida existe pero es relativamente pequeña (entre 0.3 y 3.5eV), por lo que los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados más fácilmente hacia la banda de conducción, por medio de una cantidad de energía suministrada ya sea, por vía térmica o luminosa. A bajas temperaturas y en condiciones de escasa o nula iluminación, un semiconductor tendrá una resistividad al paso de la corriente eléctrica, semejante a la de un aislante, ya que sus electrones estarán prioritariamente confinados a la banda de valencia. Bastará la temperatura ambiente (unos 25°C) para que la mayoría de los semiconductores posea cantidades apreciables de electrones en la banda de conducción y por lo tanto su resistividad disminuya considerablemente. La conductividad eléctrica de estos materiales es directamente proporcional a la temperatura y aumenta un 5% por cada grado de incremento.

Cuando un electrón es excitado y abandona la banda de valencia para desplazarse hacia la banda de conducción. En el sitio que ocupaba este electrón se tendrá ahora una ausencia de carga: un hueco. Dado que los electrones tienen carga negativa, al hueco se le asigna una carga positiva. Los electrones vecinos al hueco tenderán a ocuparlo para compensar el desequilibrio local de carga; sin embargo, al ocurrir este proceso, el electrón que pasa a ocupar el lugar del hueco, deja en su lugar un nuevo hueco. Sin embargo, para efectos descriptivos y aun para formular modelos y ecuaciones de transporte, resulta muy conveniente considerar a los huecos como verdaderas partículas con masa y carga efectivas. Por lo anterior, los fenómenos de conductividad eléctrica en semiconductores se describen con base en dos tipos de partículas portadoras de carga: los electrones negativos y los huecos positivos, figura B.1.

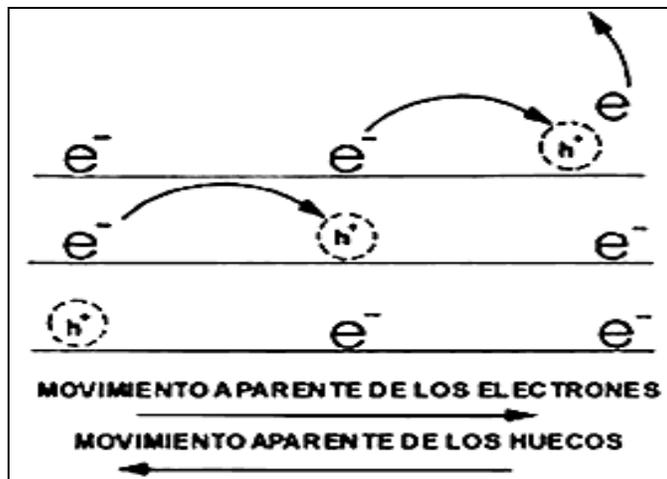


Figura B.1. Electrones y huecos

De lo expresado anteriormente es fácil deducir que por cada electrón que es excitado a la banda de conducción se genera el correspondiente hueco en la banda de valencia. Al proceso global se le conoce como la formación del "par electrón-hueco" y, aunque esto implica una separación de cargas. Debe notarse que en su conjunto el material sigue siendo eléctricamente neutro.

Cuando un semiconductor tiene la misma cantidad de electrones en la banda de conducción que de huecos en la valencia se dice que es *intrínseco*. Esta situación casi nunca se presenta en la realidad, pues pequeñas cantidades de impurezas o leves defectos estequiométricos ocasionan que las poblaciones de electrones excitados y de huecos no sean idénticas.

Si se tiene la presencia de otro u otros elementos dentro de la red cristalina de dicho material, es probable que los niveles de energía de estas impurezas queden contenidos dentro de la banda prohibida del material de base. Este fenómeno puede presentarse si el material contiene impurezas o defectos por sí mismo, o bien, si deliberadamente se introducen otros elementos en la red cristalina del semiconductor.

Es enorme la cantidad de electrones y huecos que existen en un cm<sup>3</sup> de cualquier semiconductor. Para semiconductores altamente impurificados se han determinado experimentalmente órdenes de 10<sup>18</sup> pares por cm<sup>3</sup>. Para describir tales fenómenos electrónicos se ha utilizado el modelo estadístico de *Fermi-Dirac* que hasta la fecha representa mejor el comportamiento de los electrones.

Este modelo permite establecer cuáles niveles de energía en el átomo tienen una probabilidad alta de encontrarse ocupados por un electrón. Debido a que la de conducción es una banda esencialmente vacía, la probabilidad de ocupación de sus niveles de energía es muy baja. Por el contrario, los niveles de la banda de valencia suelen tener probabilidades de ocupación cercanas a 1, por lo cual se dice que la banda está "llena" o saturada. Una sencilla ecuación permite cuantificar la probabilidad ( $F_i$ ) de que un nivel  $i$  esté ocupado si se conoce la energía ( $E_i$ ) de este nivel:

$$F_i = \frac{1}{[1 + \exp((E_i - E_f)/kT)]}$$

donde  $E_f$  es la energía de Fermi del material;  $k$  = constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

La energía de Fermi del material, es la energía potencial química que en promedio poseen los electrones de este material. Por la ecuación puede calcularse también que el nivel de energía, llamado *nivel de Fermi* y cuya energía es  $E_i = E_f$  tendrá una probabilidad de exactamente  $\frac{1}{2}$  de encontrarse ocupado, ya que

$$F_i = 1/[1 + \exp(0)] = 1/(1+1) = 1/2.$$

Si se tiene un material metálico, puede afirmarse con gran precisión que los niveles que con energía menor de la Fermi estarán ocupados, mientras los que tienen energías superiores estarán desocupados. Para los semiconductores se aplica el mismo razonamiento, pero es muy importante recordar la existencia de la banda prohibida. En un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra prácticamente a la mitad de la banda prohibida, figura B.2:

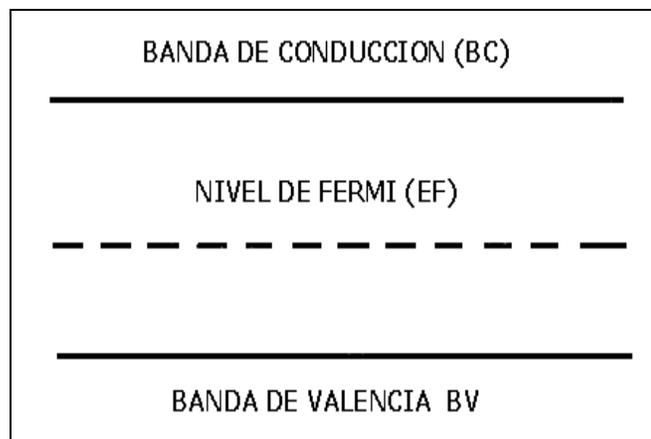


Figura B.2. Ubicación del Nivel de Fermi en semiconductores intrínsecos

Si existen impurezas donadoras ionizadas en el semiconductor, la probabilidad de encontrar electrones en la banda de conducción es mucho mayor que para el material intrínseco. Este cambio en la probabilidad de ocupación de dicha banda, el cual implica un aumento de la energía promedio electrónica del material, se representa en el modelo de bandas por un acercamiento del nivel de Fermi a la banda de conducción. Cuando el nivel de impurezas es de gran magnitud, como es el caso en muchos semiconductores comerciales de tipo n, el nivel de Fermi está localizado muy cerca del nivel inferior de la banda de conducción (Figura B.3).

Por el contrario, si las impurezas son aceptoras, la población electrónica en la banda de valencia disminuye y por tanto el nivel de Fermi es menor, situándose ligeramente por arriba del nivel superior de esta banda si el nivel de impurezas es de gran magnitud.

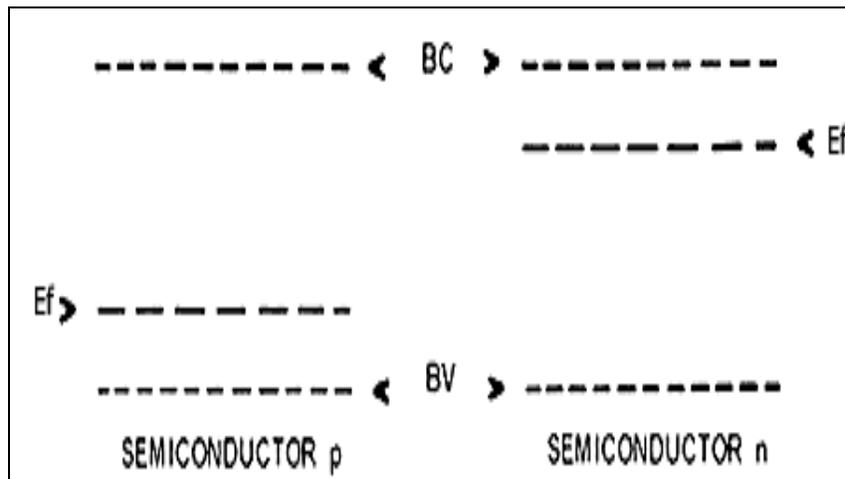


Figura B.3. Tipos de semiconductores

Así como la temperatura de un cuerpo proporciona una idea de la energía contenida en sus átomos o moléculas, la energía de Fermi representa la energía global media electrónica del material. En el semiconductor tipo n se tiene un exceso de electrones con alta energía y por esto  $E_f$  es mayor que para el tipo p, donde los electrones son los portadores minoritarios. Al poner en contacto dos materiales con diferente energía de Fermi, se producirá un flujo de carga de mayor a menor  $E_f$  hasta que el nivel de Fermi sea el mismo en todo el sistema y por tanto se haya alcanzado una situación de equilibrio.

### 1. Contacto Metal-Semiconductor

Cuando estos materiales se ponen en contacto, el metal inyecta electrones al semiconductor tipo p hasta que los niveles de Fermi se igualen y se alcance el equilibrio. Debido a que la densidad eléctrica del metal es mucho mayor que la de cualquier semiconductor, el nivel de Fermi en el equilibrio será prácticamente igual al que tenía el metal antes del contacto. Por esta razón se dice que el metal le impone

su nivel de Fermi al semiconductor. Este efecto está relacionado con el hecho de que los efectos siempre son más notables en las regiones con menor población de portadores de carga, ya que el cambio relativo es mayor. La situación final de equilibrio (Figura B.4), se representa en el modelo de bandas con base en dos suposiciones:

- a) En el seno del semiconductor, esto es, lejos de la región donde se ha producido el contacto con el metal, la población electrónica no se ve alterada. Por lo tanto, la posición relativa del nivel de Fermi respecto a las bandas de valencia y conducción será la misma que antes del contacto.
- b) En la superficie del semiconductor, la posición de los límites de las bandas (BC y BV) permanece invariable.

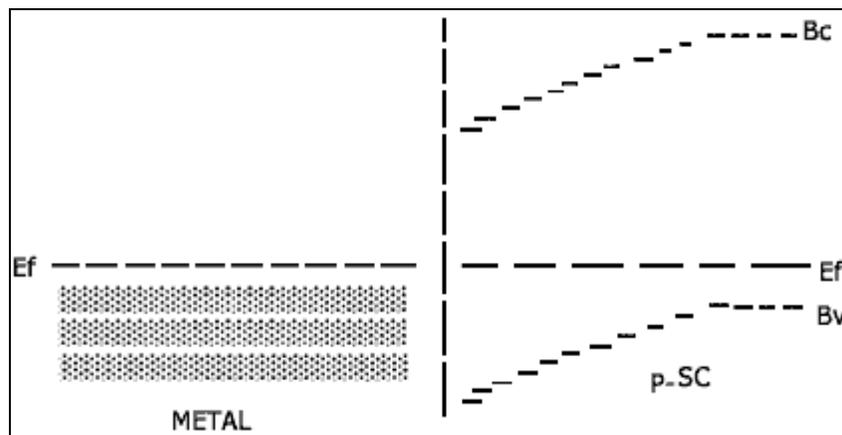


Figura B.4. Diagrama de bandas en el equilibrio

La situación de equilibrio puede alterarse mediante la aplicación de un campo eléctrico externo (Figura B.5). Conectando el polo positivo al metal y el negativo al semiconductor tipo p, se impulsará un flujo de electrones del semiconductor y aumentara casi imperceptiblemente en el metal.

Para un cierto valor de potencial aplicado, la posición de las bandas será nuevamente horizontal (como antes de producirse el contacto), si bien ahora el nivel de Fermi no es uniforme debido al campo eléctrico que se está aplicando externamente al sistema. Al valor potencial que genera esta situación se le llama justamente potencial de banda plana (horizontal).

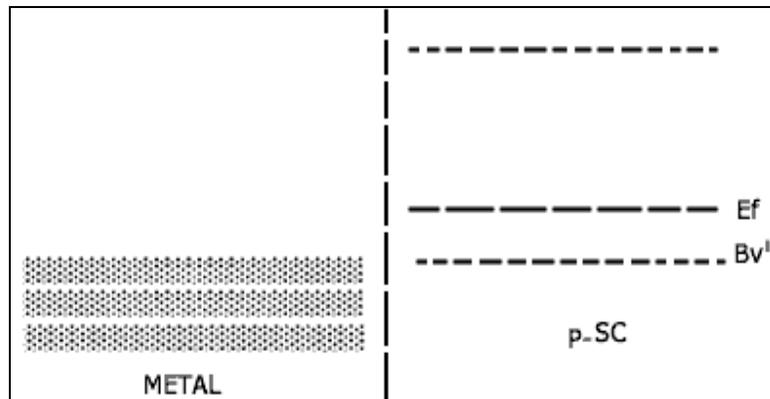


Figura B.5. Diagrama de bandas al aplicar un potencial externo.

## 2. Semiconductor-Semiconductor

En este tipo de uniones, las de importancia son las llamadas p-n, o sea las que involucran semiconductores extrínsecos de diferentes naturalezas. En equilibrio térmico aparece el desdoblamiento de bandas como se muestra en la Figura B.5. Si se aplica un potencial eléctrico externo de forma que el polo positivo, se conecte a la zona p y el polo negativo a la zona n, el nivel de Fermi se elevará en la zona n (que esta recibiendo un flujo de electrones desde el exterior), mientras que descenderá en la zona p.

Esto implicara un cierto desdoblamiento de las bandas en función del valor del potencial aplicado. Se dice que el potencial está aplicado en sentido directo ya que se facilita el flujo de carga a través de la unión. Si se aplica el potencial en sentido inverso (el polo negativo a la región p y el positivo a la n), la barrera de potencial será todavía mayor y la unión presentará mayor resistencia al flujo de carga.

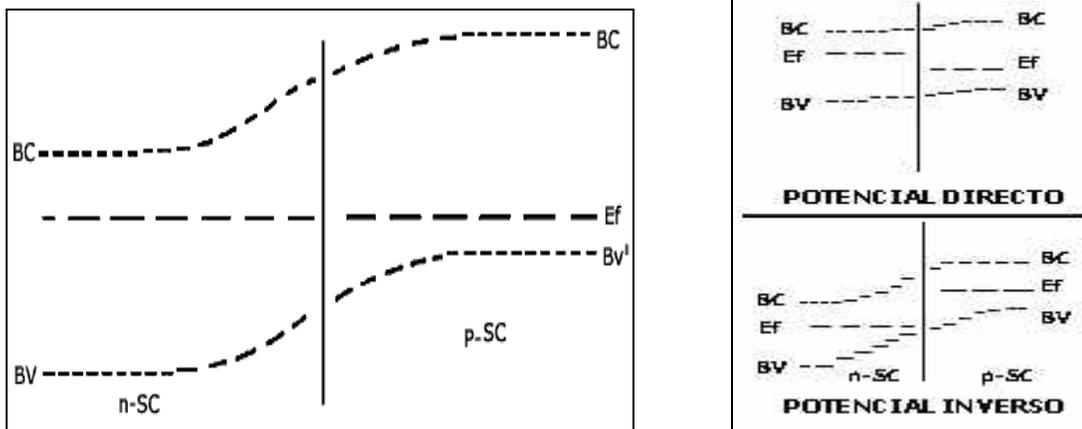


Figura B.6. Diagrama de bandas en: a) equilibrio, b) aplicando un potencial externo

### 3. Semiconductor – Electrolito

Comúnmente un electrolito es una solución acuosa o no acuosa que contiene especies disociadas en forma de iones positivos (cationes) y negativos (aniones). Las concentraciones que normalmente se utilizan van de 0.01M a 1.0M. Esto significa que, aun para el caso de la solución mas diluida, se tienen unos 1020 iones por  $\text{cm}^3$  y, por lo tanto, en las uniones semiconductores-electrolito, es este último el que impone su nivel de Fermi, si se considera a este como el potencial electroquímico del electrolito.

### 4. Metal-metal

También al unir piezas metálicas de diferente  $E_f$  se genera un potencial llamado *potencial de contacto*. Este fenómeno ha sido estudiado desde hace mucho tiempo porque en ocasiones este potencial es suficiente para promover reacciones de óxido-reducción. Un caso típico es el de las tuberías de zinc en que se colocan llaves de cobre. El fluido en la tubería funciona como medio de transporte de las cargas y el zinc, actuando como ánodo, se disuelve lentamente hasta que genera una perforación y el fluido comienza a escapar. Por esa razón, en todos los sistemas hidráulicos en general se evita la unión entre metales que generen estos "pares galvánicos".

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahlberg E., J. Ásbjörnsson. "Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite", *Hydrometallurgy* 36 (1994), pp. 19-37.
2. Akretche, D.E. y S.K. Slimane, "Selective leaching of a polymetallic complex ore by sulphuric acid and thiourea mixed with sea water". *Hydrometallurgy*, 38 (1995), pp. 189-204.
3. Alguacil, F.J., A. Cobo y C. Caravaca. "Study of the extraction of zinc(II) in aqueous chloride media by Cyanex 302". *Hydrometallurgy*, 31 (1992), pp. 163-174.
4. Bhat, K.L., K.A Natarajan. "Electroleaching of zinc leach residues", *Hydrometallurgy*, 18 (1987), pp. 287-303.
5. Bodas, M.G. "Hidrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand", *Hydrometallurgy*, 40 (1996), 37-4. *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 173-189.
6. Cheng-Hsien Hsu, Roger G. Harrison. "Bacterial leaching of zinc and copper from mining wastes". *Hydrometallurgy*, 37 (1995), pp.169-179.
7. Chmielewski, T., Witold A. Charewicz. "The oxidation of Fe(II) in aqueous sulphuric acid under oxygen pressure". *Hydrometallurgy*, 12 (1984), pp. 21-30.
8. Crundwell F.K. and B. Verbaan. "Kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide)". *Hydrometallurgy*, 17(1987), pp. 369-384.
9. Cisneros-González, I. Estudio electroquímico de la disolución oxidativa de sulfuros minerales: galena y esfalerita. Tesis doctoral, UAM-I, 2001.
10. Corriou, J.P., R. Gely "Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulphuric acid". *Hydrometallurgy*, 21 (1988), pp. 85-102.
11. Das, R.P. "Hydrometallurgy and electrometallurgy at the Regional Research Laboratory, Bhubaneswar, India". *Hydrometallurgy*, 38(1995), pp. 215-217.

12. Dutrizac, J.E. "The leaching sulphide minerals in chloride media", *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 1-45.
13. Elgersma, F., G.F. Kamst, G.J. Witkamp. "Acidic dissolution of zinc ferrite", *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp.173-189.
14. Crundwell F.K. and B. Verbaan. "Kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide)". *Hydrometallurgy*, 17(1987), pp. 369-384.
15. Frenay J. "Leaching of oxidized zinc ores in various media". *Hydrometallurgy*, 15 (1985), pp. 243-253.
16. Holmes, P.R., F.K. Crundwell. "Kinetic aspects of galvanic interaction between minerals during dissolution". *Hydrometallurgy*, 39(1995), pp. 353-375.
17. Hurbult, Manual de Mineralogía de Dana, Editorial Reverté, S.A, Quinta Edición, Barcelona, España, pp.285-288.
18. J.L. Limpo, A. Luis, C. Gomez. "Reactions during the oxygen leaching of metallic sulphides in the CENIM-LNETI process". *Hydrometallurgy*, 28 (1992), pp. 163-178.
19. Jankola, W.A. "Zinc pressure leaching at Cominco". *Hydrometallurgy*, 39 (1995), 63-70.
20. K. Osseo-Asare, "Semiconductor electrochemistry and hydrometallurgical dissolution processes". *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 61-90.
21. Kolodziej, B., Z. Adamsky. "Dissolution of sphalerite in aqueous Hydrochloric acid solutions under reduction conditions". *Hydrometallurgy*, 24 (1990), pp. 393-406.
22. Krysa, B.D. "Zinc pressure leaching at HBMS". *Hydrometallurgy*, 39 (1995), pp. 71-77.
23. Lasse Ahonen, Olli H. Tuovinen. "Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors". *Hydrometallurgy*, 37 (1995), pp. 1-21.
24. Li, J., T.K. Zhong y M.E. Wadsworth. "Application of mixed potential theory in hydrometallurgy". *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 47-60.

25. Limpo, J.L., J.M Figueiredo, S. Amer y A. Luis. "The CENIM-LNETI process: a new process for the hydrometallurgical treatment of complex sulphides in ammonium chloride solutions". *Hydrometallurgy*, 28 (1992), pp. 149-161.
26. Lochmann, J., y M. Pedlik "Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution". *Hydrometallurgy* 37 (1995), pp. 89-96.
27. Lotens, J.P., E. Wesker. "The Behaviour of sulphur in the oxidative leaching of sulphidic minerals". *Hydrometallurgy*, 18 (1987), 39-54.
28. Metha, A.P., "Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides". *Hydrometallurgy*, 9(1983), pp. 235-256.
29. Muresan, L., Maurin, G. y Oniciu, L. "Effects of additives on zinc electrowinning from industrial waste products". *Hydrometallurgy* 40 (1996), pp. 335-342.
30. Mycroft J.R., G.M. Bancroft. "Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy". *J. Electroanalytical Chemistry*, 292 (1990), pp. 139-152
31. Narasagoudar Ram A., "The anodic dissolution of ZnS electrodes in sulphuric acid solutions". *Hydrometallurgy*, 9 (1982), pp. 37-55.
32. Nava, J. L., Establecimiento de las condiciones óptimas en pH y potencial para la electrodisolución de un concentrado de galena en medio de percloratos. Tesis de maestría, UAM-I, 2001.
33. Oropeza-Guzmán, M.T. y González, I. *Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos*. México: UAM-I, 2000.
34. Ozberk, E. W.A. Jankola, M. Vecchiarelli. "Commercial operations of the Sherritt zinc pressure leach process". *Hydrometallurgy*, 39 (1995), pp. 49-52.
35. Palencia, I., F. Carranza y M.J. García. "Leaching of a Copper-zinc bulk sulphide concentrate using an aqueous ferric sulphate dilute solution in a semicontinuous system. Kinetics of dissolution of zinc". *Hydrometallurgy*, 23 (1990), pp. 191-202.

36. Peters, E. "Hydrometallurgical process innovation", *Hydrometallurgy*, 29 (1992), pp. 431-459.
37. Prosser, A. P. "Review of uncertainty in the collection and interpretation of leaching data". *Hydrometallurgy*, 41(1996), pp. 119-153.
38. R.D. Robles & R.R. Córdova. Reducción directa de la esfalerita con carbón en presencia de cal. UNMSM (2002).
39. Rabah, M.A., A.D. El-Sayed. "Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes". *Hydrometallurgy*, 37 (1995), pp. 23-32.
40. Rius, R.M., M. Castro. La química hacia la conquista del sol. Editorial La ciencia desde México. SEP, CFE, 1986.
41. Sharma, K.D., B.R.L. Row. "An electrolytic process for recovery of zinc dust from melting furnace slag". *Hydrometallurgy*, 13 (1985), pp. 377-383.
42. Tkáčová, K., P. Baláz, B. Misura, V.E. Vigdergauz. "Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate", *Hydrometallurgy*, 33 (1993), pp. 291-300.
43. Venkataswamy, Y., P.R. Khangaonkar. "Ferric chloride leaching of sphalerite in the presence of an organic solvent for sulphur". *Hydrometallurgy*, 7 (1981), pp.1-5.
44. Winand, René. "Chloride hydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, 27 (1991), pp.285-316.