



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

ESTUDIO DE LA ELECTRODISOLUCIÓN DE CONCENTRADOS
DE FLOTACIÓN: GALENA Y CONCENTRADO
COMPLEJO DE CINCO

TESIS QUE PRESENTA EL
M. en C. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)
MARZO 2004

DIRECTOR DE TESIS: Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

22 de marzo de 2004



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**ESTUDIO DE LA ELECTRODISOLUCIÓN DE CONCENTRADOS
DE FLOTACIÓN: GALENA Y CONCENTRADO
COMPLEJO DE CINC**

TESIS QUE PRESENTA EL
M. en C. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICA)
MARZO 2004

DIRECTOR DE TESIS: Dr. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA

22 de marzo de 2004

A:

Zoraida, Martha y José Luis

AGRADECIMIENTOS

A los **H.** miembros del jurado :

Dr. Ignacio González Martínez

Dra. Gretchen Lapidus Lavine

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Dra. Laura Galicia Luis

Dr. Ezequiel Cruz Sánchez

Por las aportaciones y sugerencias realizadas al presente trabajo.

Al **Dr. Ignacio González Martínez**. Por conducirme hasta esta meta.

A la **Dra. Teresita Oropeza Guzmán**. Por creer en mi .

Agradezco al **I. Carlos Lara Valenzuela** por las muestras de mineral.

Al **Dr. Antonio Aragón** por los análisis de SEM-EDX.

Al **Dr. Marcos Monrroy** por las muestras de mineral.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), la beca-crédito otorgada durante la realización de mis estudios de Doctorado.

Agradezco al Sistema Nacional de Investigadores (SNI), la beca de ayudante de investigador.

Agradezco la beca recibida del Instituto Mexicano del Petróleo (Proyecto FIES 98-13-II).

José Luis 1994

Resumen

A través de la historia, la obtención de metales se ha llevado a cabo a partir de la explotación de yacimientos mineros, donde los metales se encuentran en la mayoría de las veces en forma de sulfuros metálicos. En estas minas, puede existir un mineral en abundancia con asociaciones de otros minerales en baja concentración. Sin embargo, la explotación de algunas minas ha sido exhaustiva y en la actualidad, se tienen yacimientos complejos (no explotados), donde los diferentes minerales de valor se encuentran en concentraciones iguales, o bien donde los minerales son complejos.

El procesamiento de concentrados y minerales complejos presentan varios problemas a los procesos pirometalúrgicos tradicionales. Así mismo, existen problemas de contaminación ambiental asociados a estos procesos.

Por estas razones, los procesos hidrometalúrgicos han recibido especial atención ya que estos son procesos limpios, además porque también pudieran ser empleados como una alternativa al tratamiento de concentrados complejos. No obstante, algunas limitaciones, han impedido tener una satisfactoria eficiencia a nivel industrial. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo estudios fundamentales que permitan superar las limitaciones de los procesos hidrometalúrgicos.

Debido a que México es un gran productor de plomo y cinc, entre otros metales, en esta investigación se estudiaron dos concentrados provenientes de la flotación, el primero es un concentrado de galena y el segundo es un concentrado complejo de cinc. La selección del concentrado complejo de cinc, obedece a que en la actualidad en México se tienen yacimientos complejos de cinc.

Este trabajo muestra un estudio fundamental de la electrodisolución de un concentrado de galena. El mecanismo de galena permitió proponer una estrategia electroquímica, que evita la pasivación originada por la formación de especies de azufre, durante los estados iniciales

de electro-oxidación. Esta estrategia también permitió lograr una electrodisolución progresiva de galena, donde el azufre no mostró ser determinante durante la oxidación.

Por otro lado, se estudió el mecanismo de oxidación de un concentrado complejo de cinc, con asociaciones de otros minerales (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS). Se propuso una estrategia electroquímica que permitió electrodisolver a los diferentes minerales como función del potencial anódico. Además, se demostró la posibilidad de lograr una oxidación progresiva de este concentrado complejo. Estos resultados podrían ser considerados como una alternativa al procesamiento de concentrados complejos.

Abstract

Historically, metal recovery has been carried out through the exploitation of mines, where metals are generally in the form of metal sulphides. In these mines, predominant mineral ore are associated with low associations of other minerals. However, in general these high grade ores have been exhausted and up to now many complex ores where the mineral phases are in similar concentration have not been exploited.

The pyrometallurgical processing of concentrates represents a potentially major pollution problem and for complexes minerals, the efficiency is not satisfactory.

Due to the above, the hydrometallurgical processes have received special attention because they are more environmentally friendly and can be employed as an alternative in the processing of complex minerals and complex concentrates. However, some problems have lead to poor efficiencies in mineral processing. Hence, it is necessary to develop fundamental studies in order to explain and overcome these limitations.

Due to the fact that Mexico is a strong lead and zinc producer as many other metals, in this research two flotation products, a galena and a complex zinc concentrate were studied. The second one concentrate was chosen because in Mexico there are mines of this type that have not been exploited.

In this work a fundamental study of the electrodisolution of a galena concentrate was undertaken. The mechanism found showed that an electrochemical strategy is required to avoid passivation produced by the sulphur species during the earlier electrooxidation stages. This strategy permitted a progressive electrodisolution of this concentrate.

On the other hand, the oxidation mechanism of a zinc complex concentrate, with associations of other minerals (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS) was studied. An electrochemical strategy was proposed to

electrodissolve the different mineral species as a function of the anodic potential. Moreover, these results showed that the progressive anodic dissolution of each mineral in the zinc complex concentrate is possible. These findings may constitute a hydrometallurgical alternative for the leaching of complex zinc concentrates.

Las aportaciones que surgieron de esta investigación se encuentran:

Electrochimica Acta, 47 (2002) 1513-1525

“Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH = 0”

Nava, J. L., Oropeza M. T. & González, I.

Electrochemistry in mineral and metal processing VI

The Electrochemical Society Proceedings Series, Volume 2003-18

Pennington, N.J. (2003) 131-142

Edited by R. Woods and G. Kelsall

“Electrochemical reactivation of galena surface during its electrodisolution in perchlorate medium at pH 0”

Nava, J. L., Oropeza, M. T. & González I.

Journal of the Electrochemical Society, En prensa

“Electrochemical study of the anodic dissolution of zinc concentrate (containing ZnS, CuFeS₂, FeS₂, PbS) in sulfuric acid solution: oxidation of the different minerals as a function of the anodic potential”

Nava, J. L., Oropeza M. T. & González, I.

ÍNDICE

Resumen

Glosario de Términos.....i

Índice de Figuras.....ii

Índice de Tablas.....ix

Introducción.....1

Capítulo 1. Antecedentes.....4

1.1. Galena.....4

1.1.1. Proceso pirometalúrgico para la obtención de plomo a partir de
concentrados masivos de galena.....5

1.1.2. Procesos hidrometalúrgicos para separar plomo a partir de galena.....9

1.1.2.1. Disolución oxidativa de galena.....9

1.1.2.2. Procesos electroquímicos para separar metales a partir de
sulfuros.....10

1.1.2.3 Propiedades semiconductoras de la galena.....11

1.1.2.4. Disolución anódica de galena..... 12

1.2.

Esfalerita.....16

1.2.1. Proceso Piro-hidrometalúrgico para la obtención de cinc a partir de
esfalerita.....17

1.2.2. Procesos hidrometalúrgicos para separar cinc a partir de esfalerita.....18

1.2.2.1 Propiedades semiconductoras de la esfalerita.....18

1.2.2.2. Disolución oxidativa de esfalerita.....19

1.2.2.3 Disolución no-oxidativa de esfalerita.....	20
1.2.2.4 disolución anódica de esfalerita.....	21
1.3 Hipótesis y Objetivos.....	23
Capítulo 2. Planteamiento experimental.....	25
2.1. Equipos.....	25
2.2. Celda electroquímica.....	25
2.3. Electrodos.....	25
2.3.1. Electrodos de galena.....	25
2.3.1.1. Para experimentos sobre CPE-galena.....	25
2.3.1.2. Para experimentos sobre galena en electrodo sólido.....	26
2.3.2. Electrodo de concentrado de cinc.....	27
2.3.3. Electrodos de película de mercurio.....	27
2.3.4. Electrodos de referencia y contraelectrodo.....	29
2.4. Procedimiento experimental.....	30
2.5. Reactivos y soluciones.....	30
Capítulo 3. Estudio de la pasivación, reactivación y electrodisolución progresiva de galena	31
3.1. Resultados y discusión.....	32
3.1.1. Composición mineralógica del concentrado de galena.....	32
3.1.2. Mecanismo de la disolución anódica de galena en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	3
2	
3.1.2.1. Procesos de reducción de galena.....	35
3.1.2.2. Procesos de oxidación de galena.....	39
3.1.2.3. Oxidación de galena a bajos potenciales.....	43
3.1.2.4. Oxidación de galena a altos potenciales.....	45
3.1.3. Estudio de la pasivación de galena durante su disolución anódica en	

1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	48
3.1.4. Reactivación de galena a través de un doble pulso de potencial en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	53
3.1.4.1. Estudio electroquímico de las especies sólidas de plomo (similar a como ocurre durante el estudio de doble pulso de potencial) en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	59
3.1.4.2. Formación de óxido de plomo durante la caracterización voltamperométrica de la superficie de galena modificada, después del doble pulso de potencial en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	62
3.1.5. Electrodisolución de galena a través de un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	64
3.1.5.1. Caracterización por SEM-EDX del estado superficial de galena después de que este concentrado fue sometido a una electrólisis pulsada en potencial en 1.0 M HClO ₄ y 1.0 M NaClO ₄	70
3.1.5.1.1. Traslado de las condiciones experimentales obtenidas sobre CPE-galena a las del electrodo sólido galena-grafito.....	70
3.1.5.1.2. Caracterización de la superficie de galena-grafito por SEM- EDX.....	74
3.1.6. Conclusiones.....	79
Capítulo 4. Concentrado complejo de cinc.....	80
4.1 Resultados y discusión.....	81
4.1.1. Composición mineralógica del concentrado de cinc.....	81
4.1.2. Estudio voltamperométrico del concentrado de cinc en 1.7 M H ₂ SO ₄	81
4.1.2.1. Estudio de los potenciales anódicos de inversión positivos (E _{λ+}) del concentrado de cinc en 1.7 M H ₂ SO ₄	83
4.1.3. Disolución anódica del concentrado de cinc a potencial constante.....	86
4.1.4. Análisis de los metales contenidos en el electrolito después de la disolución anódica del CPE-concentrado de cinc a un pulso de potencial constante.....	90
4.1.5. Caracterización voltamperométrica de los estados superficiales	

	94
	108
	109
Capítulo 5. Conclusiones Generales y Trabajo a Futuro.....	110
Referencias.....	114

Glosario de Términos

Símbolo	Significado	Unidades
E	potencial	Volts
E_{ap1}	pulso de potencial directo	Volts
E_{ap2}	pulso de potencial inverso	Volts
E_d	potencial de depósito	Volt
I	corriente	Ampere
I_{pra}	corriente de pico de redisolución anódica	Ampere
J	densidad de corriente	$A\text{ cm}^{-2}$
J_{muestreo}	densidad de corriente de muestreo	$A\text{ cm}^{-2}$
Q	carga	Coulomb
Q_a	carga anódica	Coulomb
Q_c	carga catódica	Coulomb
t	tiempo	Segundo
$t_{\text{depósito}}$	tiempo de depósito	segundo
t_{muestreo}	tiempo de muestreo	segundo
v	velocidad de barrido de potencial	V/s

Abreviación	Significado
CPE	Electrodo de pasta de carbono
OCP	Potencial de circuito abierto
SCE	Electrodo de calomel saturado
SHE	Electrodo normal de hidrógeno
SSE	Electrodo de sulfatos saturado
SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDX	Espectrometría de energía de dispersión de rayos-x

Índice de Figuras

Capítulo 1. Antecedentes

- Figura 1.1.** Fundición del Plomo. 6
- Figura 1.2.** Refinería Plomo-Plata. 7
- Figura 1.3.** Esquema del proceso Piro-hidrometalúrgico para la obtención de cinc a partir de concentrados de esfalerita. 18

Capítulo 2. Planteamiento Experimental

- Figura 2.1.** Esquema de la redisolución anódica para el análisis de los diferentes metales contenidos en el licor después de la electro-oxidación del CPE-concentrado de cinc. 29

Capítulo 3. Estudio de la Pasivación, Reactivación y Electrodisolución Progresiva de un Concentrado de Galena

- Figura 3.1.** Voltamperogramas típicos trazados sobre CPE-galena 80:20%. El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (b) negativa, (c) positiva, estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral el cual fue iniciado en la dirección negativa, (a). 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). 33
- Figura 3.2.** Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa cambiando los potenciales catódicos de inversión (E_{λ}): (a) -360 , (b) -460 , (c) -560 mV vs SHE . Sin agitación de electrolito. 36
- Figura 3.3.** Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa cambiando los potenciales catódicos de inversión (E_{λ}): (a) -360 , (b) -460 , (c) -560 mV vs SHE . Con agitación de electrolito. 37

Figura 3.4. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y .0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (b) 780, (c) 820, (d) 860 mV vs SHE. Estos fueron comparados con uno cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa, (a). Sin agitación de electrolito. 40

Figura 3.5. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (b) 780, (c) 820, (d) 860 mV vs SHE. Estos fueron comparados con uno cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa, (a). Con agitación de electrolito. 41

Figura 3.6. Variación de la carga voltamperométrica, Q, con el potencial de inversión anódico, $E_{\lambda+}$. La carga fue evaluada a partir de los voltamperogramas obtenidos sobre el CPE-galena (similar a los mostrados en las **Figs. 3.4 y 3.5**). La carga correspondiente a los voltamperogramas obtenidos sin agitación son: (a) carga anódica, (b) carga catódica. Las cargas obtenidas con agitación son: (c) carga anódica y (d) carga catódica. 43

Figura 3.7. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El potencial aplicado, E_{ap1} , fue 800 mV vs SHE: sin agitación, (c) con agitación de electrolito. Estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$ vs SHE, sin agitación de electrolito, (a). 49

Figura 3.8. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El potencial aplicado, E_{ap1} , fue 900 mV vs SHE: (a) sin agitación, (b) con agitación de electrolito. 50

Figura 3.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) $E_{ap1} = 900 \text{ mV}$, 180 s, y estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 51

Figura 3.10. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) $E_{ap1} = 900 \text{ mV}$, 180 s, y estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 52

Figura 3.11. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre: (a) CPE-sin mineral y (b) CPE-galena 80:20 % peso. Ambos transientes fueron obtenidos a través de la imposición de un doble pulso de potencial que fue $E_{ap1} = 800$ y $E_{ap2} = -360 \text{ mV vs SHE}$, en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. Experimentos obtenidos sin agitación de electrolito. 55

Figura 3.12. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) primer doble pulso, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 56

Figura 3.13. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) primer doble pulso, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 58

Figura 3.14. Voltamperogramas típicos obtenidos en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ CPE-sin mineral con plomo previamente depositado ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Experimento sin agitación de electrolito. Los procesos (F') y (G') corresponden al sistema PbO_{(s)'/}Pb₂O_(s). 61

Figura 3.15. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El doble pulso de potencial fue E_{ap1} = 800 y E_{ap2} = -360 mV vs SHE y este se enlazo cuatro veces consecutivamente: (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto doble pulso de potencial. Estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a los mismos potenciales y en el mismo medio, (e). Experimento obtenido sin agitación de electrolito. 65

Figura 3.16. Corrientes anódicas y catódicas como función del número del ciclos evaluadas a través de los transientes de la **Figura 3.15**. 66

Figura 3.17. Voltamperograma típico obtenido sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ (ν = 100 mV s⁻¹). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisisprevia: (b) después del cuarto doble pulso, (E_{ap1} = 800 mV, E_{ap2} = -360 mV, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 67

Figura 3.18. Voltamperograma típico obtenido sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ (ν = 100 mV s⁻¹). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) después del cuarto doble pulso, (E_{ap1} = 800 mV, E_{ap2} = -360 mV, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 68

Figura 3.19. Voltamperograma típico trazado sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5 % peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. El área considerada para la estimación de de la densidad de corriente fue de 1.22 cm². 71

Figura 3.20. Voltamperogramas típicos trazados sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ (50 mV s⁻¹). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP cambiando los potenciales anódicos de inversión (E_{λ+}): 72

(a) 740, (b) 840, (c) 940 y (d) 1040 mV vs SHE. El área considerada para la estimación de la densidad de corriente fue de 1.22 cm^2 . Sin agitación de electrolito

Figura 3.21. Variación de la carga voltamperométrica, Q , con el potencial de inversión anódico, $E_{\lambda+}$. La carga evaluada a partir de los voltamperogramas obtenidos sobre el electrodo galena-grafito (similar a los mostrados en la **Figura 3.20**). (a) Q_a , (b) Q_c . 73

Figura 3.22. Micrografías de microscopia electrónica de barrido sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . El Electrodo galena-grafito fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) primer ciclo del programa, ($E_{ap1} = 840 \text{ mV}$, $E_{ap2} = 240 \text{ mV}$, $E_{ap3} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso), (d) cuarto ciclo del programa. Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). 75

Figura 3.23. EDX obtenidos sobre un sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . Similar a algunos de los obtenidos en la **Figura 3.22**. (a) región gris clara de la **Figura 3.22 (a)**, (b) región gris oscura de la **Figura 3.22 (b)**, y (c) región gris clara **Figura 3.22 (c)**. 76

Capítulo 4. Concentrado Complejo de Cinc

Figura 4.1. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) negativa, (b) positiva. 82

Figura 4.2. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (a) 615, (b) 815, (c) 965 y (d) 1175 mV vs SHE. Sin agitación de electrolito. 84

Figura 4.3. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (a) 615, (b) 815, (c) 965 y (d) 1175 mV vs SHE. Con agitación de electrolito. 85

Figura 4.4. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-concentrado 87

de cinc 80:20% peso en 1.7 M H₂SO₄. El potencial aplicado, E_{ap1}, fue: (a) 715, (b) 915 y (c) 1115 mV vs SHE. Sin agitación de electrolito.

Figura 4.5. Densidades de corriente evaluadas a diferentes tiempos de muestreo a partir de los transientes típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H₂SO₄ (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**). (a) muestra el rango completo de E_{ap1}, (b) es una ampliación de (a). Los tiempos de muestreo son mostrados en la Figura. Sin agitación de electrolito. 88

Figura 4.6. Cargas evaluadas a partir de los transientes típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H₂SO₄ (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**). Sin agitación de electrolito. 89

Figura 4.7. Voltamperogramas de redisolución anódica (ASV) para detectar metales en el electrolito (después de un pulso anódico sobre CPE-concentrado de cinc, similar a los mostrados en Figura 4.5). Los pulsos de oxidación, E_{ap1}, son mostrados dentro de la Figura. Antes del análisis por ASV, se adicionó una cantidad de Hg⁺ para obtener una [Hg⁺⁺] = 2 · 10⁻⁵ M y se ajustó el electrolito a pH 4.20. La deposición fue a -1485 mV vs SHE por 30 s. La voltamperometría de pulso diferencial fue empleada para la redisolución anódica: $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$, periodo de pulso, 0.10 s y amplitud de pulso, 10 mV. 91

Figura 4.8. (a) Corrientes de los picos de redisolución anódica (I_{pra}) obtenidas en el licor que contiene a los diferentes metales electrodisueltos después de que el CPE-concentrado de cinc fue oxidado a los diferentes pulsos anódicos, E_{ap1}. (b) es una ampliación de (a). Las I_{pra} fueron evaluadas de la **Figura 4.7**. 93

Figura 4.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H₂SO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1}: (b) 615, (c) 715 y (d) 865 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 96

Figura 4.10. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H₂SO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un 97

pulso anódico, E_{ap1} : (b) $E_{ap1} = 615$, (c) 715 y (d) 865 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

Figura 4.11. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100$ mV s^{-1}). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) $E_{ap1} = 915$, (c) 955 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 99

Figura 4.12. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100$ mV s^{-1}). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) 975 , (c) 1015 y (d) 1075 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 101

Figura 4.13. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100$ mV s^{-1}). El electrodo modificado fue enjuagado y Sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del Trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) 1115 , (c) 1165 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito. 104

Índice de Tablas

Capítulo 3. Estudio de la Pasivación, Reactivación y Electrodisolución Progresiva de un Concentrado de Galena

Tabla 3.I. Composición mineralógica del concentrado de galena evaluada por SEM-EDX. 32

Tabla 3.II. Reacciones electroquímicas del concentrado de galena obtenidas a través del estudio voltamperométrico, sobre el CPE-galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. Los potenciales mostrados en la tabla corresponden a los obtenidos al equilibrio, E* . 47

Capítulo 4. Concentrado Complejo de Cinc

Tabla 4. I. Composición mineralógica del concentrado de esfalerita empleado para el estudio electroquímico. 81

Tabla 4. II. Reacciones electroquímicas inducidas a través de un pulso anódico, E_{ap1}, sobre el CPE-concentrado de cinc en 1.7 M H₂SO₄. 107

Introducción

La obtención de metales como plomo, zinc, cobre, plata, oro se ha llevado a través de la explotación de yacimientos (minas), donde la mayoría de estos metales se encuentran en forma de sulfuros. En estas minas puede existir un mineral de valor en abundancia, el cual puede estar asociado con otros minerales de valor en baja concentración. Además, este mineral de interés también puede tener asociaciones con otros minerales sin valor, que son conocidas como las impurezas o ganga.

Durante la explotación de una mina el proceso de flotación juega un papel determinante, dado que este proceso permite separar a los sulfuros metálicos de la ganga. Es importante mencionar que el producto de la flotación (concentrado), sólo representa alrededor del 5% de la masa total que entra a la celda de flotación, el otro 95% es ganga. Por lo tanto, se requiere de procesos eficientes que permitan obtener al metal a partir del concentrado. Los procesos pirometalúrgicos han sido tradicionalmente empleados (para el procesamiento de concentrados ricos en un metal), dado que estos procesos tienen eficiencias de recuperación del metal hasta de un 99%. Sin embargo, la producción de dióxido de azufre y de partículas sólidas suspendidas en el aire, durante la combustión, hacen que estos procesos sean poco amigables al medio ambiente [Crundwell, 1988, Dutrizac, 1992].

Como se ha mencionado, en una mina se puede tener un sulfuro metálico en abundancia; sin embargo, la explotación de algunos de estos yacimientos ha sido exhaustiva alrededor de todo el mundo [Elsherief, 2002]. En la actualidad todavía se tienen muchas minas que no han sido explotadas, por ejemplo, las que tienen diferentes sulfuros metálicos asociados en concentraciones altas [Elsherief, 2002], las que tienen minerales complejos [Dutrizac, 1992], o bien las que tienen minerales diseminados o asociados a tamaños de partícula muy pequeños (menores a 30 micras).

En algunos casos, la aplicación del proceso de flotación no es selectiva a cada mineral, sobre todo cuando se tienen diferentes minerales en concentraciones altas, o bien cuando estos tienen un tamaño muy fino. En estos casos, los concentrados de flotación pueden

contener a los diferentes sulfuros metálicos de la mina explotada. Es importante mencionar que durante el procesamiento pirometalúrgico de este tipo de concentrados se suelen dañar los hornos, lo que hace poco atractiva la explotación de estas minas complejas.

La ineficacia de los procesos pirometalúrgicos, en el tratamiento de concentrados provenientes de minas complejas, ha motivado la investigación de procesos alternativos que permitan recuperar a los metales de valor contenidos en estos yacimientos complejos. Por otro lado, los problemas de contaminación originados por los procesos pirometalúrgicos también han motivado la búsqueda de procesos alternativos limpios.

La ruta hidrometalúrgica en el procesamiento de minerales ha recibido especial atención [Dutrizac, 1992]. No obstante, en algunos casos todavía se presentan algunas limitaciones que han impedido tener satisfactorias eficiencias en la aplicación industrial. En esta investigación se discuten las limitaciones de los procesos de disolución química y electroquímica.

En este trabajo se muestra un estudio electroquímico de dos concentrados provenientes de procesos de la flotación. El primero es un concentrado de galena y el segundo es un concentrado complejo de cinc. Estos concentrados fueron seleccionados debido a que México es un gran productor de plomo y cinc, entre otros metales. La selección del concentrado complejo de cinc fue debido a que en la actualidad México tiene suficientes minas complejas de cinc.

Esta investigación muestra un estudio fundamental de la electrodisolución de un concentrado de galena, contemplando el efecto de la pasivación originada por especies de azufre durante los estados iniciales de oxidación. Así, se plantea una estrategia electroquímica que evita la pasivación para obtener una electrodisolución progresiva de galena, utilizando un medio electrolítico con una concentración de 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 , empleando electrodos de pasta de carbono-galena (CPE-galena) como electrodos de prueba.

Por otro lado, se estudió la electro-oxidación de un concentrado de cinc con asociaciones de otros minerales, con una composición mineralógica de 63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS. Se propuso una estrategia electroquímica que permitió la electrodisolución progresiva de los diferentes minerales contenidos en el concentrado complejo como una función del potencial anódico. Se empleó 1.7 M H₂SO₄ como electrolito y CPE-concentrado de cinc como electrodo.

Capítulo 1. Antecedentes

En este capítulo se describe el proceso pirometalúrgico empleado para la obtención de plomo a partir de galena (PbS). De igual manera, se discute el proceso pirohidrometalúrgico para la obtención de cinc, a partir de esfalerita (ZnS), donde se ponen en evidencia los riesgos de contaminación ambiental, así como las limitaciones de ambos procesos tradicionales.

De lo antes discutido, surge la necesidad de una ruta alternativa, a través de la hidrometalurgia, que permita obtener plomo y cinc a partir de sus sulfuros. Se discuten los procesos de disolución oxidativa, no oxidativa y anódica, haciendo énfasis en las limitaciones que han impedido obtener satisfactorias eficiencias durante la aplicación de estos procesos.

Finalmente, se plantean algunas estrategias que permitirán superar las limitaciones de los procesos de disolución anódica de galena y esfalerita.

1.1 Galena

La galena (PbS) es el mineral más rico en plomo y por lo tanto, la metalurgia extractiva se ha enfocado en este sulfuro para la obtención de plomo. Los procesos pirometalúrgicos han sido tradicionalmente empleados para la obtención de plomo a partir de concentrados de galena provenientes de la flotación. Sin embargo, durante la calcinación se produce SO_2 y partículas finas que se dispersan en el aire [Dutrizac, 1992; Cisneros-González, 2000].

Considerando los problemas ambientales que ocasionan los procesos pirometalúrgicos, se ha tenido que recurrir a procesos amigables al medio ambiente. La ruta hidrometalúrgica ha recibido especial atención, dado que a través de estos procesos, se puede separar al metal de su sulfuro y éste a su vez puede ser recuperado [Dandapani y Ghali, 1982]. No obstante, algunas limitaciones en estos procesos han impedido su aplicación industrial [Cathro y

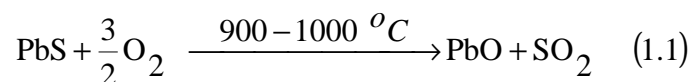
Siemon, 1976]. A continuación, se describe el proceso pirometalúrgico tradicional, además, se discuten las limitaciones de los procesos hidrometalúrgicos de disolución oxidativa, no oxidativa y anódica.

1.1.1 Proceso Pirometalúrgico para la obtención de plomo a partir de concentrados masivos de galena.

El proceso pirometalúrgico para la extracción de plomo a partir del concentrado de galena (cortesía MET-MEX PEÑALES S. A. DE C. V.), se realiza en dos principales etapas. La primera, se lleva a cabo en una planta de fundición de plomo, y el segundo en la refinería Plomo-Plata. En las **Figuras 1.1** y **1.2**, se muestran los procesos de la fundición y de refinación respectivamente.

En este trabajo, se hace énfasis en el proceso de la fundición, por ser el que representa un riesgo mayor de contaminación. Este proceso se describe a continuación:

1. Los concentrados de galena provenientes de diferentes minas se homogenizan haciendo una mezcla de concentrados.
2. Se hace una dosificación de la mezcla.
3. La mezcla dosificada del concentrado de galena entra en un tambor donde se forman tabletas de este concentrado para facilitar su manejo mecánico.
4. Las tabletas se introducen a una máquina de sinterización en donde se produce la primera reacción química:



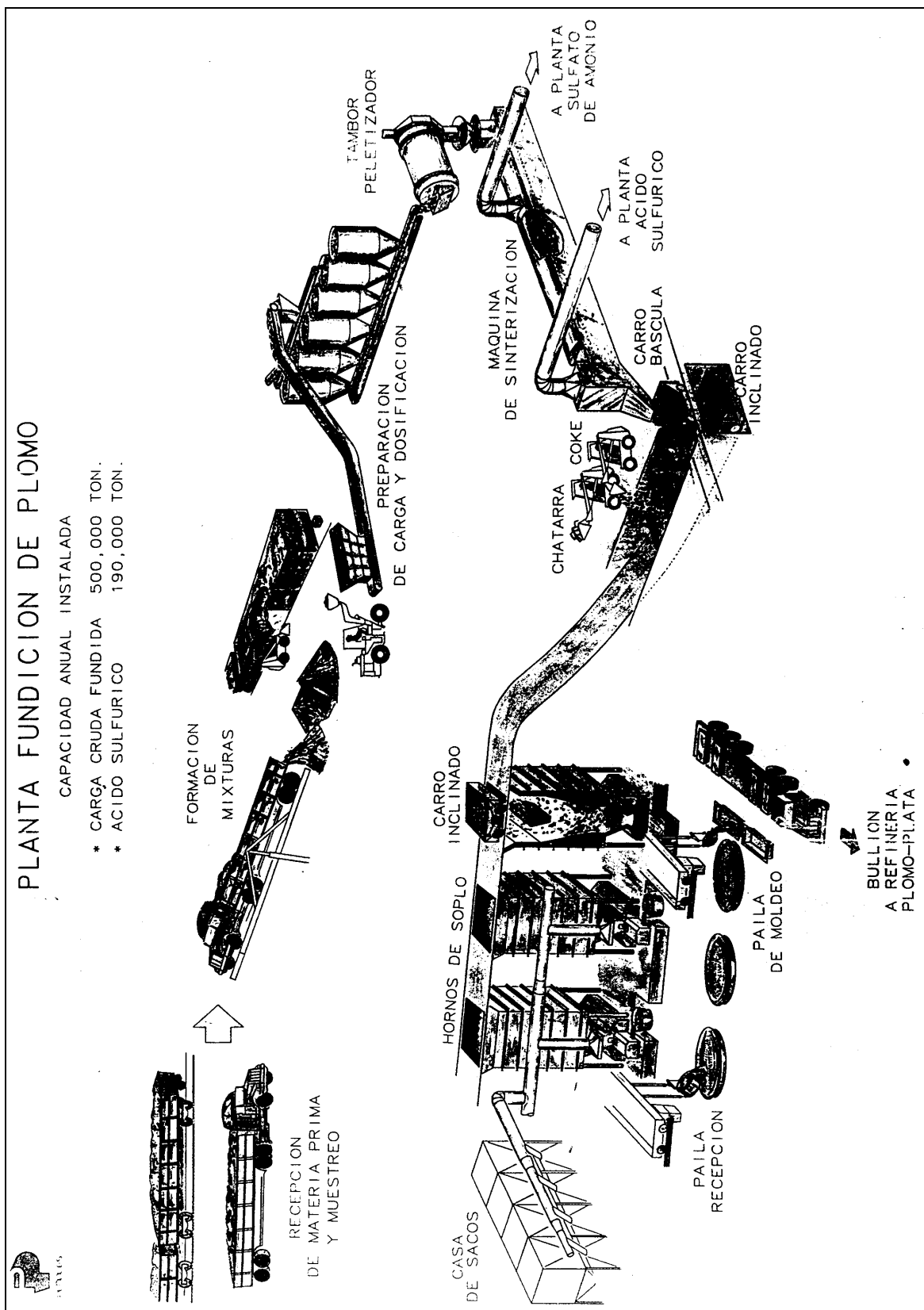


Figura 1.1. Fundición del Plomo [cortesía de MET-MEX PEÑÓLES S.A. de C.V.].

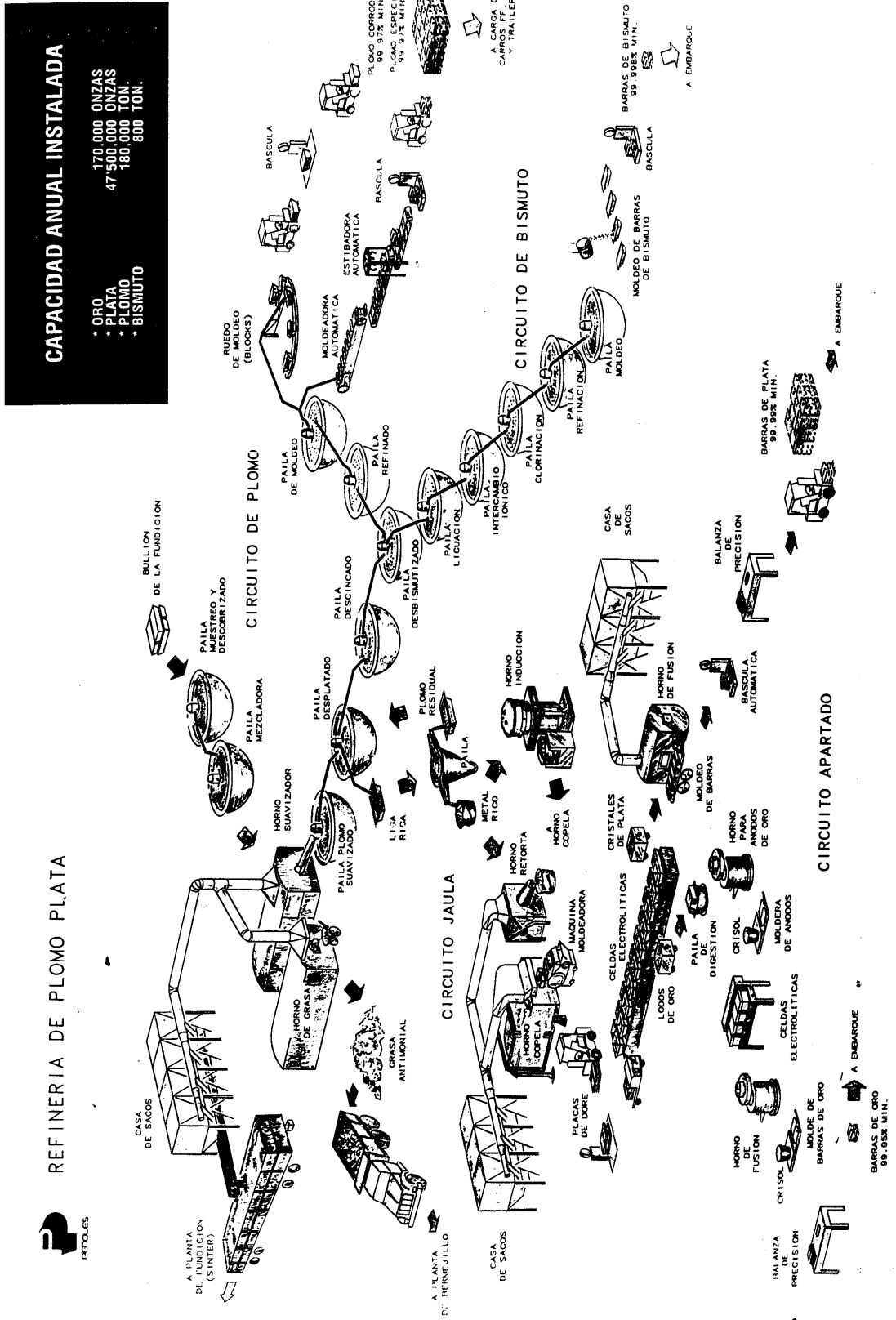
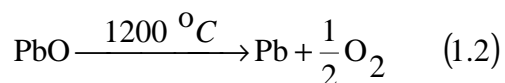


Figura 1.2. Refinería Plomo-Plata [cortesía de MET-MEX PEÑONES S.A. de C.V.].

El dióxido de azufre gas pasa por una columna de lavado por absorción, para quitar las trazas de otras sustancias que pudieran venir arrastradas; posteriormente, este gas se introduce a un reactor catalítico para producir trióxido de azufre que se utiliza en la planta de producción de ácido sulfúrico.

5. El óxido de plomo se introduce a un horno de soplo, en donde se realiza la fundición y la reacción química es la siguiente:



6. El plomo más impurezas de alto valor agregado como Ag, y Au son moldeados en pailas, para posteriormente ser llevados a la refinera plomo-plata, para continuar con la purificación de Plomo y la separación del oro y la plata.

Es importante mencionar que el proceso pirometalúrgico impacta al medio ambiente por la producción de dióxido de azufre [Dutrizac, 1992], además, de la dispersión de partículas de plomo y arsénico en el aire durante la calcinación.

Tomando en consideración las emisiones contaminantes de este proceso pirometalúrgico tradicional, resulta muy atractivo hacer uso de un proceso hidrometalúrgico, que permita separar al plomo de su sulfuro, para posteriormente ser recuperado mediante su reducción. A continuación se discuten los procesos hidrometalúrgicos de disolución de galena.

1.1.2. Procesos hidrometalúrgicos para separar plomo a partir de galena.

1.1.2.1. Disolución oxidativa de galena.

En la hidrometalurgia, se utilizan medios de lixiviación para lograr la disolución de minerales, donde se emplean agentes oxidantes químicos como el hierro (III), oxígeno, entre otros [Kobayashi, 1990; Gennady et. al., 2002]. Es importante mencionar que el ión férrico es el que más se ha empleado para la oxidación de galena. La reacción de disolución oxidativa es la siguiente :

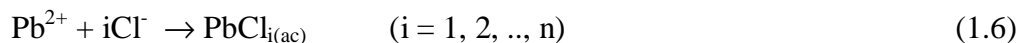


Estudios sobre la disolución oxidativa de galena a través de cloruro férrico han demostrado que la formación de clorocomplejos precipitados, sobre la superficie del mineral, limitan su lixiviación [Kobayashi et al., 1990]. Esto está de acuerdo con un artículo de revisión mostrado por Dutrizac en 1992, quién explica que un precipitado de cloruro de plomo aunado a la formación de azufre elemental, sobre la superficie de galena, hace que este proceso tenga cinéticas lentas de disolución.

Recientemente Pashkov et al., 2002, mostraron un estudio de disolución de galena a través de nitrato férrico, donde la disolución de galena es cuantitativa. Sin embargo, la producción de monóxido de nitrógeno, el cual no puede ser eficientemente regenerado a nitrato, hace que este proceso sea poco atractivo.

1.1.2.2. Disolución no-oxidativa de galena.

En la disolución no oxidativa de galena, el ácido más empleado es el clorhídrico. Scott y Nicol en 1976, muestran un estudio cinético de la disolución de galena en medio de ácido clorhídrico, donde las reacciones que proponen estos investigadores son las siguientes:



Scott y Nicol discuten que la cinética de disolución global es lenta. Además, también discuten que el transporte del ácido sulfídrico y del cloruro de plomo desde la superficie de galena hasta el seno de la solución también es lenta. Sin embargo, estos autores no consideran la formación de una capa de un precipitado de cloruro de plomo en la superficie de la galena. Esto podría explicar las diferencias que se encuentran entre los modelos cinéticos propuestos por estos investigadores y sus resultados experimentales. Dutrizac en 1992 muestra claramente la formación de una capa insoluble de cloruro de plomo que se forma en la superficie de galena en soluciones ácidas de cloruros.

1.1.2.2. Procesos electroquímicos para separar metales a partir de sulfuros.

Es importante distinguir a un proceso de disolución anódica que permite separar un metal a partir de su sulfuro a través de la imposición de un potencial externo, del proceso de disolución oxidativa, el cual utiliza un agente oxidante químico. La cinética de una reacción electroquímica considera una energía de activación asociada con el proceso de transferencia de carga, dado que el portador de carga (hueco, electrón o bien ion en solución sólida) es transportado a través de un gradiente de potencial interfacial desarrollado por la polarización externa o bien por el potencial redox del oxidante. Por lo tanto, debido a que la disolución del mineral depende del gradiente de potencial interfacial, la reacción puede entonces ser controlada por la imposición de un potencial externo (disolución anódica). Por otro lado, la disolución oxidativa depende de la energía libre de Gibbs de la reacción entre el oxidante y el mineral; y por lo tanto, entre mayor sea esta diferencia, mayor será su capacidad de oxidación. En resumen, la diferencia entre ambos procesos es que mientras en la disolución anódica se desarrolla un trabajo eléctrico, en el de disolución oxidativa sólo se presentan cambios en energía química.

1.1.2.3 Propiedades semiconductoras de la galena

La galena tiene una estructura similar a la del cloruro de sodio cuyo parámetro de red 3.1 Armstrong. Experimentos de efecto Hall sobre algunas muestras de galena han revelado que los portadores de carga mayoritarios pueden ser los huecos o bien los electrones, lo cual indica que la galena puede tener propiedades semiconductoras de tipo p y n [Vaughan y Craig, 1978]. La zona prohibida de la galena es de 0.37 eV y tiene una resistividad de $2 \cdot 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ [Vaughan y Craig, 1978]. Esto ha permitido que numerosos estudios electroquímicos hayan sido llevados a cabo sobre este mineral [Paul et al., 1978, Gardener y Woods, 1979, Lamache et al., 1981, Dandapani y Ghali, 1982, Sivienas y Foulkes, 1984, Ahlberg y Asbjörnsson, 1993, Cisneros-González et al., 2000, Nava et al., 2002].

Es importante mencionar que la disolución anódica de la galena es fuertemente dependiente de las propiedades semiconductoras de la galena; es decir que ciertas impurezas pueden alterar drásticamente la respuesta electroquímica de la galena [Paul et al., 1978]. Además, la influencia de la luz sobre la disolución anódica de galena también puede llevar a resultados poco reproducibles. Por ejemplo, Paul et al., en 1978, mostró un interesante estudio voltamperométrico de cuatro diferentes muestras de galena naturales en 1.0 M HClO_4 , donde se observó que la respuesta voltamperométrica fue diferente para las cuatro muestras. Estos autores, discuten que estas diferencias pueden estar asociadas a orientación de los cristales, a la concentración de defectos en la red y a la rugosidad de la superficie de galena.

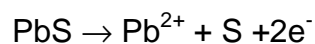
Por otro lado, Paul et al., 1978 también hicieron experimentos de disolución de galena a potencial constante (450 y 600 mV vs SHE) mostrando el efecto de la iluminación, encontrando que la rapidez de disolución se incrementó en un factor de 3 a 7, por este efecto. Experimentos similares desarrollados por Holmes y Crundwell en 1995 mostraron resultados similares a los obtenidos por Paul et al., 1978. Es importante mencionar que en un semiconductor del tipo n se favorece la rapidez de electro-oxidación por el efecto de la luz [Gerischer, 1990]. Lo cual pone en evidencia que las muestras de galena estudiadas por

Paul et al., en 1978 y Holmes y Crundwell en 1995, tienen propiedades semiconductoras de tipo n.

1.1.2.4. Disolución anódica de galena

El estudio electroquímico de galena ha sido llevado a cabo sobre electrodos sólidos [Paul et al., 1978, Gardener y Woods, 1979, Dandapani y Ghali, 1982, Sivienas y Foulkes, 1984], o bien, más recientemente sobre electrodos de pasta de carbono-mineral (CPE-mineral) [Lamache et al., 1981, Ahlberg y Asbjörnsson, 1993, Cisneros-González et al., 2000, Nava et al., 2002]. Los CPE utilizando un aglomerante no conductor e hidrofóbico han demostrado su conveniencia en el estudio electroquímico de minerales [Gerlach y Kücëci 1983, Ahlberg y Asbjörnsson, 1993]. Los CPE con aglomerante no conductor permiten buena reproducibilidad experimental, dado que las reacciones electroquímicas sólo son llevadas a cabo en la interfase CPE-electrolito.

Como se ha mencionado, la disolución anódica de un mineral puede ser controlada a través de la imposición de un potencial externo. Diversos investigadores han reportado que la oxidación inicial de galena produce azufre elemental de acuerdo con la siguiente reacción [Paul et al., 1978, Gardener y Woods, 1979, Lamache et al., 1981, Dandapani y Ghali, 1982, Sivienas y Foulkes, 1984, Ahlberg y Asbjörnsson, 1993, Cisneros-González et al., 2000]:

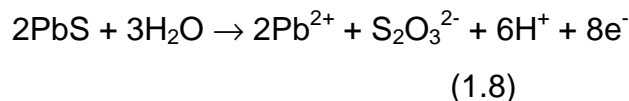


(1.7)

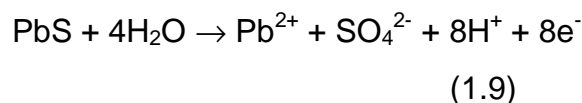
$$E^* = 164 \text{ mV vs SHE}$$

Los potenciales al equilibrio, E^* , para la galena fueron tomados de Nava et al., 2002.

También se ha reportado que a sobrepotenciales mayores que el requerido para la reacción (1.7), la galena puede ser oxidada hasta tiosulfatos y sulfatos [Paul et al., 1978, Cisneros-González et al., 2000].



$$E^* = 308 \text{ mV vs SHE}$$



$$E^* = 237 \text{ mV vs SHE}$$

Estudios sobre la disolución anódica de galena han sido llevados a cabo empleando diferentes medios electrolíticos. Por ejemplo, en soluciones de ácido sulfúrico se ha reportado que la baja solubilidad del plomo en este medio, no favorece la electrodisolución de galena [Dandapani y Ghali, 1982]. Por otro lado, se ha reportado que, en medio neutro o alcalino, es más difícil la disolución anódica de galena que en medio ácido [Gardener y Woods, 1979].

También se sabe que durante la disolución anódica de galena en medio de cloruros se forman complejos insolubles con los cationes de plomo sobre la superficie de galena, los cuales inhiben la electrodisolución de este sulfuro metálico [Cisneros-González et. al., 2000; Dandapani y Ghali, 1982, Dutrizac, 1992].

En ácido perclórico, el ion perclorato en 1 M es altamente estable y no forma complejos con cationes metálicos [Peters y Majima, 1968]. Por esta razón, se ha empleado el ácido perclórico como electrolito modelo para estudiar el comportamiento electroquímico de la galena [Ahlberg y Asbjornsson, 1993; Cisneros-González et. al., 2000; Gardener y Woods, 1979; Paul et. al., 1978; Sivienas y Faulkes, 1984].

Albergh y Abjorsson en 1993 pusieron en evidencia las reacciones anódicas y catódicas del PbS en función del potencial, en medio de percloratos, realizaron estudios de voltamperometría cíclica en Electroodos de Pasta de Carbón-galena, CPE-galena. Cisneros-González et al., en 2000, realizó un estudio más extenso de las reacciones anódicas para un concentrado de galena en medio de percloratos a $\text{pH} = 2.0$, usando voltamperometría cíclica. Cisneros-González y colaboradores en el 2000, informaron que los productos de electrodisolución de galena son dependientes del potencial aplicado y que para $E < 800$ mV vs SHE la galena se oxida, formando azufre elemental y plomo (II), (ecuación 1.7). Así mismo, se mostró que la galena puede ser llevada a estados de oxidación más altos como tiosulfato y sulfato a potenciales de $E > 800$ mV vs SHE, (ecuaciones 1.8 y 1.9).

Por otro lado, Paul et. al. en 1978, Sivienas y Faulkes en 1984, mostraron que a $\text{pH} = 0$, en un medio de percloratos, se favorece la electrodisolución de galena respecto a valores de pH menos ácidos.

De acuerdo a la bibliografía [Paul et. al., 1978; Gardener y Woods, 1979; Dandapani y Ghali, 1982], el azufre producido anódicamente sobre la superficie de galena incrementa la resistencia del electrodo, pasivando la electrodisolución de este sulfuro metálico. Dandapani y Ghali, en 1982, informaron que el sulfato de plomo producido anódicamente, también inhibe la electrodisolución de galena.

Diversos estudios sobre la recuperación directa de plomo empleando concentrados masivos de galena han sido reportados en la bibliografía. Por ejemplo, Cathro y Siemon en 1976, muestran un amplio estudio de la oxidación anódica de un concentrado de galena en forma de pastilla, usando como contraelectrodo una barra de plomo para recuperar al ion plomo mediante su reducción. Este estudio fue en un medio de ácido perclórico. Estos mismos autores mostraron que el proceso permitió recuperar el 90% del plomo contenido en la pastilla, con una eficiencia de corriente del 80%. Esta eficiencia depende de la densidad de corriente aplicada. Además, estos mismos autores hicieron un estudio económico de este proceso alternativo concluyendo su poca probabilidad de competencia respecto al proceso pirometalúrgico.

Por otro lado, Paramguru et al., en 1981, en un estudio similar al desarrollado por Cathro y Siemon en 1976, reportan una eficiencia del 70% para la recuperación de plomo a partir de galena. Por otro lado, Subhasis et al., en 1989, quienes emplearon una bolsa de grafito para contener un concentrado de galena, encontraron eficiencias de recuperación de plomo del orden de 80%.

Es importante mencionar, que en los trabajos desarrollados por Cathro y Siemon en 1976, Paramguru et al., en 1981 y Subhasis et al., en 1989, no se discute el efecto del azufre producido sobre la superficie de galena durante su electrodisolución. Esto último puede en determinado momento, ser un impedimento en la electrólisis, ya que como es bien sabido el azufre elemental es poco conductor [Dandapani y Ghali, 1982].

En esta investigación se estudia la pasivación originada por especies de azufre durante los estados iniciales de oxidación. Se propone una estrategia electroquímica que evita la pasivación por especies de azufre. Se implementa una estrategia electroquímica con el propósito de lograr una disolución progresiva de galena. Para alcanzar este objetivo, se estudia el mecanismo de la disolución anódica de galena en 1.0 M HClO_4 , utilizando un concentrado masivo de galena proveniente de un proceso de flotación. Se emplearon CPE y electrodos sólidos de galena como electrodos de prueba.

1.2. Esfalerita

La esfalerita (ZnS) es el mineral más rico en cinc y por lo tanto, la metalurgia extractiva se ha enfocado en este sulfuro para la obtención de cinc. Los procesos pirometalúrgicos acoplados a procesos de lixiviación han sido tradicionalmente usados para la obtención de cinc a partir de concentrados de esfalerita provenientes de la flotación [Da Silva et al., 2003].

Es importante mencionar que la esfalerita natural que se encuentra en las minas, también puede tener hierro en su estructura como solución sólida, $(Zn, Fe)S$, siendo este contenido de hierro el factor determinante para la explotación de una mina. Es decir, que si el contenido de hierro rebasa el 14%, la mina no es explotada. Esta decisión considera dos razones: la primera y la más importante, se presenta durante la calcinación, donde la formación de hematita representa un problema para la formación de la calcina ($ZnO_{(s)}$); y la segunda, por que deja de ser rentable la explotación [Elsherief, 2002].

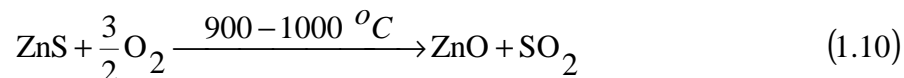
Es importante mencionar que las minas de cinc en México comienzan a escasearse y en la actualidad se tienen minas de cinc complejas (no explotadas). Esto último es debido a que la calcinación de minerales complejos no es eficiente.

El problema en el procesamiento de concentrados complejos de cinc aunado a los problemas ambientales, ha llevado a buscar alternativas en la ruta hidrometalúrgica. No obstante, algunas limitaciones durante la disolución de concentrados complejos de cinc han impedido obtener satisfactorias eficiencias de proceso.

A continuación se describe brevemente el proceso piro-hidrometalúrgico tradicional, además, también se describen las limitaciones de los procesos hidrometalúrgicos de disolución oxidativa, no-oxidativa y anódica.

1.2.1. Proceso Piro-hidrometalúrgico para la obtención de cinc a partir de concentrados masivos de esfalerita

El proceso piro-hidrometalúrgico para la extracción de cinc a partir del concentrado de esfalerita (cortesía MET-MEX PEÑOLES S. A. DE C. V.), se realiza en tres principales procesos. El primero, se lleva a cabo en una cámara de calcinación donde se forma la calcina ($\text{ZnO}_{(s)}$), a través de la reacción descrita por la ecuación:



La segunda etapa es la lixiviación ácida donde se extrae el cinc a partir de la calcina usando 1.7 M de H_2SO_4 , reacción descrita por la ecuación:



Finalmente, en la planta electrolítica del cinc se recupera el metal a partir de un licor que contiene aproximadamente 85 g/l de cinc (II) en 1.3 M ácido sulfúrico. En la **Figura 1.3** se esquematiza este proceso.

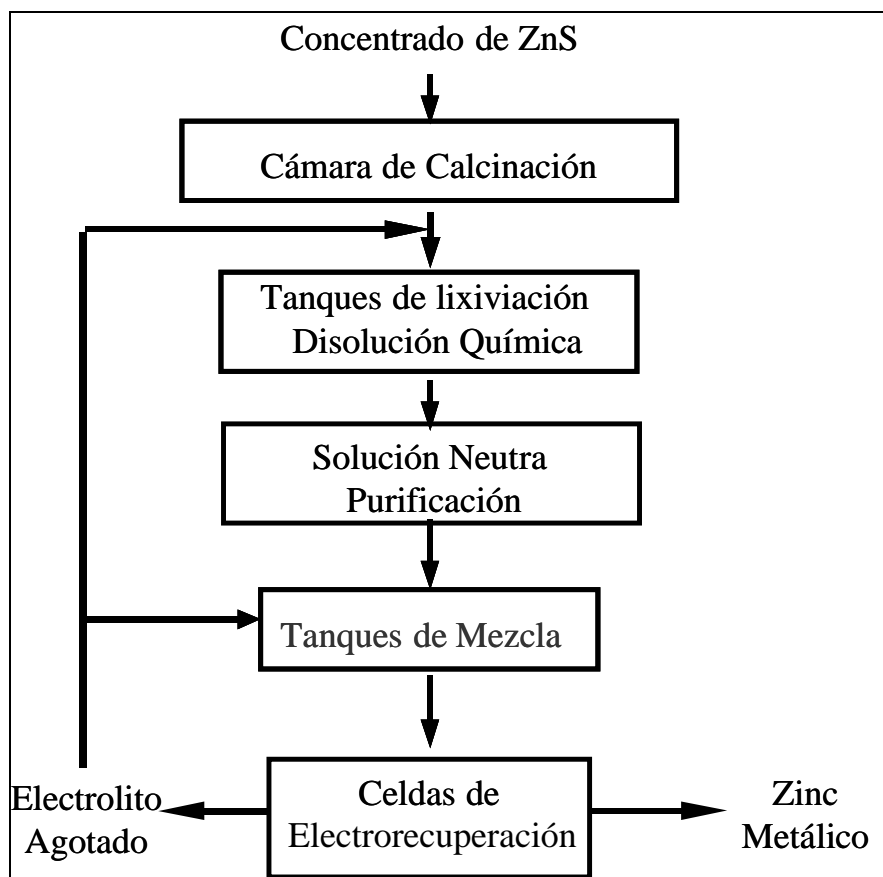


Figura 1.3. Esquema del proceso Piro-hidrometalúrgico para la obtención de cinc a partir de concentrados de esfalerita [cortesía de MET-MEX PEÑOLES S.A. de C.V.].

1.2.2. Procesos hidrometalúrgicos para separar cinc a partir de esfalerita.

1. 2. 2. 1. Propiedades semiconductoras de la esfalerita.

La esfalerita tiene una estructura cúbica con átomos de cinc en las esquinas y también estos están centrados en las caras, mientras que los cuatro átomos de azufre se encuentran en el centro y están coordinados con los átomos de cinc. A esta estructura se le conoce como blenda [Vaughan y Craig, 1978]. Es bien sabido que la esfalerita pura (ZnS) es considerada como un aislante con una resistividad de 10^9 - 10^{12} Ω -cm y con una zona prohibida de 3.6-3.9 eV [Vaughan y Craig, 1978]. Si el hierro (II) sustituye al zinc en la red cristalina de la esfalerita, forma una solución sólida (Zn, Fe)S, y la zona prohibida puede disminuir hasta un valor de 0.5 eV, (si el porcentaje de hierro sustituido es de 12.4%) [Albergh y

Asbjörnsson, 1994, Crundwell, 1988]. Sin embargo, su resistividad eléctrica se mantiene alta $8 \cdot 10^7 \Omega\text{-cm}$.

La disolución de esfalerita empleando agentes oxidantes fuertes se ve afectada por la presencia de impurezas y por la incidencia de la luz. Crundwell en 1988 mostró que la oxidación de esfalerita natural y sintética se ve favorecida con la iluminación. Donde este mismo autor encontró que la velocidad de oxidación es menor para el cristal sintético, sugiriendo que las impurezas en la esfalerita natural le confieren mayores propiedades de semiconductor de tipo n. Sin embargo, lo que se encuentra reportado para procesos de disolución anódica sobre este mineral son escasos.

1.2.2.2. Disolución oxidativa de esfalerita.

El medio más empleado para la disolución oxidativa de esfalerita es el cloruro férrico en medio ácido [Suni et. al., 1989, Palencia y Dutrizac 1991, Dutrizac, 1992, Lochmann y Pedlik, 1995]. Posteriormente le siguen el sulfato férrico [Crundwell, 1988] y el oxígeno [Boissoneault et al., 1995]. La disolución de esfalerita en cloruro férrico es descrita por la siguiente reacción:



Diversos estudios sobre la disolución oxidativa de esfalerita han mostrado que esta reacción se encuentra limitada por una cinética de primer orden respecto a la concentración de cloruro férrico [Suni et. al., 1989, Palencia y Dutrizac 1991, Dutrizac, 1992, Lochmann y Pedlik, 1995]. Resultados análogos han sido reportados para sulfato férrico [Crundwell, 1988, Palencia y Dutrizac 1991]. Crundwell, en 1988, muestra un estudio de la disolución de esfalerita variando la concentración de cloruro férrico. En ese estudio, la disolución alcanza una “corriente límite” a partir de concentraciones de 2M cloruro férrico. Crundwell, en 1988, explica que esta limitación está dada por una difusión del portador de carga minoritario (hueco), desde el seno del mineral hasta su superficie. Este

comportamiento es característico de un semiconductor de tipo n, cuyas cinéticas de disolución suelen ser lentas.

Palencia y Dutrizac en 1992, muestran el efecto del hierro contenido en solución sólida en esfaleritas que contenían desde 0.04-14.7% en peso. Ellos discuten que la disolución de esfalerita en sulfato y cloruro férrico, está limitada por una cinética lineal respecto a la concentración hierro como solución sólida. Crundwell en 1988, concluye lo mismo que Palencia y Dutrizac en 1992, en la disolución de esfalerita empleando cloruro férrico como oxidante.

Crundwell en 1988, postula que las cinéticas lentas de disolución oxidativa de esfalerita son debidas a las propiedades semiconductoras de este mineral. Él justifica su postulado por dos razones: la primera, porque a concentraciones altas de oxidante, la disolución de esfalerita está limitada por la difusión de huecos; y la segunda, por la dependencia de la velocidad de disolución de esfalerita, con el contenido de hierro como solución sólida.

1.2.2.3. Disolución no-oxidativa de esfalerita.

La separación de cinc por medio de la disolución no-oxidativa de esfalerita utilizando ácidos para tal fin, también ha demostrado cinéticas de disolución lentas. Esta velocidad de disolución ha sido reportada como de primer orden, con respecto a la concentración de ácido sulfúrico [Crundwell y Verbaan, 1987]:



La disolución de esfalerita en medio ácido con iones cloruro también ha mostrado cinéticas lentas de disolución [Crundwell y Verbaan, 1987, Locker y DeBruyn, 1969]. Crundwell y Verbaan en 1987, sugieren que estas cinéticas lentas de disolución no-oxidativa son determinadas por un mecanismo de transferencia de carga de los aniones y cationes del sólido a través del plano de Helmholtz, para incorporarse al seno de la solución. Por otro

lado, estos mismos autores, demostraron que no existe dependencia entre el contenido de hierro como solución sólida y la velocidad de disolución no-oxidativa de la esfalerita.

De lo reportado en la bibliografía, se puede observar que las propiedades semiconductoras de la esfalerita, en los procesos de disolución oxidativa, son las responsables de que estos procesos tengan cinéticas lentas de disolución. Mientras que en un proceso de disolución no-oxidativa, la transferencia de carga de los aniones y cationes del sólido, a través del plano de Helmholtz, dan lugar a procesos muy lentos. A continuación se discute el proceso de oxidación anódica de esfalerita.

1.2.2.4. Disolución anódica de esfalerita.

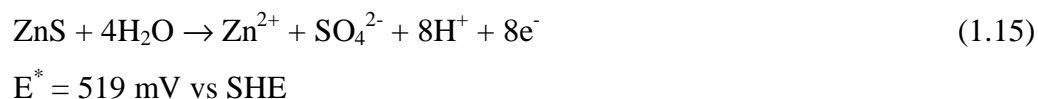
Como se mencionó anteriormente los estudios de electro-oxidación de esfalerita son muy escasos, debido a sus propiedades semiconductoras. Ahlberg y Asbjörnsson en 1994, muestran un muy interesante estudio electroquímico sobre dos muestras de esfalerita que contenía 0.8 y 8.2 de hierro dentro de la estructura de blenda. En ese estudio, Ahlberg y Asbjörnsson, utilizando CPE-esfalerita, demostraron que la esfalerita con bajo contenido en hierro es inactiva. Ellos explican que la inactividad de este mineral es debida a que durante la polarización anódica sólo se genera una diferencia de potencial en el espacio carga del mineral. Mientras que en la esfalerita con alto contenido en hierro, el gradiente de potencial se da entre la superficie del mineral y el electrolito, dando lugar a la disolución anódica de esfalerita. Además, Ahlberg y Asbjörnsson en 1994, demostraron que en medio de ácido sulfúrico, la electrodisolución de esfalerita se ve favorecida respecto a ácido clorhídrico y perclórico.

Cisneros-González et al., en 2000, realizaron un estudio voltamperométrico de la oxidación de un concentrado de esfalerita sólo con 13.8% de hierro como solución sólida, en medio ácido de percloratos a $\text{pH} = 2.0$, usando CPE-esfalerita. En ese estudio, se encontró que la oxidación de esfalerita fue dependiente del potencial aplicado y que para $740 \leq E \leq 800$ mV vs SHE la esfalerita se oxida de acuerdo a:



Todos los potenciales al equilibrio, E^* , fueron tomados de Cisneros-González, 2001.

Así mismo, Cisneros-González et. al., en 2000, mostraron que la esfalerita puede ser llevada hasta sulfato a potenciales de $E > 840 \text{ V vs SHE}$:



Es importante mencionar que los estudios llevados a cabo por Cisneros-González et al., 2000 y por Ahlberg y Asbjörnsson, 1994, fueron realizados sobre muestras de esfalerita que sólo contenían hierro como solución sólida. No obstante, lo que se encuentra reportado para concentrados complejos de cinc es escaso.

Elsherief, en 2002, muestra un estudio electroquímico llevado a cabo sobre un concentrado complejo que contenía esfalerita, covelita, calcopirita, pirita y galena, donde a través de un potencial catódico constante, $E = -300 \text{ mV vs SHE}$, concluye que la separación de cinc es posible. Sin embargo, este autor no explica como es que a través de este pulso catódico es posible electrodisolver al cinc.

Por lo antes mencionado, el estudio fundamental de un concentrado complejo de cinc proveniente de un proceso de la flotación, podría resultar de importancia académica e industrial.

En este trabajo se muestra un estudio fundamental de la disolución anódica de un concentrado de cinc proveniente de un proceso de flotación (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS), en 1.7 M de H₂SO₄, utilizando CPE's como electrodos de prueba. El objetivo de esta investigación es mostrar como se van disolviendo los diferentes metales como función del potencial anódico.

1.3. Hipótesis y Objetivos

I) Para el concentrado de galena:

Hipótesis

La disolución anódica de galena produce una capa de azufre elemental que disminuye su velocidad de electrodisolución. A través de procesos de oxidación y reducción provocados por la aplicación de un potencial externo es posible eliminar la capa de azufre elemental y favorecer la velocidad de disolución anódica.

Objetivo

Establecer una estrategia electroquímica que permita la electrodisolución progresiva de galena empleando como electrolito modelo al ácido perclórico.

Objetivos particulares

Estudiar el mecanismo de un concentrado de galena proveniente de un proceso de flotación en 1.0 M de HClO_4 y 1.0 M de NaClO_4 , empleando CPE-galena como electrodos de prueba.

Estudiar la pasivación originada por las diferentes especies de azufre producidas durante la electro-oxidación de un concentrado de galena.

Proponer una estrategia electroquímica que permita la oxidación progresiva de galena evitando la pasivación originada por las especies de azufre.

II) Para el concentrado complejo de cinc:

Hipótesis

Los diferentes sulfuros metálicos contenidos en un concentrado complejo de cinc son susceptibles de ser oxidados de manera sucesiva como función del potencial externo.

Objetivo

Proponer una estrategia electroquímica que permita disolver a los diferentes minerales, contenidos en el concentrado, como función del potencial anódico en medio de ácido sulfúrico.

Objetivos particulares

Estudiar el mecanismo de un concentrado complejo de cinc proveniente de un proceso de flotación (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5% CuFeS₂, 0.33% PbS, 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ y 0.4% FeAsS), en 1.7 M de H₂SO₄, empleando CPE-concentrado de cinc como electrodos de prueba.

Mostrar la posibilidad de separar a los diferentes metales contenidos en el concentrado complejo de cinc de manera progresiva con miras a su aplicación en un futuro.

Capítulo 2. Planteamiento Experimental.

2.1 Equipos

Los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos fueron realizados usando un potenciostato-galvanostato EG&G PAR 273 acoplado a una PC con interfase de adquisición GPIB.

Los estudios de microscopia de barrido electrónico y de dispersión de rayos-X fueron llevados en un equipo SEM-EDX Marca Philips XR 100.

2.2 Celda Electroquímica

Para los estudios de microelectrólisis se empleó una celda típica de tres electrodos. Esta celda contó con baño de temperatura. El volumen de la celda era de 70 ml, con una tapa de teflón con cuatro orificios adaptados para colocar el electrodo de trabajo, el contraelectrodo, el electrodo de referencia y la inyección de nitrógeno. Esta celda tenía adaptado un baño de temperatura controlable ($T = 25^{\circ}\text{C} \pm 0.1$).

2.3 Electroodos

2.3.1 Electroodos de galena

2.3.1.1 Para experimentos sobre CPE-galena

El electrodo de trabajo está compuesto con polvo de grafito y concentrado de galena con un tamaño de partícula de 200 mallas tanto el grafito como el mineral. La preparación del (CPE-galena), 80:20 % peso, se llevo a cabo de la siguiente manera: se mezclaron 0.8 g de grafito (alfa AesarTM) y 0.2 g de galena con 0.2 ml de aceite de silicón (AdrichTM) como aglomerante, el cual es hidrofóbico y no conductor. La homogenización de la mezcla fue

cuidadosamente realizada en un mortero de ágata. La pasta resultante se aglomeró en una jeringa de 7 cm de longitud y 0.2 cm de diámetro interno y se utilizó el émbolo de la jeringa para remover la pasta ya trabajada; una vez llevado a cabo esto, se homogenizó la superficie usando una lija de carburo de silicio grado 600, para su siguiente experiencia.

El cálculo de las densidades de corriente fue considerando el área transversal del CPE-galena (80:20% peso) en contacto con el electrolito, 0.0314 cm^2 , dado que hacer una estimación del área superficial atribuible al concentrado de flotación en este tipo de electrodos no es fácil.

2.3.1.2. Para experimentos sobre galena en electrodo sólido

Para llevar a cabo los estudios sobre un electrodo sólido de galena se preparó un electrodo con una composición de 97.5 % de concentrado de galena y 2.5 % de grafito (composición por arriba del límite de percolación de potencial). Esta mezcla fue cuidadosamente llevada a cabo en un mortero de ágata para homogenizar el composite. Posteriormente, se pesaron tres gramos de la mezcla y se hizo una pastilla de 1.25 cm de diámetro con un espesor de 1 cm, utilizando para tal fin 5 toneladas durante 60 segundos proporcionadas por una prensa Carver Laboratory Press Serie N 25576-559. Se seleccionó polvo de grafito para facilitar la conductividad en el electrodo sólido. La conductividad en el electrodo sólido galena-grafito fue $38.35 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ mientras que la conductividad de un concentrado de galena en ausencia de grafito fue $0.4352 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Se seleccionó como conector una lámina de cobre del mismo diámetro de la pastilla. Esta lámina tenía un alambre de cobre en la parte central para facilitar la conexión con el potenciostato. Se utilizó un pegamento de plata para unir el conector con el electrodo sólido para así garantizar la conducción en toda el área transversal del electrodo de trabajo.

Se preparó una resina Epóxica Buhler^{T.M.} (5:1 en peso de RESIN 20-8128-032 con Hardener 20-8128-008) y se encapsuló a la pastilla en ésta. Posteriormente, se desbastó la resina hasta llegar al área transversal del electrodo utilizando una lija de carburo de silicio grado 200. Como tratamiento final, ésta fue pulida con una lija de carburo de silicio grado 600 y enjuagada con agua desionizada, previo a su inmersión en el electrolito.

2.3.2 Electrodo de concentrado de cinc

Se mezcló 0.2 g de concentrado de cinc con 0.8 g de polvo de grafito (con un tamaño de partícula de 200 mallas, tanto el grafito como el mineral) con 0.2 ml de aceite de silicón y

la homogenización fue cuidadosamente realizada en un mortero de ágata. La pasta resultante (CPE-concentrado de cinc) 80:20% peso, se aglomeró en una jeringa de 7 cm de longitud y 0.2 cm de diámetro interno y se utilizó el émbolo de la jeringa para remover la pasta ya trabajada; una vez llevado a cabo esto, se homogenizó la superficie usando una lija de sílice grado 600, para su siguiente experiencia.

Al igual que para el CPE-galena, el cálculo de las densidades de corriente fue considerando el área transversal de CPE-concentrado de cinc (80:20% peso) en contacto con el electrolito, 0.0314 cm^2 .

2.3.3 Electrodo de película de mercurio

Para el análisis de los diferentes metales que van dejando el mineral (CPE-concentrado de cinc) se realizaron estudios de absorción atómica; sin embargo, no fue posible la apropiada detección de estos metales, debido a sus bajas concentraciones (10^{-7} M). Mientras que estudios de redisolución anódica permitieron la detección apropiada de los metales contenidos en el licor. Esta técnica es especialmente usada para el análisis de metales contenidos en soluciones muy diluidas (10^{-10} a 10^{-11} M) [Copeland et al., 1973, DeAngelis et al., 1977, Bledel & Wang, 1979].

El electrodo de trabajo fue un electrodo de película de mercurio (MFE, por sus siglas en inglés) sobre un disco de carbón vítreo. El disco de carbón vítreo tenía un área transversal de 0.1963 cm^2 . La preparación de los MFE fue en el licor que contenía a los metales electro-lixiviados, después de una perturbación electroquímica al CPE-concentrado de cinc. El analito fue ajustado a $\text{pH} = 4.20$ y se adicionó una cantidad de Hg(II) para obtener una concentración de $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. El volumen empleado para los estudios de redisolución anódica fue de 50 ml.

La preparación del MFE y la redisolución está esquematizada en la **Figura 2.1**. El MFE fue codepositado con los diferentes metales lixiviados contenidos en el licor sobre un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo a 2000 rpm (dentro de los límites recomendables, $100 < \text{rpm} < 6000$ [Pletcher, 1991]), a un potencial de depósito, $E_d = -1.5 \text{ V}$ vs SHE, durante 5 minutos, (**Figura 2.1 (a)**). Se seleccionó este E_d , dado que en este

potencial son depositados todos los metales contenidos en el licor (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} y Hg(I)). Al final del depósito, la rotación del electrodo fue suspendida (**Figura 2.1 (b)**) y después de 30 segundos (tiempo en el cual la concentración de los metales dentro de la amalgama llega a ser más uniforme), la redisolución es llevada a cabo, (**Figura 2.1 (c)**). Para la redisolución, se empleó la técnica de voltamperometría de pulso diferencial: $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$, periodo de pulso, 0.10 s y amplitud de pulso, 10 mV. Es importante mencionar que durante la redisolución el electrodo se mantuvo sin rotar.

Posterior a cada ensayo, la superficie del carbón vítreo fue regenerada en ácido nítrico concentrado para remover las trazas de la amalgama que se pudieron quedar en el electrodo después de la redisolución. El electrodo fue enjuagado con acetona y sumergido a un baño de ultrasonido en acetona durante 5 minutos, previo a su siguiente experiencia.

Es importante mencionar que el establecimiento de las condiciones óptimas para el análisis cualitativo de los diferentes metales contenidos en el licor, implicó un amplio estudio del potencial y tiempo de depósito, de la amplitud y periodo de pulso, así como de la velocidad angular del electrodo y del tiempo de relajación, entre la formación de la amalgama y la redisolución. En este trabajo sólo se muestran los estudios que reflejan los mejores resultados.

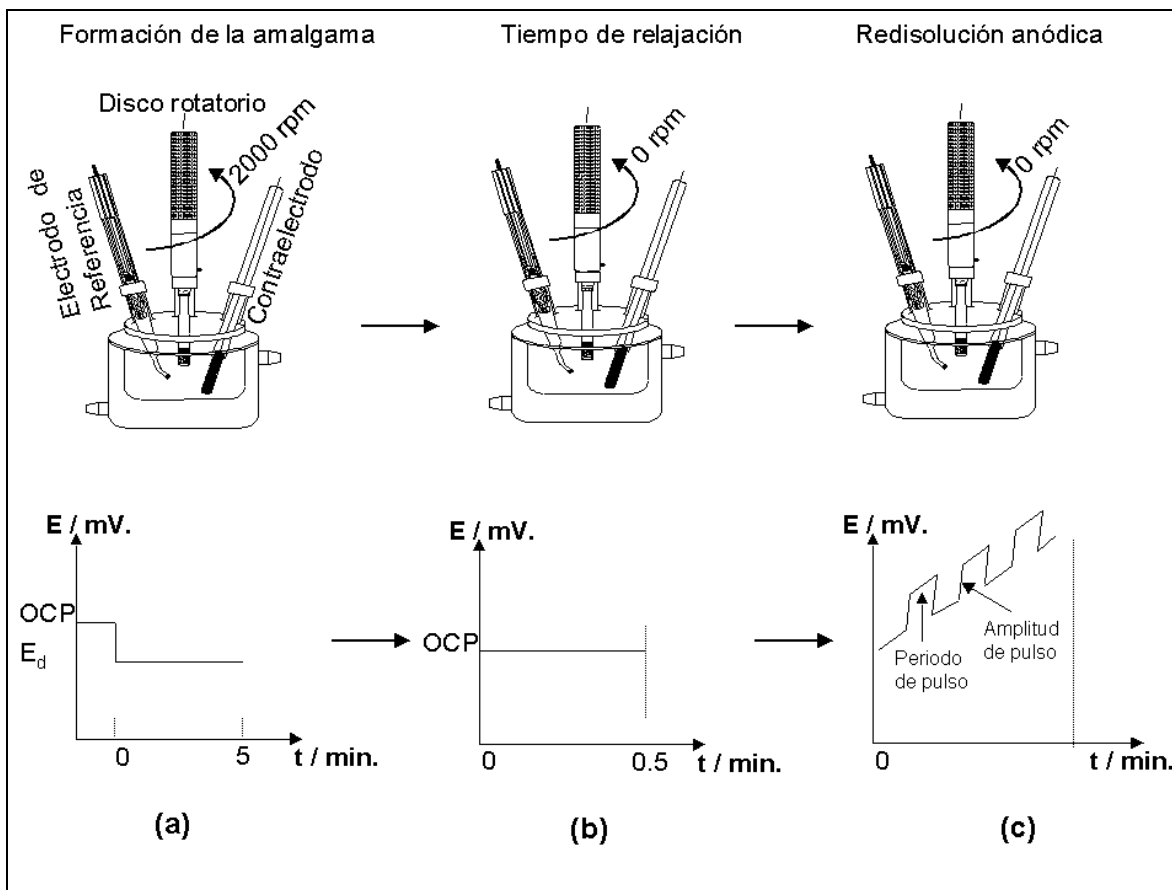


Figura 2.1. Esquema de la redisolución anódica para el análisis de los diferentes metales contenidos en el licor después de la electro-oxidación del CPE-concentrado de cinc.

2.3.4 Electrodo de referencia y contraelectrodo

En los estudios sobre el concentrado de galena se empleó un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia. Para los estudios sobre el concentrado de cinc se empleó uno de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}/\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$ (SSE). Es importante mencionar que todos los resultados experimentales presentados en este manuscrito son reportados respecto al electrodo normal de hidrógeno, (SHE).

En todos los experimentos se empleó una barra de grafito 99% de pureza Alfa AesarTM como contraelectrodo.

2.4 Procedimiento experimental

Después del montaje de la celda electrolítica, el baño electrolítico se mantenía con atmósfera de nitrógeno antes y durante los experimentos. El volumen de electrolito que fue utilizado para el estudio electroquímico de los minerales fue de 40 ml. Mientras que el volumen empleado para los estudios de redisolución anódica fue de 50 ml.

Al introducir el electrodo de trabajo, éste se dejaba reposar en el electrolito hasta que el potencial de circuito abierto (OCP) alcanzaba un valor constante. Posteriormente se ejecutaba la prueba electroquímica.

2.5 Reactivos y soluciones

Se empleó agua desionizada para la preparación de las soluciones. Esta presentó una resistencia específica de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico.

La solución de trabajo para los estudios sobre el concentrado de galena fue 1 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . Mientras que para el concentrado de cinc fue $1.7 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. El Hg(II) empleado en la preparación de los MFE se formó a partir de la disolución de mercurio tridestilado en HNO_3 concentrado.

Capítulo 3. Estudio de la Pasivación, Reactivación y Electro-oxidación progresiva de un Concentrado de Galena

En este capítulo se muestran los resultados y discusión del estudio del mecanismo de un concentrado de galena proveniente de un proceso de flotación, en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . Se discute la pasivación de la galena originada por la formación de especies de azufre durante su oxidación y se propone una estrategia electroquímica que evita la pasivación por especies de azufre con el propósito de favorecer una oxidación progresiva de este mineral.

Se seleccionó 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 , por que el anión perclorato es altamente estable y no forma sales insolubles con los cationes de plomo; además, por que la disolución anódica de galena es favorecida respecto a concentraciones menos ácidas. Así mismo, se considera que con esta concentración la fuerza iónica permanece constante ($I = 2$ M), ya que los iones disueltos por la electrodisolución se encuentran en mucho menor concentración. Se emplearon CPE y electrodos sólidos de galena como electrodos de prueba.

El estudio del mecanismo de galena en medio ácido de percloratos que se muestra en la sección (3.1.2) forma parte de mi Tesis de Maestría, [Nava, 2001]. Se decidió incluir esta sección para facilitar la discusión de la pasivación, reactivación y electrodisolución continua de galena.

3.1 Resultados y Discusión

3.1.1 Composición mineralógica del concentrado de galena

Se utilizó un concentrado de galena obtenido de un proceso de flotación proporcionado por Servicios Industriales Peñoles (México). Su composición mineralógica (% peso) se muestra en la Tabla 3.I. Es importante mencionar que esta composición fue obtenida a través de un análisis de SEM-EDX, también proporcionado Servicios Industriales Peñoles.

Tabla 3.I. Composición mineralógica del concentrado de galena evaluada por SEM-EDX.

Compuesto		% masa
PbS	(Galena)	86
CuFeS ₂	(Calcopirita)	7
MoS ₂	(Molibdenita)	3
Zn _{0.9} Cd _{0.1} S	(Esfalerita cádmica)	2
CaCO ₃	(Calcita)	2

3.1.2. Mecanismo de la disolución anódica de la Galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

En la **Figura 3.1 (b)-(c)**, se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena (80:20 % peso) los cuales fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral **Figura 3.1 (a)**. El medio empleado fue 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄, sin agitación de electrolito. El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa y positiva (**Figura 3.1 (b)-(c)**) a partir del potencial de circuito abierto, OCP, que fue de 341 mV vs SHE. El intervalo de estudio se estableció de 1241 a -758 mV y la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹. Se seleccionó esta velocidad de barrido, dado que estudios de caracterización sobre CPE-mineral a esta velocidad han mostrado su conveniencia [Cisneros-González et al., 2000].

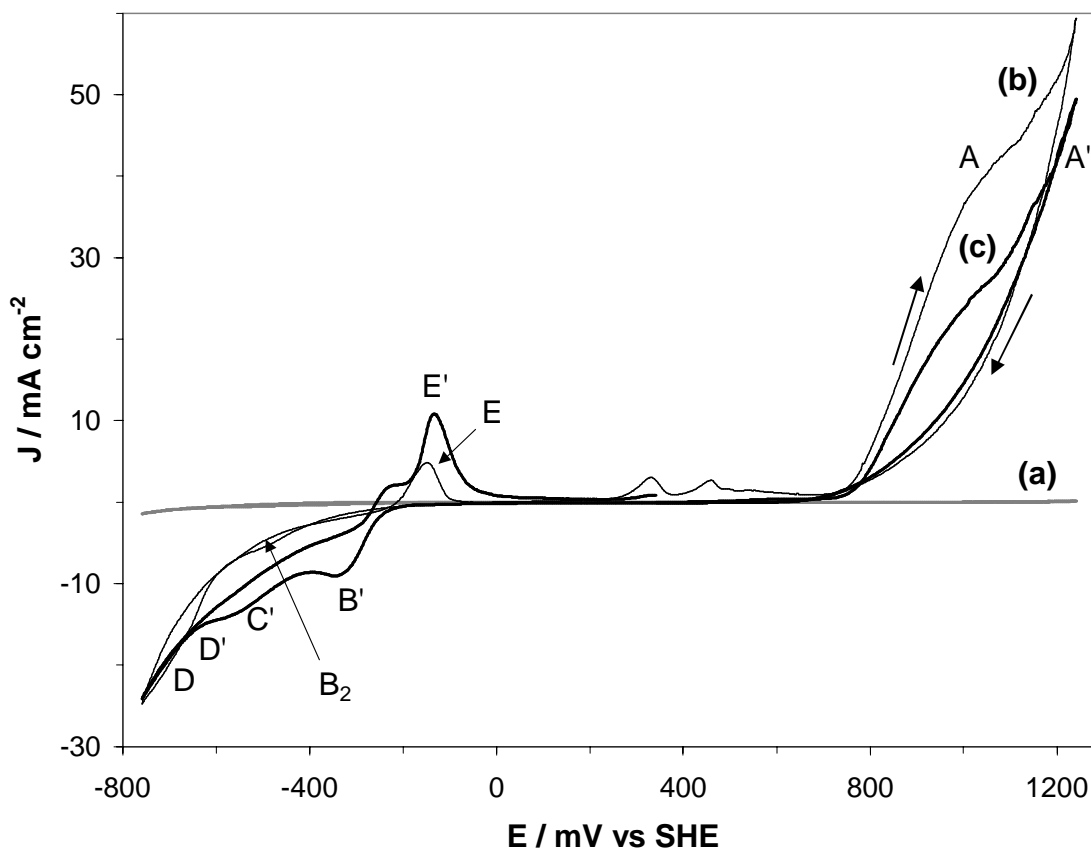


Figura 3.1. Voltamperogramas típicos trazados sobre CPE-galena 80:20%. El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (b) negativa, (c) positiva, estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral el cual fue iniciado en dirección negativa, (a). 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$).

El voltamperograma obtenido sobre CPE-sin mineral, Figura 3.1 (a), el cual fue iniciado en la dirección negativa no mostró procesos de reducción y oxidación importantes como los mostrados en la Figura 3.1 (b)-(c). Esta evidencia experimental demuestra que los procesos que toman lugar en los voltamperogramas de la Figura 3.1 (b)-(c), corresponden a la respuesta electroquímica del concentrado de galena.

En el voltamperograma iniciado en la dirección negativa **Figura 3.1 (b)** se detectó un pequeño pico de reducción (B_2), y hacia valores de potenciales más negativos, se detectó un proceso (D) con una corriente asociada mayor. Por otra parte, al invertir el barrido de potencial, aparece un proceso de oxidación, pico (E), posiblemente relacionado con los

procesos catódicos (B_2) y (D). Siguiendo el barrido hacia el límite anódico, se observa un proceso de oxidación denominado proceso (A).

Para el barrido iniciado en la dirección positiva, **Figura 3.1 (c)**, se detectó el proceso (A'), y al invertir el barrido de potencial hacia la zona negativa, apareció el pico (B'). A diferencia del barrido en dirección negativa, aparece un nuevo proceso de reducción, (C') en un potencial cercano a -560 mV vs SHE. A potenciales más catódicos se presenta el denominado proceso (D') y para finalizar el barrido, apareció el pico de oxidación (E') antecedido por un prepico.

De acuerdo a la comparación de los voltamperogramas mostrados en la **Figura 3.1 (b)-(c)**, se observó que los procesos (B') y (C'), están relacionados con los procesos oxidativos en (A'), mientras que (D) y (D') corresponden a la reducción de galena.

Calculando el área bajo la curva para el proceso asociado con la oxidación de galena, picos (A) y (A') (para los voltamperogramas mostrados en la **Figura 3.1 (b)-(c)**) se determinó una carga de 7.95 mC para el proceso en (A), y 6.39 mC para el proceso (A'). Esta diferencia en carga se atribuye a una activación superficial del electrodo inducida durante el barrido catódico, haciendo más evidente la oxidación de galena.

Respecto a las cargas catódicas asociadas a los procesos de reducción mostrados en la **Figura 3.1 (b)-(c)**, resultaron aproximadamente diez veces mayores que las cargas obtenidas en los procesos de oxidación (E) y (E'). Este hecho sugiere que además de los procesos de reducción asociados a la galena, puedan existir otros procesos adicionales. Esto último se discute más adelante.

A continuación, se procede a identificar cada uno de los procesos involucradas a las diferentes reacciones anódicas y catódicas mostradas en los voltamperogramas de la **Figura 3.1 (b)-(c)**.

3.1.2.1 Procesos de reducción de galena

Para identificar los procesos de reducción de galena, se realizó un estudio voltamperométrico en la dirección negativa cambiando el potencial de inversión negativo, E_{λ^-} , sin y con agitación de electrolito (**Figuras 3.2 y 3.3**). El intervalo de estudio estuvo comprendido entre $-560 \leq E_{\lambda^-} \leq -360$ V, con incrementos de 100 mV. El potencial de circuito abierto fue de 341 mV y los voltamperogramas también fueron obtenidos a 100 mV s^{-1} .

De acuerdo a la **Figura 3.2 (a)**, cuando $E_{\lambda^-} = -360$ mV, apareció una corriente de reducción, la cual no tiene asociado ningún proceso de oxidación. Cuando $E_{\lambda^-} = -460$ mV, **Figura 3.2 (b)**, una preonda (B_2) que antecede a los procesos asociados a (D) es perceptible. Además, (B_2), está asociada con un pequeño pico ancho de oxidación (E). A un $E_{\lambda^-} = -560$ mV, **Figura 3.2 (c)**, se detectó un incremento considerable en corriente, asociado al proceso (D), y cuando se invirtió el barrido de potencial, se detectó un pico ancho (E) mejor definido.

Por otro lado, en la **Figura 3.3 (b)** (cuando el electrolito fue agitado), se puede notar que a $E_{\lambda^-} = -460$ mV, la preonda (B_2) desaparece y al invertir el barrido no se detectó el pico (E). Lo anterior indica que las especies reducidas en (B_2) son solubles y disminuyen su concentración en la interfase por efecto de la agitación, impidiendo así que sean detectadas en (B_2). Por otro lado, cuando $E_{\lambda^-} = -560$ mV, **Figura 3.3 (c)**, nuevamente se manifiesta el proceso (D) y su correspondiente pico de oxidación (E). Se puede observar que la forma del pico (E) se hace angosta con la agitación, (anchura de medio pico sin agitación $\Delta E_{1/2p} = 90$ y con agitación $\Delta E_{1/2p} = 60$ mV).

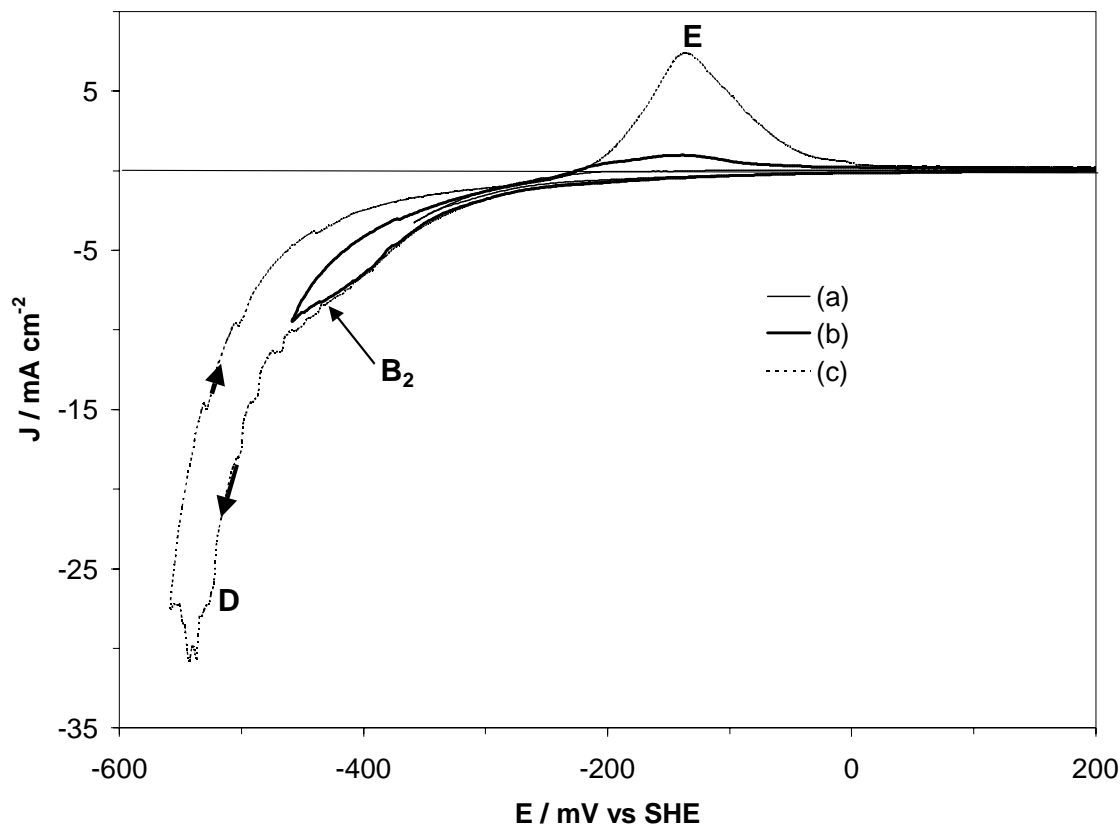


Figura 3.2. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa cambiando los potenciales catódicos de inversión (E_{λ^-}): (a) -360 , (b) -460 , (c) -560 mV vs SHE . Sin agitación de electrolito.

Respecto al voltamperograma obtenido a un $E_{\lambda^-} = -560 \text{ mV}$, el proceso de reducción (D) sin y con agitación de electrolito, **Figuras 3.2 (c) y 3.3 (c)**, podría corresponder a la reducción directa de galena:



El potencial de equilibrio, E^* , relacionado con la ecuación (3.1) y todos los mostrados en este trabajo, fueron calculados tomando en cuenta el correspondiente potencial normal, E^0 , para la reacción [Bard y Parson, 1985] y considerando una concentración 10^{-6} M para las especies formadas en la interfase. Esta consideración es frecuentemente usada cuando se

trata de la corrosión de metales o la lixiviación de concentrados minerales [Pourbaix, 1977]. En este trabajo el valor de E^* , es muy similar al reportado por Sivienas y Foulkes en 1984, cuyo valor es de -354 mV vs SHE.

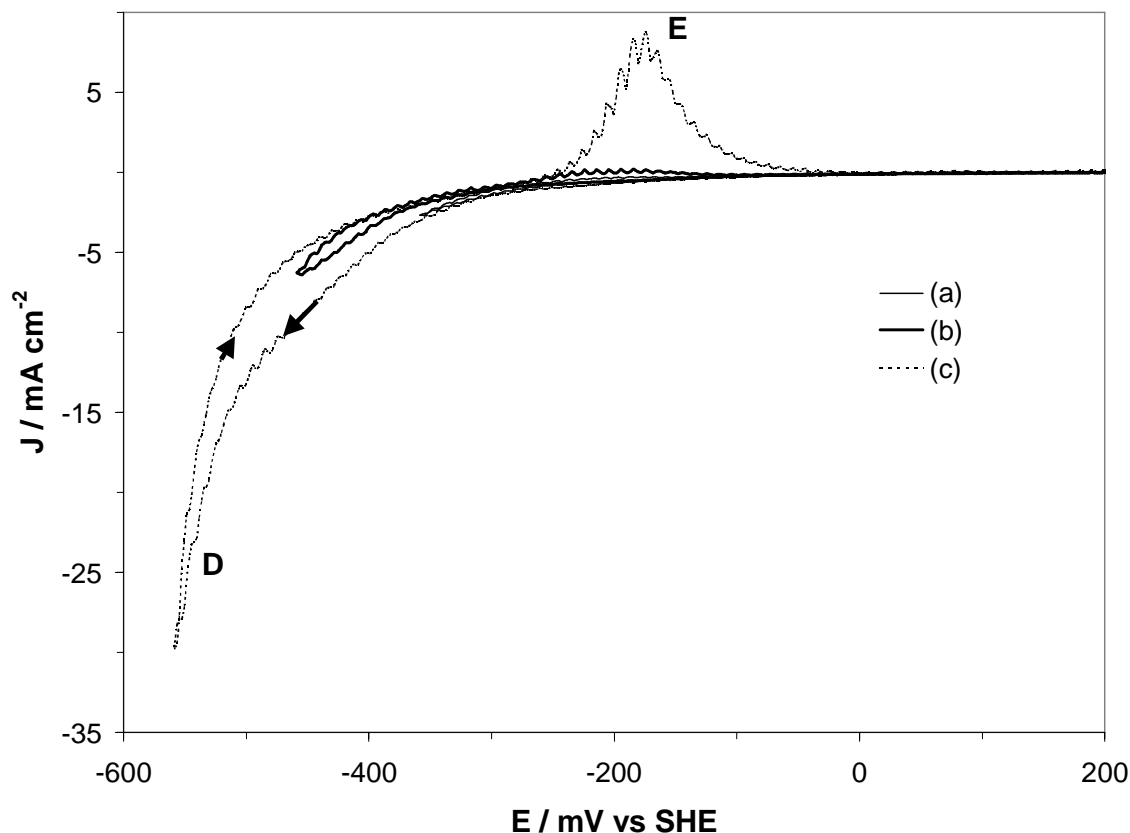


Figura 3.3. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa cambiando los potenciales catódicos de inversión ($E_{\lambda-}$): (a) -360 , (b) -460 , (c) -560 mV vs SHE. Con agitación de electrolito.

De esta manera, el proceso de oxidación asociado al pico (E), podría corresponder a la oxidación del $\text{Pb}(0)$ a $\text{Pb}(\text{II})$. Analizando la corriente asociada al proceso de oxidación en (E), **Figura 3.2 (c)**, cuando $E_{\lambda-} = -560$ mV, se puede notar que sin agitación el pico es ancho. Lo anterior sugiere que la presencia de ácido sulfúrico en la interfase, reacciona con los cationes de plomo, producido en la reacción de oxidación de plomo metálico para formar sulfuro de plomo de acuerdo con la ecuación inversa de (3.1). Este sulfuro de

plomo parcialmente inhibe el proceso de oxidación (E) provocando un pico ancho [Cisneros-González et al., 2000, Ahlberg y Asbjörnsson, 1993]. Sin embargo, con la agitación del electrolito, **Figura 3.3 (c)**, el ácido sulfídrico es incorporado al seno de la solución y la oxidación de plomo metálico a plomo (II), da un pico (E) angosto, descrito por la inversa de la ecuación (3.2).



$$E^* = -302 \text{ mV vs SHE}$$

Por otro lado, debido a que el pico (B₂) desapareció con la agitación (ver **Figura 3.3 (b)**), se propone que el proceso de reducción asociado al pico (B₂) mostrado en la **Figura 3.2 (b)**, corresponde a la reducción del catión plomo, ecuación (3.2), proveniente de un proceso de disolución de galena no oxidativo, de acuerdo a la ecuación (3.3).



Esta reacción es termodinámicamente posible a condiciones de pH muy ácidas [Scott y Nicol, 1976, Paul y Nicol, 1978]. Es importante recordar que los experimentos se realizaron en ausencia de oxígeno, por lo que la oxidación química del ácido sulfídrico reportada para los procesos oxidativos [Dutrizac, 1992] no se efectúan en esta experimentación

Finalmente, para los voltamperogramas mostrados en las **Figuras 3.2 (c)** y **3.3 (c)**, a $E_{\lambda} = -560 \text{ mV}$, se evaluó la relación entre la carga del proceso (E) y la carga catódica, Q_c , asociada a todos los procesos de reducción. El valor de esta relación, QE/Q_c , fue de 0.162 sin agitación y 0.136 con agitación, lo que sugiere que además de los procesos de reducción descritos por las ecuaciones (3.1) y (3.2), se están reduciendo los protones del medio. Esto último podría estar tomando lugar sobre el mineral, dado que el voltamperograma obtenido sobre CPE-sin mineral, **Figura 3.1 (a)**, no mostró una reducción cuantitativa del medio.

Los resultados anteriores permitieron mostrar los procesos de reducción de galena. A continuación se analizan las reacciones anódicas que ocurren durante la electrodisolución del concentrado de galena.

3.1.2.2. Procesos de oxidación de galena

El estudio voltamperométrico, cambiando los potenciales anódicos de inversión, $E_{\lambda+}$, se realizó con el fin de acotar la zona de potencial donde la galena se oxida a los diferentes estados de oxidación de azufre. Los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, estuvieron comprendidos en $740 \leq E_{\lambda+} \leq 940$ mV con incrementos de 20 mV. El límite catódico, $E_{\lambda-}$, se mantuvo constante en -408 mV, ya que a este potencial no ocurren las reacciones catódicas asociadas a los picos (C') y (D') (en **Figura 3.1 (c)**). En las **Figuras 3.4 y 3.5**, se muestran algunos de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{\lambda+}$, sin y con agitación de electrolito respectivamente.

En la **Figura 3.4 (b)-(d)**, se presentan tres voltamperogramas a $E_{\lambda+}$ de 780, 820, y 860 mV. Estos voltamperogramas fueron comparados con un voltamperograma cuyo barrido inició en la dirección negativa desde el potencial de circuito abierto, **Figura 3.4 (a)**. Las corrientes anódicas asociadas a los procesos en (A') crecen como función de $E_{\lambda+}$, al igual que las corrientes en (B') y en (E').

Por otro lado, las corrientes catódicas en (B') presentaron características de activación, es decir que la corriente del barrido inverso fue mayor que la del barrido directo. A medida que $E_{\lambda+}$ fue mayor, el pico (B') fue mejor definido y éste a su vez se desplazó a potenciales menos negativos. Adicionalmente, las corrientes asociadas a (B'), fueron mayores que la obtenida en el voltamperograma de un CPE-galena iniciado negativamente, **Figura 3.4 (a)**.

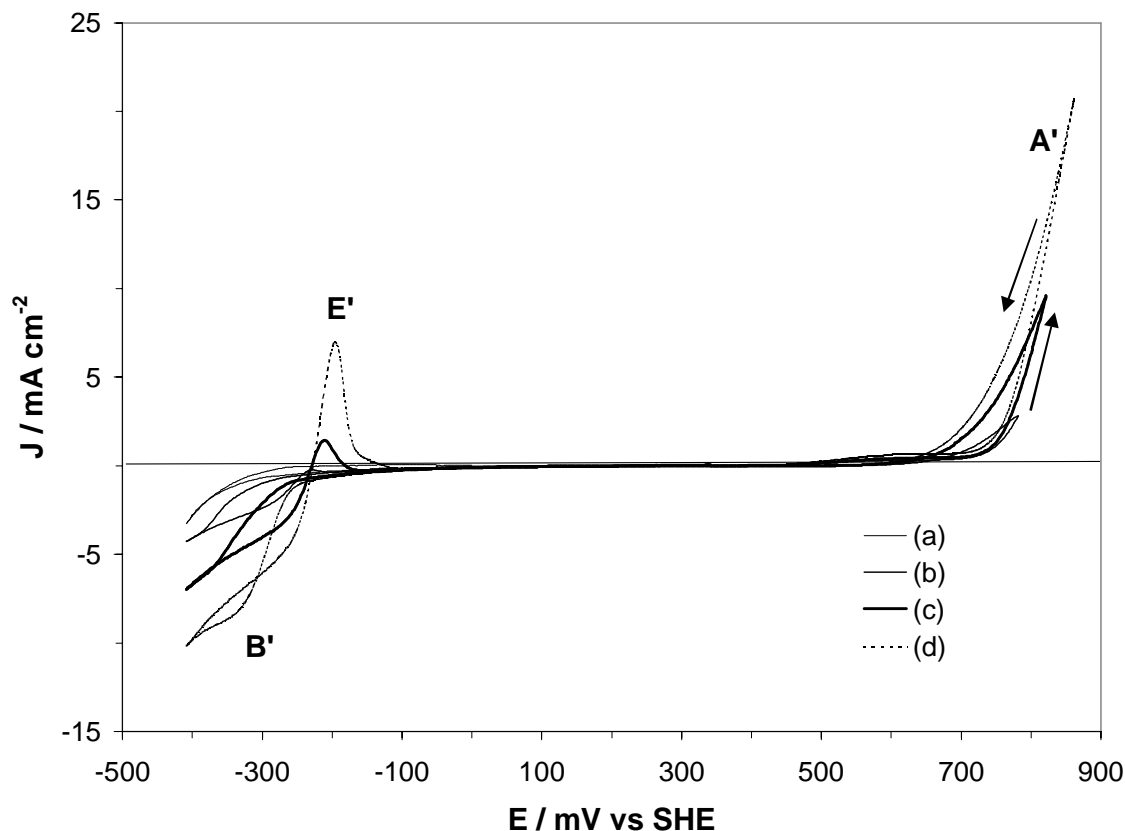


Figura 3.4. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (b) 780, (c) 820, (d) 860 mV vs SHE. Estos fueron comparados con uno cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa, (a). Sin agitación de electrolito.

En la **Figura 3.5 (b)-(d)**, los voltamperogramas, a los tres diferentes $E_{\lambda+}$, mostraron que las corrientes asociadas a los procesos (A'), con agitación de electrolito, crecieron como función de $E_{\lambda+}$. Estas corrientes fueron menores que las obtenidas sin agitación y los procesos (B') y (E') desaparecieron.

Tomando en consideración el análisis anterior, se puede establecer que las especies que se reducen en (B'), sin agitación de electrolito (ver **Figura 3.4 (b)-(d)**), son las producidas en los procesos oxidativos en (A'). Además, estas especies, que se reducen en (B'), son solubles y se encuentran en la interfase con baja concentración, ya que fueron removidas por efecto de la agitación, **Figura 3.5 (b)-(d)**.

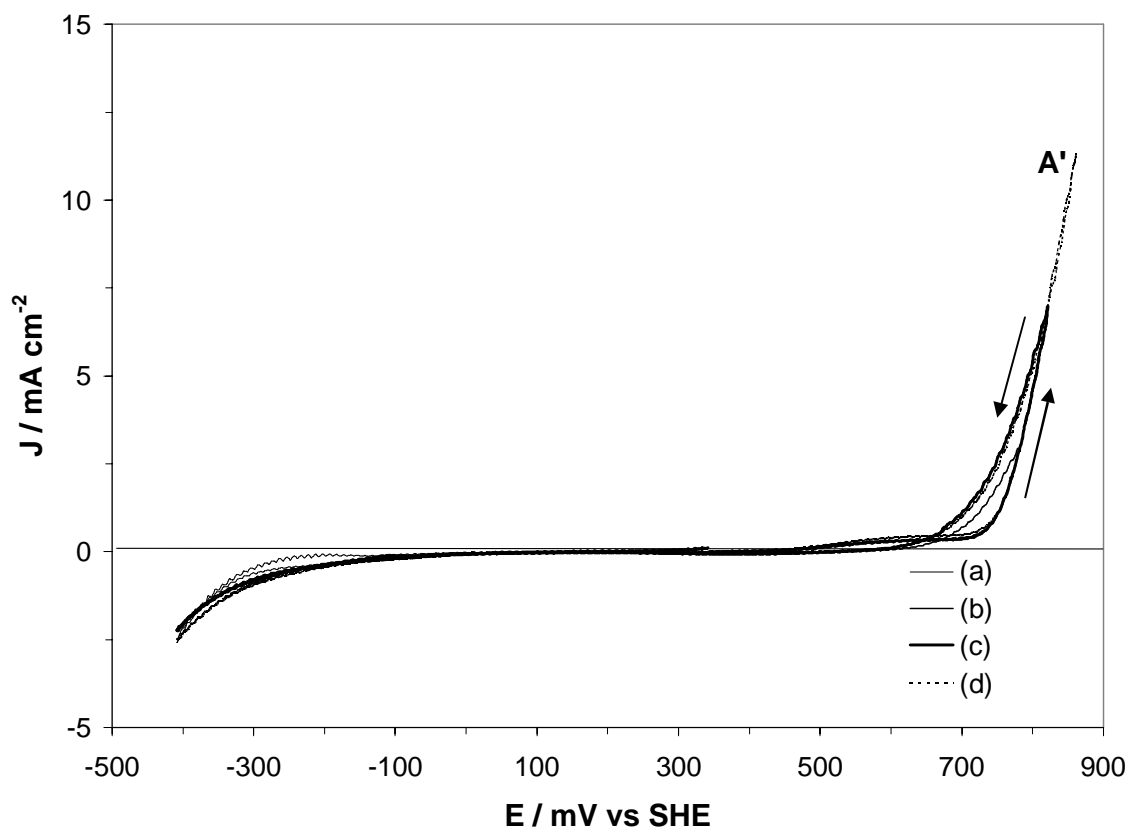


Figura 3.5. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (b) 780, (c) 820, (d) 860 mV vs SHE. Estos fueron comparados con uno cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa, (a). Con agitación de electrolito.

La cantidad de carga asociada a los procesos de reducción en (B'), es notablemente mayor a la carga asociada al pico de oxidación (E'), **Figura 3.4 (b)-(d)**. Esto indica que los procesos de reducción y oxidación de galena son complejos.

Es importante recordar que a diferencia de la estrategia en los voltamperogramas de las Figuras 3.2 y 3.3, en los mostrados en las Figuras 3.4 y 3.5 se mantuvo el potencial de inversión negativo constante a $E_{\lambda-} = -408 \text{ mV vs SHE}$, dado que a este potencial se evitan los procesos asociados con la reducción de galena.

La estimación de la carga anódica correspondió al barrido directo, desde el potencial de circuito abierto, OCP, hasta el $E_{\lambda+}$ además de la carga del barrido inverso, desde $E_{\lambda+}$ hasta el OCP. De igual manera, se evaluó la carga catódica, $Q_{B'}$, desde el OCP, hasta $E_{\lambda-}$, sumando la del barrido inverso hasta antes de alcanzar corrientes positivas respecto a la línea base.

La integración de la corriente catódica a los diferentes $E_{\lambda+}$, cuando el electrolito fue agitado, **Figura 3.5 (b)-(d)**, dio una carga catódica de 0.130 mC. Esta fue muy parecida a la evaluada cuando el voltamperograma fue trazado en la dirección negativa, 0.128 mC, **Figura 3.5 (a)**. Esta pequeña diferencia sugiere que la carga catódica en (B') con agitación de electrolito, corresponde a la reducción de una pequeña cantidad de azufre, producido en A', además de un fenómeno capacitivo.

Considerando que el sulfuro de la galena se puede oxidar a diferentes especies de azufre, se procedió a identificar el intervalo de potencial donde estas especies predominan. Para lo cual, se evaluaron las cargas asociadas a los procesos en (A') y (B') de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{\lambda+}$ comprendidos en $740 \leq E_{\lambda+} \leq 940$ mV con y sin agitación, **Figuras 3.4 y 3.5**.

En la **Figura 3.6 (a)-(d)**, se muestran las cargas asociadas a $Q_{A'}$ y $Q_{B'}$ como función de $E_{\lambda+}$ sin y con agitación de electrolito.

A través de las tendencias de las cargas mostradas en la **Figura 3.6 (a) y (c)**, se puede distinguir que la carga anódica, $Q_{A'}$, se ve desfavorecida con la agitación a $E_{\lambda+} > 780$ mV. Por otro lado, al comparar la carga catódica, $Q_{B'}$, con $Q_{A'}$ sin agitación, **Figura 3.6 (b) y (a)**, se observa que guardan una relación aproximada 2:1 a un $E_{\lambda+} \leq 800$ mV; sin embargo, a partir de este potencial la relación disminuye hasta volverse 1:1 en $E_{\lambda+} = 840$ mV. Pasando este potencial, se invierte la proporción, por lo tanto, cuantitativamente se pueden describir dos zonas para la oxidación de galena: La primera a $E_{\lambda+} \leq 840$ mV y la segunda a $E_{\lambda+} \geq 860$ mV. Estas dos regiones de potencial podrían indicar que al menos se tienen dos estados de oxidación para el azufre.

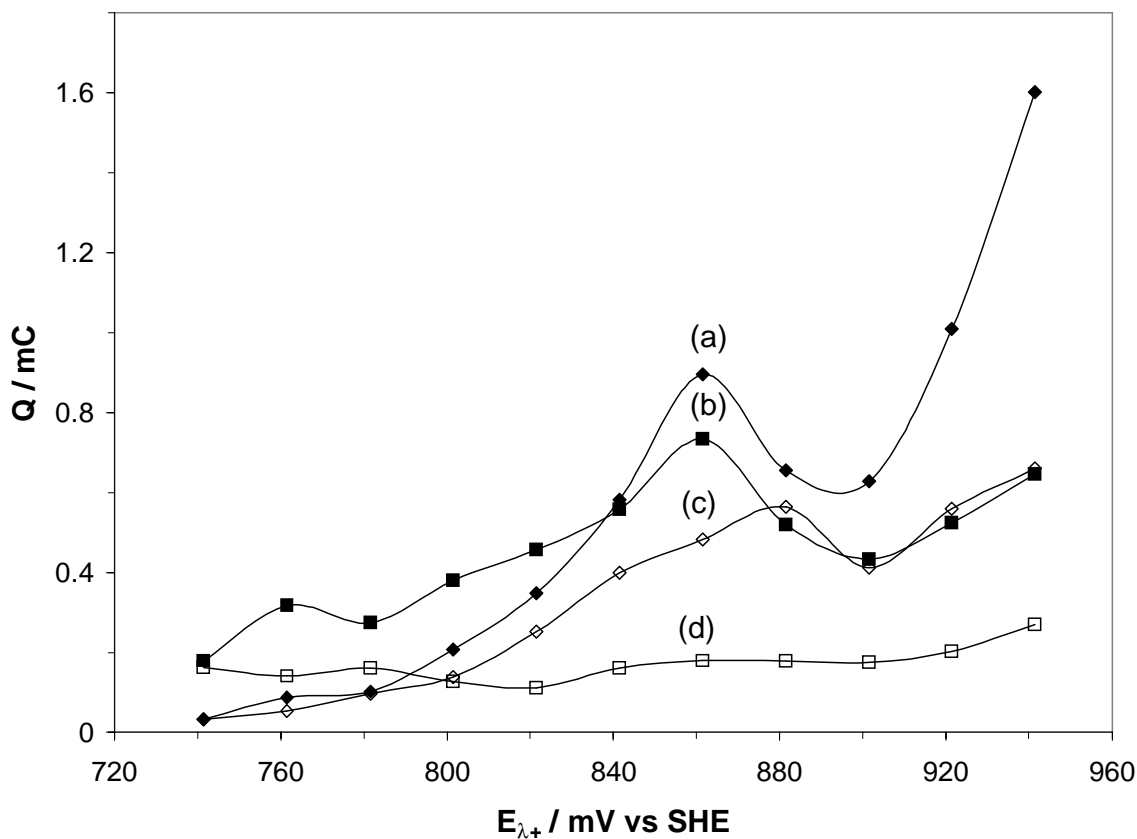


Figura 3.6. Variación de la carga voltamperométrica, Q , con el potencial de inversión anódico, $E_{\lambda+}$. La carga fue evaluada a partir de los voltamperogramas obtenidos sobre el CPE-galena (similar a los mostrados en las **Figs. 3.4 y 3.5**). La carga correspondiente a los voltamperogramas obtenidos sin agitación son: (a) carga anódica, (b) carga catódica. Las cargas obtenidas con agitación son: (c) carga anódica y (d) carga catódica.

Concerniente a la carga catódica, Q_B , sin agitación, **Figura 3.6 (b)**, creció como función de $E_{\lambda+}$ entre $740 \leq E_{\lambda+} \leq 860$ mV y hubo una disminución a partir de $E_{\lambda+} > 860$ mV. Mientras que la Q_B con agitación, **Figura 3.6 (d)**, se mantuvo constante como función de $E_{\lambda+}$ y tuvo valores más pequeños.

3.1.2.3 Oxidación de galena a bajos potenciales

Como se mencionó anteriormente, al comparar la carga catódica, Q_B , y anódica Q_A , sin agitación, **Figura 3.6 (b) y (a)**, se observa que a un $E_{\lambda+}$ de 840 mV la relación de cargas fue

de 1:1 mientras que a un $E_{\lambda+} < 820$ mV, la relación fue de 2:1. Esto implica que la reacción que se puede estar llevando a cabo en A', a $740 \leq E_{\lambda+} \leq 840$ mV es:



Cabe mencionar que la oxidación de sulfuros minerales requiere de muy altos sobrepotenciales relativos al de equilibrio [Gardener y Woods, 1979, Sivienas y Foulkes, 1984, Cisneros-González et al., 2000].

La reacción de reducción correspondiente al proceso en (B'), **Figura 3.6 (b)**, a $E_{\lambda+} \leq 840$ mV, es la reducción del ion plomo a plomo metálico de acuerdo a la ecuación (3.2). Es importante recordar que la $Q_{B'}$ para $E_{\lambda+} \leq 820$ mV, corresponde casi al doble que $Q_{A'}$. Por lo tanto, se puede establecer que el proceso de reducción en (B'), a $E_{\lambda+} \leq 840$ mV, también involucra a la reducción de azufre. Esta reducción de azufre elemental se detectó en las curvas mostradas en la **Figura 3.4 (b)-(c)**, para los procesos de reducción asociados en (B'), donde a $E_{\lambda+}$ de 780 y 820 mV se manifestó como un proceso de activación. La reducción de azufre puede ser descrita de la siguiente manera:

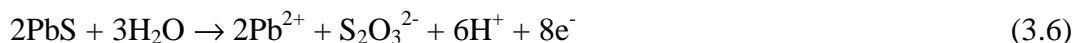


De esta manera se explica la relación 2:1 para $Q_{B'}:Q_{A'}$ sin agitación a $E_{\lambda+} \leq 820$ mV, dado que la carga asociada a la oxidación de galena, $Q_{A'}$ involucra 2e^- (ecuación 3.4), mientras que $Q_{B'}$, que corresponde a las reacciones descritas por las ecuaciones (3.2) y (3.5), que involucran entre ambas 4e^- .

Dado que $Q_{A'}$ fue siempre mayor sin agitación entre $740 \leq E_{\lambda+} \leq 840$ mV, **Figura 3.6 (a) y (c)**, esto sugiere que la presencia del ion plomo en la interfase, producido en (A'), favorece la electrodisolución de galena.

3.1.2.4 Oxidación de galena a altos potenciales

Dado que $Q_{A'}$ fue mayor respecto a $Q_{B'}$ para $E_{\lambda+} \geq 860$ mV sin agitación, **Figura 3.6 (a)-(b)**, se puede establecer que al menos existe una reacción adicional a la ecuación (3.4), por lo que la galena se oxida a especies de azufre con estado de oxidación mayor. Cisneros-González et al., 2000, Gardener y Woods, 1979, y Paul et al., 1978, han reportado la formación de tiosulfatos en medio de percloratos durante la oxidación de galena a potenciales mayores que 840 mV vs SHE. La reacción que ocurre a estos potenciales se describe de la siguiente manera:



$$E^* = 308.5 \text{ mV vs SHE}$$

Dado que los tiosulfatos comienzan a formarse a partir de 840 mV, este alto sobrepotencial permite que el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ formado en la interfase, sea oxidado a SO_4^{2-} , dado a que el E^* de la reacción (3.7), es menos positivo al requerido en la reacción (3.6).

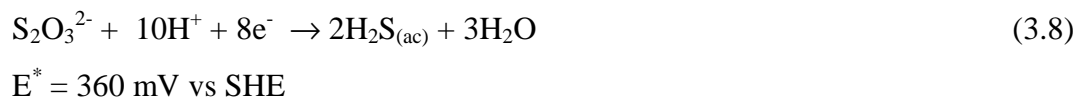


$$E^* = 237.5 \text{ mV vs SHE}$$

En la **Figura 3.6 (a)** y **(c)**, se mostró que $Q_{A'}$ fue siempre mayor sin agitación a $E_{\lambda+} > 840$ mV. Esto permite establecer que el ion tiosulfato es removido de la interfase por efecto de la agitación. Por lo tanto, la formación de sulfato de acuerdo a la ecuación (3.7), no es favorecida cuando la solución fue agitada.

Finalmente, la presencia del ion plomo en los procesos de oxidación a $E_{\lambda+} > 840$ mV, podría llevar a la precipitación de tiosulfato ($K_{ps} = 1.5 \cdot 10^{-4}$) y sulfato de plomo ($K_{ps} = 1.06 \cdot 10^{-8}$) sobre el electrodo. La presencia de estas especies insolubles pasivaría la disolución anódica de galena [Paul et al., 1978]; sin embargo, en los voltamperogramas mostrados en las **Figuras 3.1 (c)** y **3.4 (d)**, esto no se detectó. Lo anterior, sugiere que los tiosulfatos

formados en (A'), sobre CPE-galena, son solubles. Esto está de acuerdo con la presencia del proceso de reducción (C') de la **Figura 3.1 (c)**, que corresponde a la reducción de tiosulfato [Cisneros-González et al., 2000]:



Es importante mencionar que la reducción del tiosulfato requiere de altos sobrepotenciales respecto al potencial de Equilibrio, E^* [Cisneros-González et al., 2000]. Estos altos sobrepotenciales de reducción provocan que el azufre formado como intermediario de la reacción descrita por la ecuación 3.8 inmediatamente se reduzca a ácido sulfídrico. Por otro lado, La solubilidad de los iones plomo y tiosulfato, puede estar asociada a la baja concentración de estas especies en la interfase.

A través de los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, se estableció que la galena se oxida a azufre elemental a $740 \leq E \leq 840 \text{ mV vs SHE}$ y a tiosulfatos y sulfatos a $860 \leq E \leq 1240 \text{ mV vs SHE}$. En la Tabla 3.II se resumen las reacciones anódicas y catódicas del concentrado de galena obtenidas a través del estudio voltamperométrico sobre el CPE-galena en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M HClO_4 . En mi Tesis de Maestría [Nava, 2001], así como en el artículo, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1513-1525, se discute con mayor detalle este mecanismo.

Es importante mencionar que en el estudio voltamperométrico, no se pudieron distinguir procesos de pasivación. Esto se debe a que durante el barrido de potencial 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. En la siguiente sección se llevó a cabo un estudio, donde se impone un pulso de potencial anódico al CPE-galena durante un tiempo determinado y se caracteriza la superficie oxidada, con el propósito de determinar el efecto que las especies insolubles de azufre tienen sobre la disolución electroquímica de la galena.

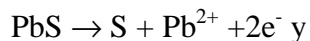
Tabla 3.II. Reacciones electroquímicas del concentrado de galena obtenidas a través del estudio voltamperométrico, sobre el CPE-galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. Los potenciales mostrados en la tabla corresponden a los obtenidos al equilibrio, E*.

Procesos	Intervalo de potencial / (mV vs. SHE)	Reacción Electroquímica
Anódicos: A	740 ≤ E ≤ 840	$\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$ (3.4) E* = 164 mV vs SHE
	840 < E ≤ 1240	$2\text{PbS} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ (3.6) E* = 308 mV vs SHE
		$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ (3.7) E* = 237 mV vs SHE
E	-250 ≤ E ≤ 0	Descrita por la inversa de la ecuación 3.2
Catódicos:	B'	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ (3.2) E* = -302.5 mV vs SHE
		$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$ (3.5) E* = 144.5 mV vs SHE
	B ₂	-500 ≤ E ≤ -400 Descrita por la ecuación 3.2
	C'	-650 ≤ E ≤ -450 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})} + 3\text{H}_2\text{O}$ (3.8) E* = 360 mV vs SHE
	D	-758 ≤ E ≤ -560 $\text{PbS} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$ (3.1) E* = -353.5 mV vs SHE

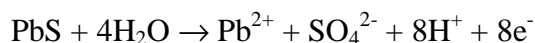
3.1.3 Estudio de la pasivación de galena durante su disolución anódica en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

En la presente sección, se presenta un estudio de la disolución anódica del CPE-galena a través de la imposición de un pulso de potencial anódico durante 180 s. Se seleccionaron dos potenciales para tal estudio:

$$E_{ap1} = 800 \text{ mV}$$



$$E_{ap1} = 900 \text{ mV}$$



Las superficies oxidadas fueron caracterizadas por voltamperometría cíclica en electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄, con el propósito de analizar la naturaleza electroquímica de las diferentes especies de azufre producidas anódicamente, y su influencia durante la oxidación de galena.

La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un potencial de electrólisis E_{ap1} (durante 180 s) sobre el CPE-galena.
- II) Este electrodo es enjuagado con agua desionizada y sumergido en un electrolito recién preparado (1.0 M HClO₄ y 1.0 M HClO₄ fresco), donde reposa 30 s.
- III) Se traza el voltamperograma.

En la **Figura 3.7 (b) y (c)**, se muestran dos cronoamperogramas llevados a cabo a potenciales de $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, sin y con agitación de electrolito respectivamente. Estos son comparados con uno trazado sobre CPE-sin mineral con el propósito de restar la corriente capacitiva, **Figura 3.7 (a)**. Estas curvas corriente-tiempo alcanzan su máximo a tiempos muy próximos al inicial y posteriormente presentan un decaimiento característico de la oxidación de especies sólidas en la interfase [Lazaro et al., 1997]. Cuando el electrolito fue agitado, la corriente obtenida fue menor, **Figura 3.7 (c)**. Esto está de acuerdo con lo presentado en la **Figura 3.6**, donde la carga anódica, Q_A , a $E_{\lambda+} < 840 \text{ mV}$, fue mayor sin agitación. Lo anterior podría implicar que la presencia de iones plomo en la interfase permiten que el azufre producido a este potencial tenga más porosidad (favoreciendo la

disolución de galena). El hecho de que el ión plomo en la interfase favorezca la electrodisolución de galena, podría deberse a que existe una película de azufre, la cual puede ser cristalina y con suficiente porosidad [Gardener y Woods, 1979, Dandapani y Ghali, 1982]. La remoción de los iones plomo de la interfase parece que permiten la formación de una película de azufre más compacta provocando una disminución en la velocidad de oxidación de la galena.

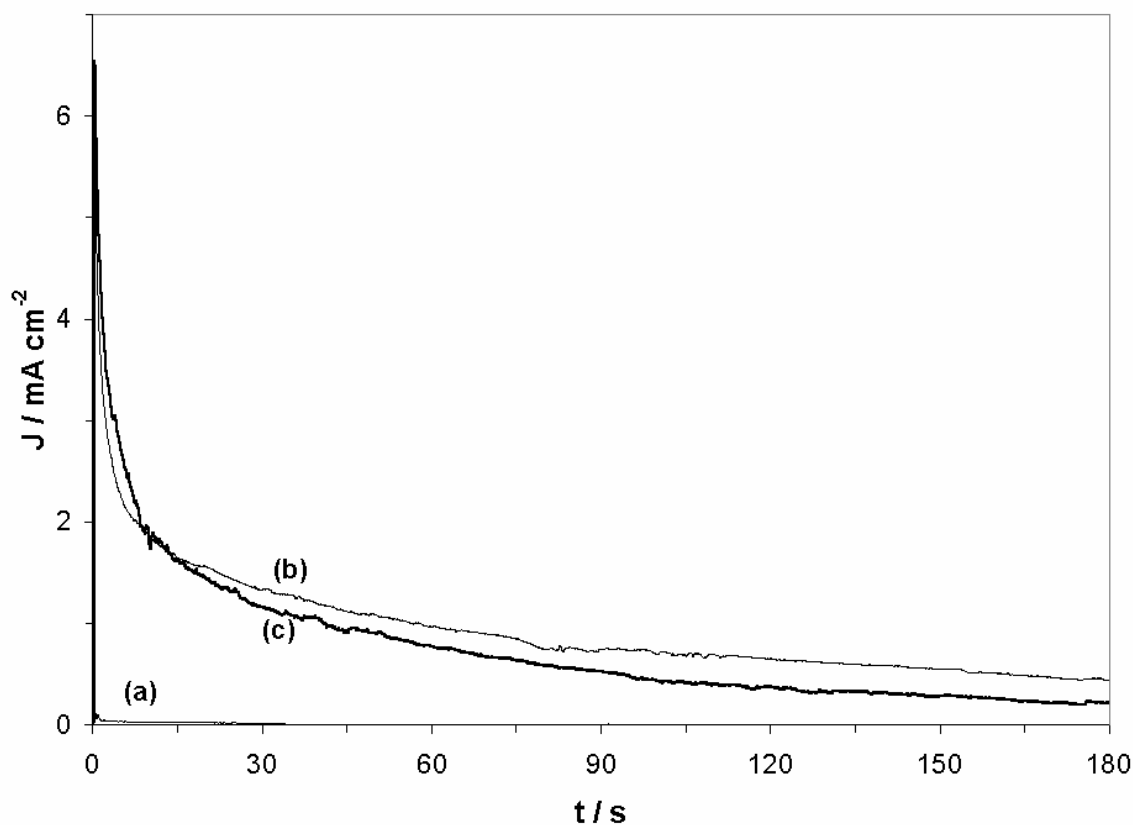


Figura 3.7. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . El potencial aplicado, E_{ap1} , fue 800 mV vs SHE: (b) sin agitación, (c) con agitación de electrolito. Estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a $E_{\text{ap1}} = 800$ mV vs SHE, sin agitación de electrolito, (a).

Cuando se impuso un $E_{\text{ap1}} = 900$ mV, **Figura 3.8 a-b**, también la corriente fue mayor sin agitación. Lo que también está de acuerdo a lo mostrado a través de la **Figura 3.6**, donde $Q_{A'}$ a un $E_{\lambda+}$ de 900 mV, fue mayor sin agitación. Esto indica que el ion tiosulfato formado a este potencial, a través de la ecuación (3.6), es removido de la interfase con la agitación,

limitando la formación del sulfato, ecuación (3.7). Sin embargo, de estas curvas $i-t$, no se puede discutir mucho acerca de la formación de especies.

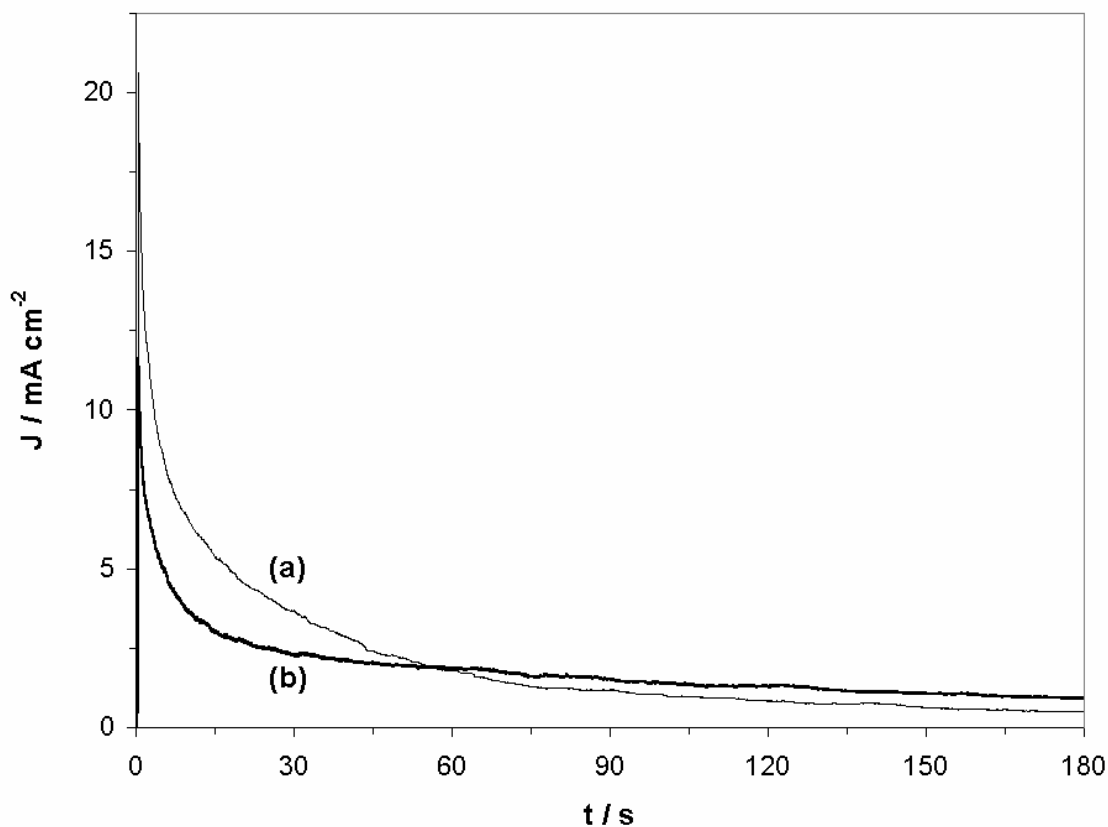


Figura 3.8. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El potencial aplicado, E_{ap1} , fue 900 mV vs SHE: (a) sin agitación, (b) con agitación de electrolito.

En la **Figura 3.9 (b)-(c)**, se muestran dos voltamperogramas iniciados en la dirección positiva que caracterizan los estados finales del CPE-galena, previamente oxidados a E_{ap1} de 800 y 900 mV, respectivamente. Estos voltamperogramas fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca (sin oxidación previa), **Figura 3.9 (a)**. En los voltamperogramas trazados cuando el CPE-galena fue oxidado a un E_{ap1} de 800 y 900 mV, **Figura 3.9 (b)-(c)**, se detectaron corrientes de oxidación menores que las obtenidas sobre galena fresca.

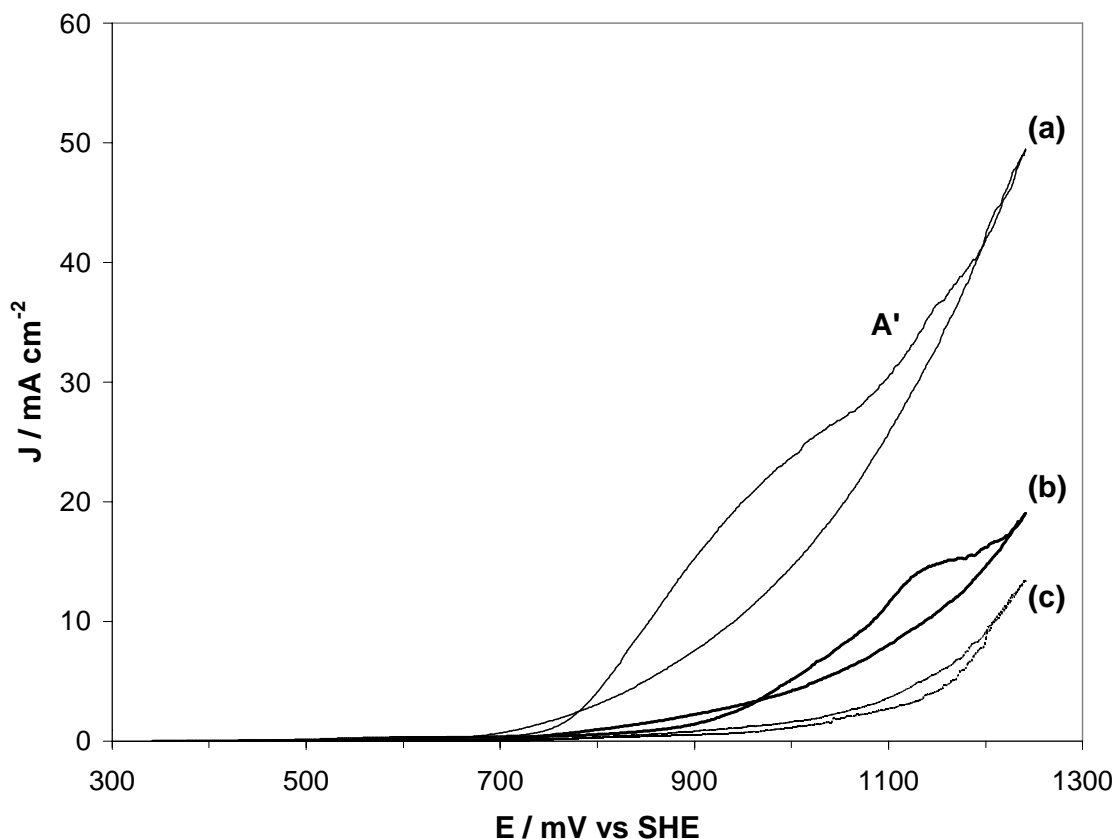


Figura 3.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{\text{ap1}} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) $E_{\text{ap1}} = 900 \text{ mV}$, 180 s, y estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

En la **Figura 3.10 (b)-(c)**, se muestran tres voltamperogramas similares a los mostrados en la Figura 3.9, sólo que ahora el barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa. El voltamperograma que caracteriza la superficie de CPE-galena previamente oxidada a $E_{\text{ap1}} = 800 \text{ mV}$, **Figura 3.10 (b)**, se detectó un nuevo proceso de reducción (B_1), el cual presentó características de activación. La corriente obtenida en el voltamperograma que caracteriza la superficie modificada a $E_{\text{ap1}} = 900 \text{ mV}$, **Figura 3.10 (c)**, presentó un cambio abrupto en la corriente catódica.

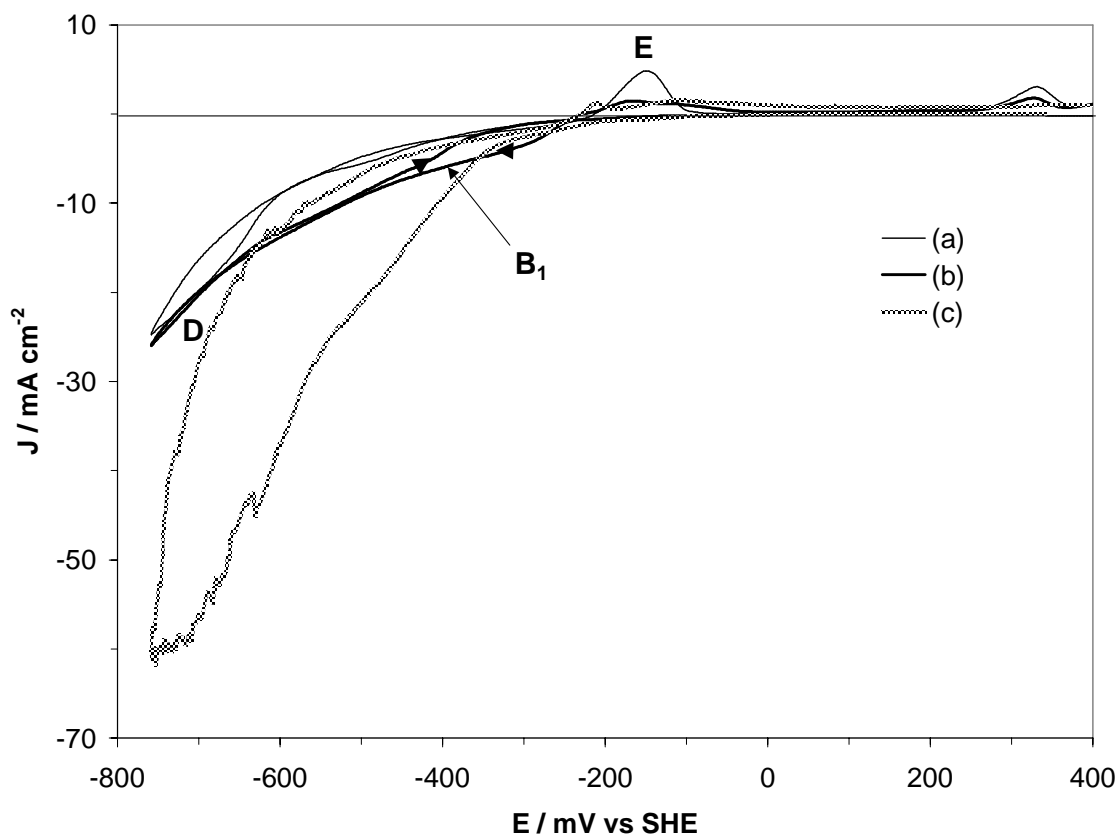


Figura 3.10. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{\text{ap1}} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) $E_{\text{ap1}} = 900 \text{ mV}$, 180 s, y estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

El proceso B_1 detectado en la **Figura 3.10 (b)**, corresponde a la reducción de azufre elemental (ecuación 3.5) [Sivienas y Faulkes, 1984]. De esta manera podría explicarse el decaimiento de la corriente anódica del voltamperograma mostrado en la **Figura 3.9 (b)**, dado que es bien sabido que el azufre elemental es resistivo e inhibe la disolución anódica de la galena.

Por otro lado, el cambio abrupto en la corriente catódica (**Figura 3.10 (c)**), podría indicar la presencia de especies de tiosulfato y sulfato de plomo precipitadas sobre la superficie del

CPE-galena. Estas sales pudieran estar inhibiendo la disolución anódica de la galena, **Figura 3.9 (c)**.

De la caracterización voltamperométrica de la superficie previamente oxidada del CPE-galena, se observó que tanto el azufre elemental como las sales insolubles de plomo producidas a potencial constante, inhiben la electrodisolución de galena.

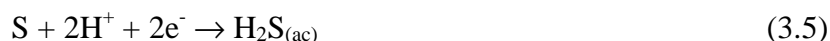
A continuación, se presenta una estrategia electroquímica que permitirá electrodisolver el concentrado de galena de manera continua, evitando así los problemas de pasivación originadas por las especies de azufre producidas durante la oxidación del galena.

3.1.4. Reactivación de galena a través de un doble pulso de potencial en 1.0 M de HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

En la presente sección, se implementó una estrategia electroquímica que consistió en aplicar un pulso directo de potencial, $E_{ap1} = 800$ mV vs SHE para oxidar a la galena



y mediante un pulso inverso $E_{ap2} = -360$ mV vs SHE



se pretende reducir al azufre elemental para de esta manera reactivar a la superficie de la galena, para su siguiente oxidación. Por otro lado, se caracterizó el estado superficial final del modificado CPE-galena por voltamperometría cíclica para identificar si la reactivación fue exitosa. Todas las experiencias fueron sobre CPE-galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un pulso de potencial $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$ ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2e^-$), durante 180 segundos.
- II) Posteriormente se invierte el potencial a $E_{ap2} = -360 \text{ V}$ ($\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$), durante 180 s.
- III) Los pasos I y II se repitieron una vez sin dejar relajar a la interfase entre cada prueba consecutiva.
- IV) Una vez realizado el paso I o bien III, el electrodo se enjuaga con agua desionizada y después el electrodo es sumergido en la celda con electrolito recién preparado, 1 M HClO_4 , donde reposa 30 s.
- V) Inmediatamente después del paso IV, se traza el voltamperograma.

En la **Figura 3.11 (b)** se muestra el cronoamperograma de pulso inverso ($E_{ap1} = 800$ y $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$) obtenido sobre CPE-galena en 1.0 M HClO_4 , sin agitación de electrolito. Este fue comparado con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a los mismos potenciales que el obtenido sobre CPE-galena con el propósito de restar la corriente capacitiva, **Figura 3.11 (a)**.

Es importante mencionar que durante el pulso directo (E_{ap1}) obtenido sobre CPE-galena **Figura 3.11 (b)**, la oxidación de galena es continua y disminuye con el tiempo. En el pulso inverso (E_{ap2}), la corriente corresponde a la reducción de los productos de oxidación, formados en el pulso directo. Los transientes obtenidos sobre CPE-sin mineral (**Figura 3.11 (a)**) muestran que la corriente capacitiva puede ser despreciada.

Es importante mencionar que la carga evaluada del pulso directo, $Q_a = 3.73 \text{ mC}$ ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2e^-$), fue menor que la del pulso inverso, $Q_c = 8.56 \text{ mC}$ ($\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$, $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$). La relación $Q_c/Q_a = 2.2$ sugiere que en el pulso inverso, además de la reducción de azufre y plomo, también podrían estarse reduciendo los protones del medio sobre la superficie modificada del mineral. Esto último será discutido más adelante.

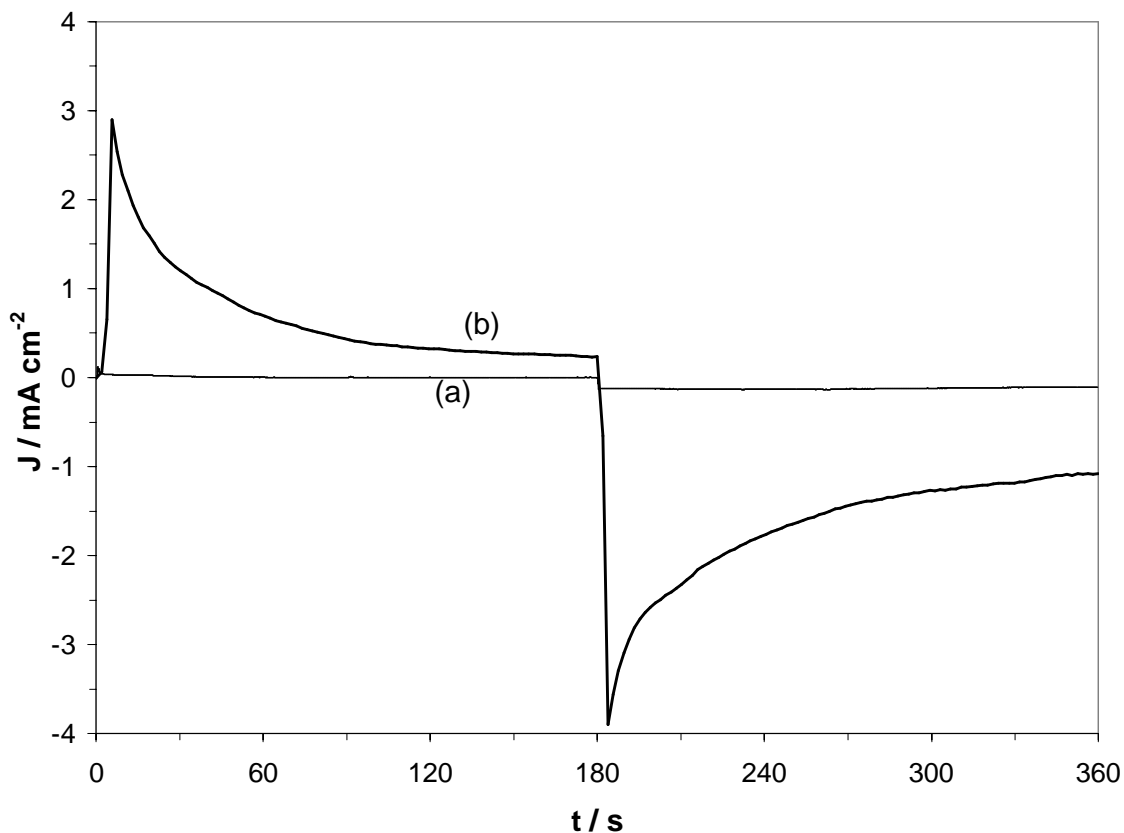


Figura 3.11. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre: (a) CPE-sin mineral y (b) CPE-galena 80:20 % peso. Ambos transientes fueron obtenidos a través de la imposición de un doble pulso de potencial que fue $E_{ap1} = 800$ y $E_{ap2} = -360$ mV vs SHE, en 1.0 M $HClO_4$ y 1.0 M $NaClO_4$. Experimentos obtenidos sin agitación de electrolito.

En las **Figuras 3.12** y **3.13** se muestran los voltamperogramas que caracterizan el estado superficial final del CPE-galena modificado. Los voltamperogramas fueron iniciados en dirección positiva y negativa respectivamente, sin agitación de electrolito.

La **Figura 3.12 (a)** muestra el trazado sobre galena fresca. La **Figura 3.12 (b)** muestra el que caracteriza a la superficie de la galena después de que ésta fue sometida a un pulso directo a $E_{ap1} = 800$ mV durante 180 s (formando azufre elemental, similar al mostrado en la **Figura 3.9 (b)**). La **Figura 3.12 (c)**, muestra el que caracteriza el estado superficial final después de un primer doble pulso de potencial, ($E_{ap1} = 800$ y $E_{ap2} = -360$ mV, durante 180 s en cada pulso).

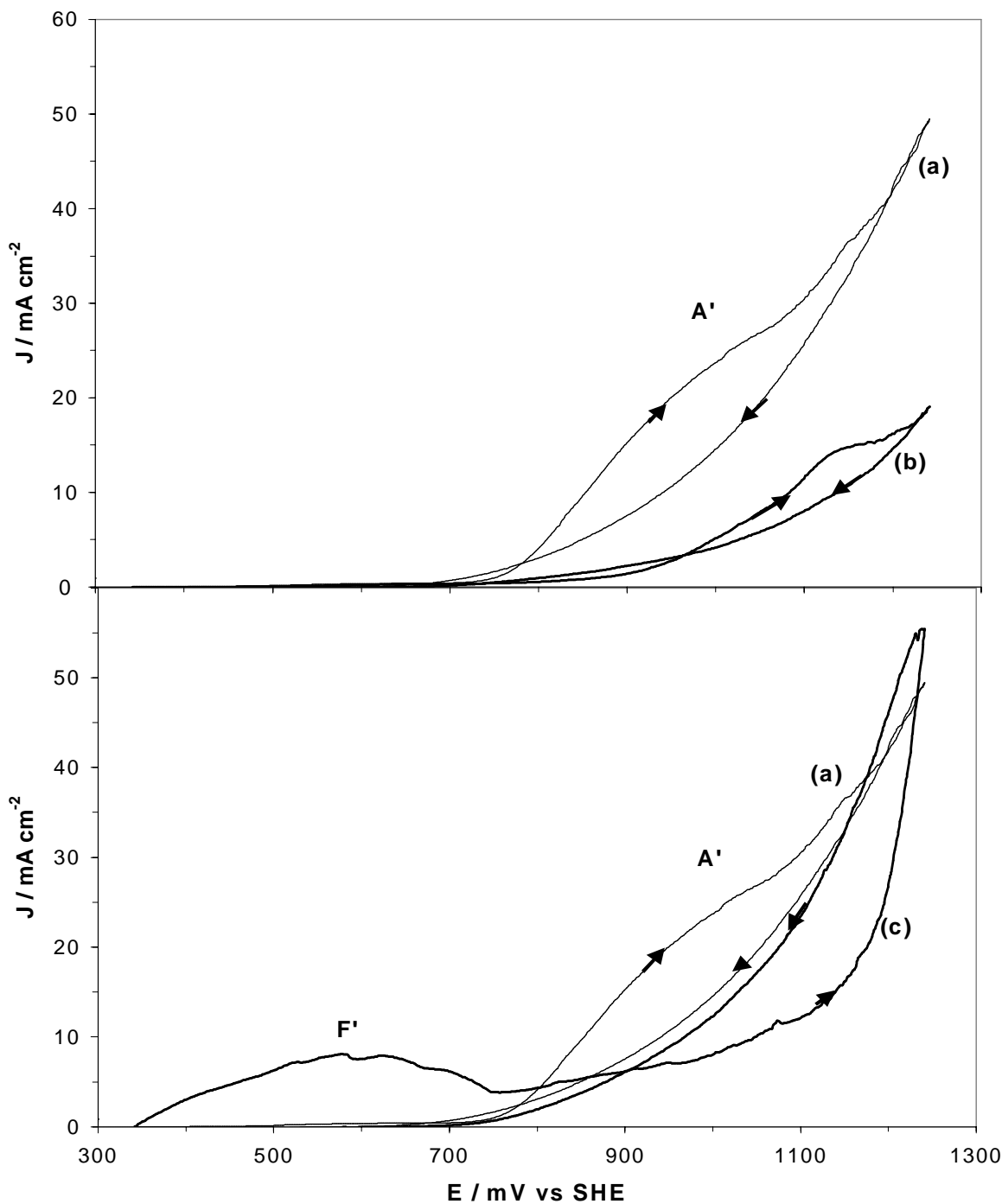


Figura 3.12. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) primer doble pulso, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

El voltamperograma de la **Figura 3.12 (c)**, muestra la aparición de una preonda, (F'), entre $340 \leq E \leq 800$ mV previa a los procesos asociados en (A'). Esta preonda no había sido detectada en las **Figuras 3.12 (a)-(b)**. Además, la corriente asociada a (A') fue ligeramente mayor que la obtenida en presencia de azufre elemental, **Figura 3.12 (b)**. Por otro lado, en un estudio similar con agitación de electrolito (no mostrado), (F') también fue detectado. Esto sugiere que el proceso en (F') corresponde a la oxidación de una especie sólida adherida a la superficie del CPE-galena. Es importante mencionar que el OCP, previo al trazado del voltamperograma de la **Figura 3.12 (c)**, fue de 340 mV vs SHE. Este se mantuvo constante durante los treinta segundos en que el electrodo estuvo sumergido en la solución recién preparada. Esto podría sugerir que el plomo metálico obtenido a través del pulso inverso previo al trazado del voltamperograma ($E_{ap2} = -360$ mV, $Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$), pudo haber reaccionado con el medio para formar una nueva especie oxidada de plomo, ya que el OCP (340 mV) fue diferente al esperado (-250 mV), ver **Figura 3.1**.

En la **Figura 3.13**, son mostrados tres voltamperogramas similares a los mostrados en la **Figura 3.12**, sólo que el barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa. El voltamperograma que caracteriza el estado superficial final después del primer doble pulso de potencial, **Figura 3.13 (c)**, mostró un proceso de reducción bien definido (G), a $240 < E < 340$ mV, el cual no fue observado en las **Figuras 3.13 (a)-(b)**. Cuando el barrido alcanzó potenciales más negativos se detectó un cambio abrupto en la corriente catódica. Esta corriente sugiere que la superficie modificada cataliza la reducción de los protones del medio, dado que la carga consumida en los procesos de reducción, $Q_c = 10.67$ mC, fue mucho mayor que la obtenida en el proceso de oxidación (E), $Q_E = 0.34$ mC.

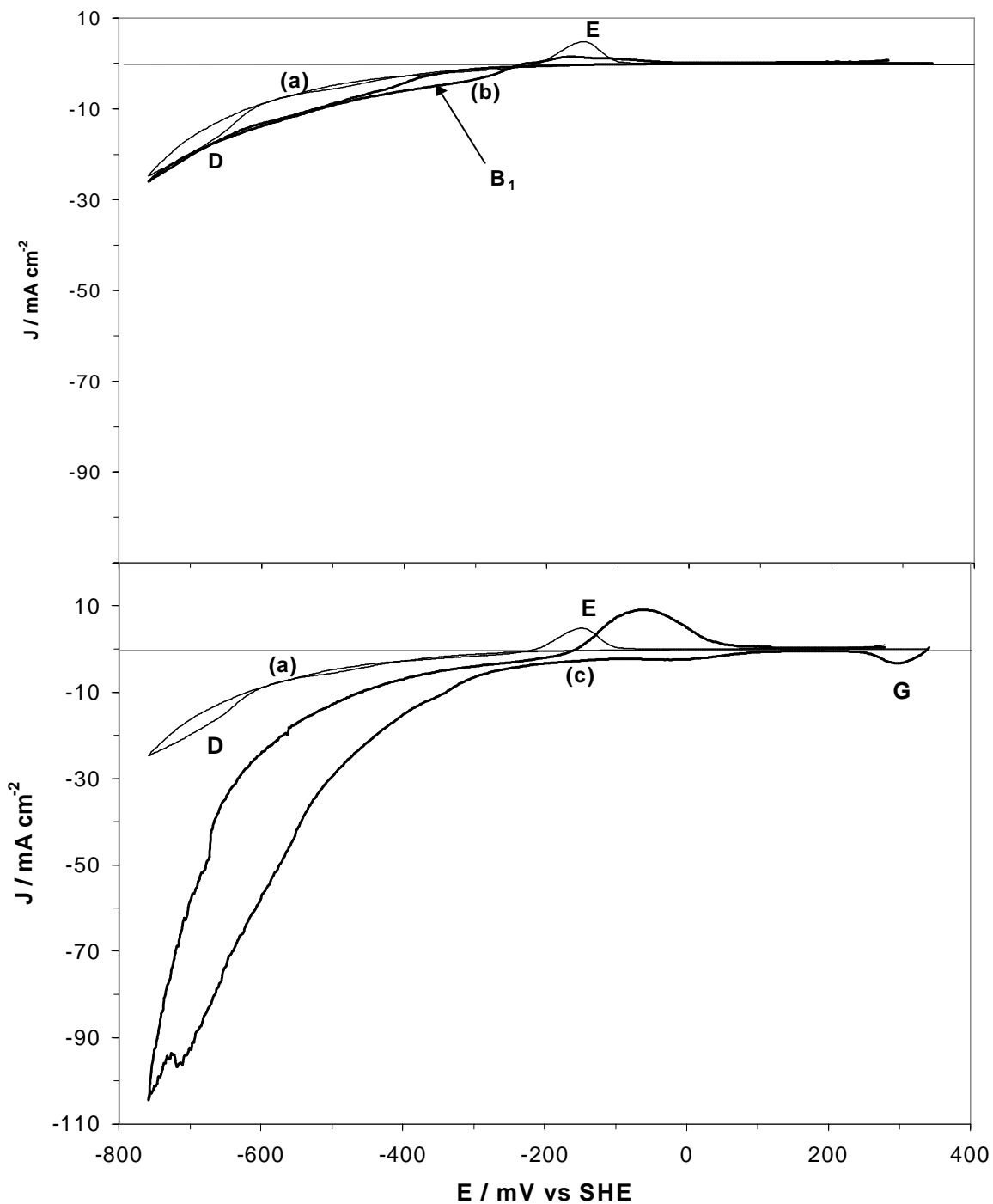


Figura 3.13. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, 180 s, (c) primer doble pulso, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Estos fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

Es importante mencionar que a través de la caracterización voltamperométrica de la superficie modificada de galena (después de un doble pulso $E_{ap1} = 900$ mV, $E_{ap2} = -360$ mV), se detectó la oxidación-reducción de una especie oxidada de plomo que no había sido observada, procesos (F') y (G), **Figuras 3.12 (c) y 3.13 (c)**. Por las características de la oxidación (F') y de la reducción (G), en este trabajo se sugiere que este proceso podría corresponder a la oxidación y reducción de un óxido o bien de un hidróxido de plomo adherido a la superficie del electrodo. Además, esta nueva especie no permitió distinguir si la reactivación de la superficie de galena fue llevada a cabo con éxito. Por lo tanto, a continuación se muestra un breve estudio del comportamiento electroquímico de esta nueva especie (similar a como ocurre durante el doble pulso de potencial impuesto al CPE-galena). Este breve estudio permitirá identificar a la especie de plomo.

3.1.4.1. Estudio electroquímico de las especies sólidas de plomo (similar a como ocurre durante el estudio de doble pulso de potencial) en 1.0 M de HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

En la presente sección se muestra un estudio electroquímico de los procesos que ocurren en (F') (similar a como ocurre en el estudio de doble pulso de potencial aplicado al CPE-galena), con el propósito de identificar a la nueva especie de plomo. Este estudio fue llevado a cabo sobre CPE-sin mineral para eliminar la respuesta electroquímica del azufre. Se empleó una solución 6 mM de plomo (II) en 1 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

Es importante mencionar que se intentaron estudios de caracterización por espectroscopía de Rayos-X al CPE-especie de plomo, sin embargo, la cantidad de esta especie depositada sobre el CPE estuvo por debajo del límite de detección del equipo. De esta manera, se procedió a identificar a las especies de plomo vía electroquímica.

La metodología que se siguió para el estudio electroquímico fue la siguiente:

I. Se aplica un potencial $E = -360$ mV vs SHE (durante 60 segundos) sobre el CPE-sin mineral en la solución rica de iones plomo para formar plomo metálico.

II. Una vez formado el depósito, éste inmediatamente se enjuagó con agua desionizada y después fue inmerso en una solución 1 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 , libre de plomo en solución, donde se dejó reposar durante treinta segundos.

III. Se trazó el voltamperograma.

Durante la metodología antes descrita, llama la atención que al término del depósito el OCP fue de -188 V vs SHE. Una vez que el electrodo fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco sin plomo en solución, se observó que durante los primeros 20 s el OCP tomó valores más positivos, desde -160 hasta 340 mV vs SHE. Finalmente, en los 10 s previos al trazado del voltamperograma, este potencial se mantuvo constante, $\text{OCP} = 340$ mV vs SHE. En la **Figura 3.14** se muestra el voltamperograma que caracteriza al CPE-sin mineral modificado por especies de plomo.

Durante el barrido directo, **Figura 3.14**, se detectó el proceso de oxidación (F'), entre $340 \leq E \leq 740$ mV, similar al detectado en la **Figura 3.12 (c)**. Cuando se invirtió el barrido apareció (H'), (reducción de la especie formada en el barrido directo), **Figura 3.14**. Voltamperogramas trazados con agitación del electrolito, no mostrados, presentaron el mismo comportamiento.

El desplazamiento del OCP desde -160 hasta 340 mV vs SHE previo al trazado del voltamperograma mostrado **Figura 3.14**, sugiere que el plomo metálico fue oxidado formando una especie sólida adherida al electrodo. En este trabajo se sugiere que el plomo metálico se oxida espontáneamente, dando lugar a la formación de óxido de plomo. La reacción global para la formación del óxido de plomo se describe como:



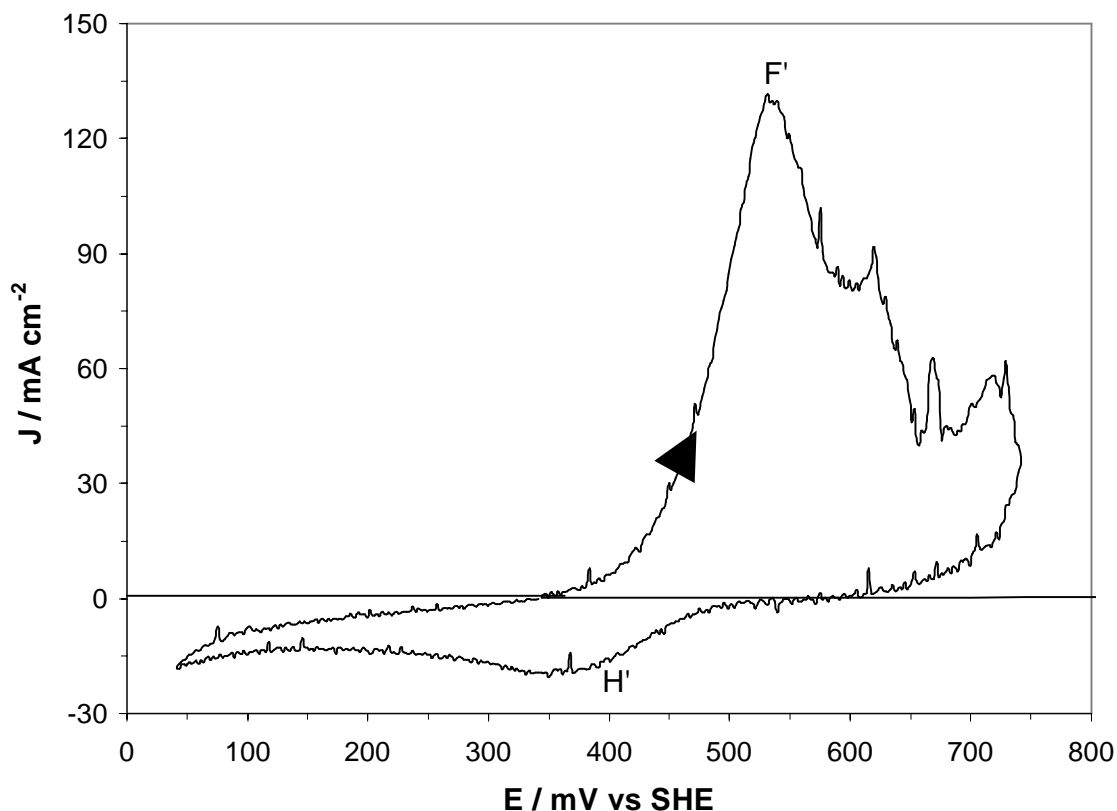
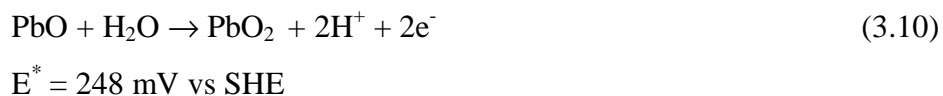


Figura 3.14. Voltamperogramas típicos obtenidos en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ sobre CPE-sin mineral con plomo previamente depositado ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Experimento sin agitación de electrolito. El proceso (F') corresponde al sistema PbO_(s)/Pb₂O_(s).

Por otro lado, Bard et al., en 1985, señalan que la electro-oxidación de óxido de plomo en medio ácido puede formar una especie roja de dióxido de plomo cuyo potencial termodinámico es $E^* = 248 \text{ mV vs SHE}$. En este trabajo se propone que la reacción que toma lugar en (F'), **Figura 3.14**, corresponde a la descrita por la ecuación 3.10; mientras que el proceso (H') es su inversa:



La diferencia entre el potencial termodinámico ($E^* = 248 \text{ mV vs SHE}$) y el OCP (**Figura 3.14**), fue de 90 mV. Este sobrepotencial podría estar asociado con las propiedades semiconductoras del óxido de plomo. Por otro lado, Bard et al., en 1985, informaron que la

electro-oxidación de óxido de plomo puede llevar a un dióxido de plomo de color amarillo, lo cual no es el caso de este trabajo, dado que este último proceso sólo puede darse a un potencial de 800 mV vs SHE. La información que se encuentra reportada acerca de la formación de dióxido de plomo rojo o amarillo a partir de dióxido de plomo es escasa. La formación de esta especie amarilla de dióxido de plomo puede estar relacionada con las propiedades semiconductoras del óxido de plomo, no obstante, un estudio a detalle de esta especie puede formar parte de otro trabajo de investigación.

A través del estudio electroquímico de las especies de plomo adheridas al CPE-sin mineral (similar a como ocurre en el estudio de doble pulso de potencial aplicado al CPE-galena), fue posible identificar al óxido de plomo como especie formada sobre el CPE. Este óxido se forma en el electrolito recién preparado empleado para la caracterización voltamperométrica del CPE-sin mineral modificado, y no durante el doble pulso de potencial.

A continuación, se discute a detalle la formación de este óxido de plomo sobre el CPE-galena modificado.

3.1.4.2. Formación de óxido de plomo durante la caracterización voltamperométrica de la superficie de galena modificada después de un doble pulso de potencial en 1.0 M de HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

Como se mencionó en la sección anterior, la formación de óxido de plomo se da durante la metodología empleada para caracterizar a la superficie del CPE-galena modificado, después del doble pulso de potencial. Considerando esto último, se explicará la formación del óxido de plomo de la siguiente manera:

i) cuando el CPE-galena se sometió al programa $E_{ap1} = 800 \text{ mV}$ ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$) y $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$ ($\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$, $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$), se depositó plomo metálico sobre el CPE-galena modificado.

ii) Posteriormente se enjuagó el CPE-galena modificado con agua desionizada y éste fue sumergido en un electrolito recién preparado (1 M HClO₄ y 1 M NaClO₄) donde reposó 30 s, durante este procedimiento la reacción espontánea descrita por la ecuación 3.9 pudo tomar lugar.

iii) Finalmente al trazar el voltamperograma que caracteriza al CPE-galena modificado previamente por el doble pulso de potencial, los procesos (F') (**Figura 3.12 (c)**) y (G) (**Figura 3.13 (c)**), fueron detectados. Como se discutió en la sección anterior el proceso (F') puede ser descrito por la ecuación 3.10. Mientras que el proceso (G), puede corresponder a la reducción:



Es importante recordar que la relación de cargas Q_c/Q_a (obtenidos de los transientes de corriente cuando se aplicó E_{ap1} 800 mV y E_{ap2} -360 mV al CPE-galena, durante 180 s en cada pulso, **Figura 3.11**), fue de 2.2. Esta relación también justifica que durante el doble pulso de potencial no se forma el óxido de plomo, ya que de formarse, la relación hubiese sido mucho mayor (debido a que la superficie del electrodo modificada por esta especie cataliza la reducción de los protones del medio, ver **Figura 3.13 (c)**).

La formación de dióxido de plomo durante la caracterización voltamperométrica de la superficie de galena modificada después del doble pulso de potencial, **Figuras 3.12 (c)** y **3.13 (c)**, no permitió distinguir la reactivación de la superficie de galena.

Con el fin de corroborar si la remoción de azufre elemental fue exitosa, a continuación se muestra un estudio de la electrodisolución de galena a través de un programa que enlaza simultáneamente cuatro dobles pulso de potencial. Posteriormente, se hace un análisis de las cargas consumidas en cada pulso y también, se caracterizan los estados superficiales finales de la galena. Este estudio indicará si la disolución de galena, a través de la electrodisolución pulsada, es progresiva.

3.1.5. Electrodisolución de galena a través de un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

En la presente sección, se implementó un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial ($E_{ap1} = 800$ mV y $E_{ap2} = -360$ mV vs SHE) simultáneamente. Al final del programa, se caracterizan voltamperométricamente los estados superficiales finales del modificado CPE-galena. Esta estrategia pretende demostrar la posibilidad de electrodisolver galena en continuo. Todas las experiencias fueron sobre CPE-galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M HClO₄.

La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un pulso de potencial $E_{ap1} = 800$ mV ($PbS \rightarrow S + Pb^{2+} + 2e^-$), durante 180 segundos.
- II) Posteriormente se invierte el potencial a $E_{ap2} = -360$ mV ($S^0 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S_{(aq)}$), durante 180 s.
- III) Los pasos I y II se repitieron cuatro veces sin dejar relajar a la interfase entre cada prueba enlazada.
- IV) Una vez realizado el paso III, este electrodo se enjuaga con agua desionizada y después éste es sumergido en la celda con electrolito recién preparado, 1 M HClO₄, donde reposa 30 s.
- V) Inmediatamente después del paso IV, se traza el voltamperograma.

En la **Figura 3.15 (a)-(d)** se muestran los cuatro cronoamperogramas correspondientes a los cuatro dobles pulsos consecutivos de la electrólisis de la galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ sin agitación de electrolito. Estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a los mismos potenciales y en el mismo medio, **Figura 3.15 (e)**. Es evidente que las corrientes obtenidas en el cronoamperograma de doble pulso trazado sobre CPE-sin mineral son despreciables respecto a las obtenidas sobre CPE-galena.

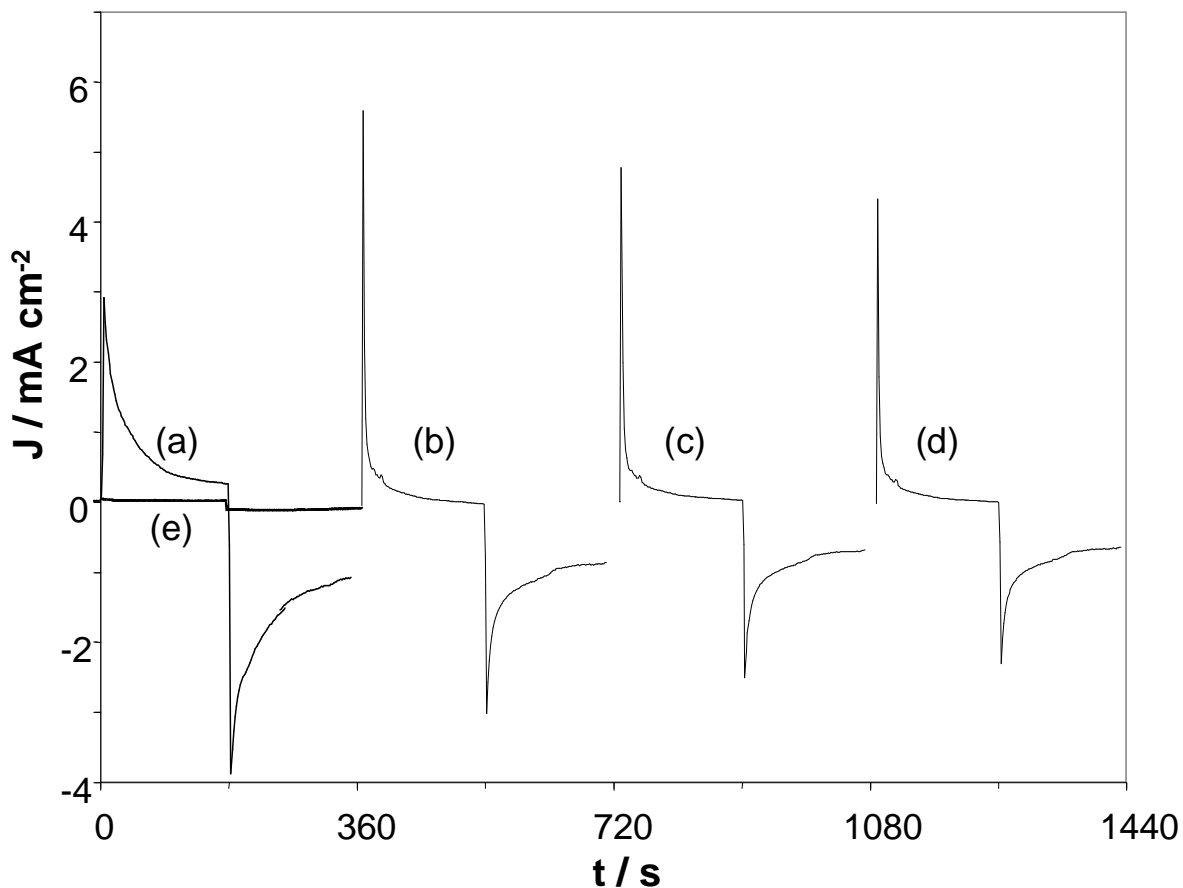


Figura 3.15. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-galena 80:20 peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . El doble pulso de potencial fue $E_{ap1} = 800$ y $E_{ap2} = -360$ mV vs SHE y este se enlazo cuatro veces consecutivamente: (a) primero, (b) segundo, (c) tercero y (d) cuarto doble pulso de potencial. Estos fueron comparados con uno obtenido sobre CPE-sin mineral a los mismos potenciales y en el mismo medio, (e). Experimentos obtenidos sin agitación de electrolito.

En la **Figura 3.16** se muestran las cargas evaluadas a través de los transientes mostrados en las **Figura 3.15**. Es importante mencionar que en el primer doble pulso de potencial, la carga catódica fue mayor que la anódica en una relación aproximada de 2:1. Esta relación se mantuvo en los pulsos subsecuentes, ver **Figura 3.16**. Además, las cargas anódicas y catódicas disminuyen en cada ciclo. Esto podría implicar dos situaciones: la primera, que la galena se agota durante el doble pulso de potencial o bien que su reactivación es insuficiente.

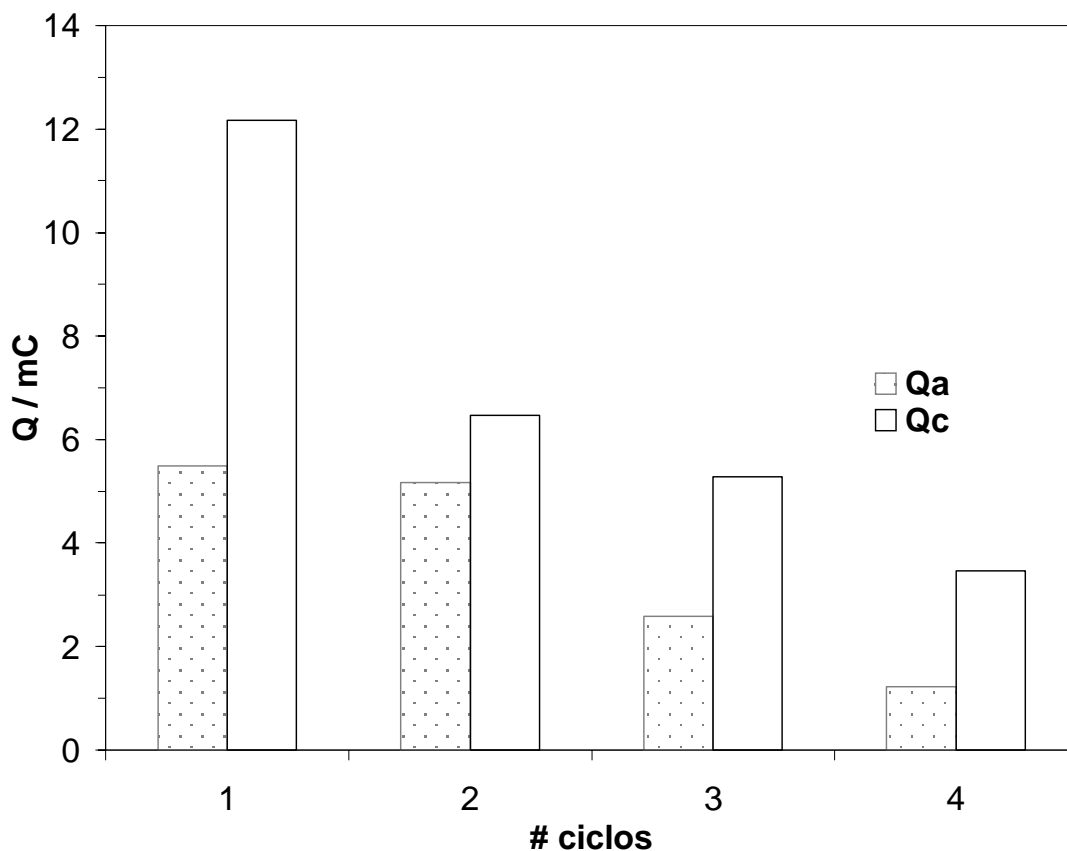


Figura 3.16. Corrientes anódicas y catódicas como función del número de ciclos evaluadas a través de los transientes de la **Figura 3.15**.

Con el fin de descartar una de estas posibilidades, en las **Figuras 3.17** y **3.18** se muestran los voltamperogramas que caracterizan el estado superficial final de la galena después del programa que enlaza los cuatro dobles pulso de potencial, cuando el barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y negativa, respectivamente.

En el voltamperograma trazado en dirección positiva después de los cuatro dobles pulsos de potencial (**Figura 3.17 (b)**), llama la atención la desaparición del proceso (F'), (**Figura 3.12 (c)**). Por otro lado, la corriente anódica obtenida en el voltamperograma de la **Figura 3.17 (b)** fue mucho menor que la obtenida sobre galena fresca (**Figura 3.17 (a)**). Esto último podría sugerir dos situaciones: que la reactivación, a través de los cuatro dobles pulsos, fue insuficiente o bien, que la galena fue agotada. Con el propósito de corroborar esto, a continuación se discute el voltamperograma iniciado en la dirección negativa, después del programa de los cuatro dobles pulsos de potencial, **Figura 3.18 (b)**.

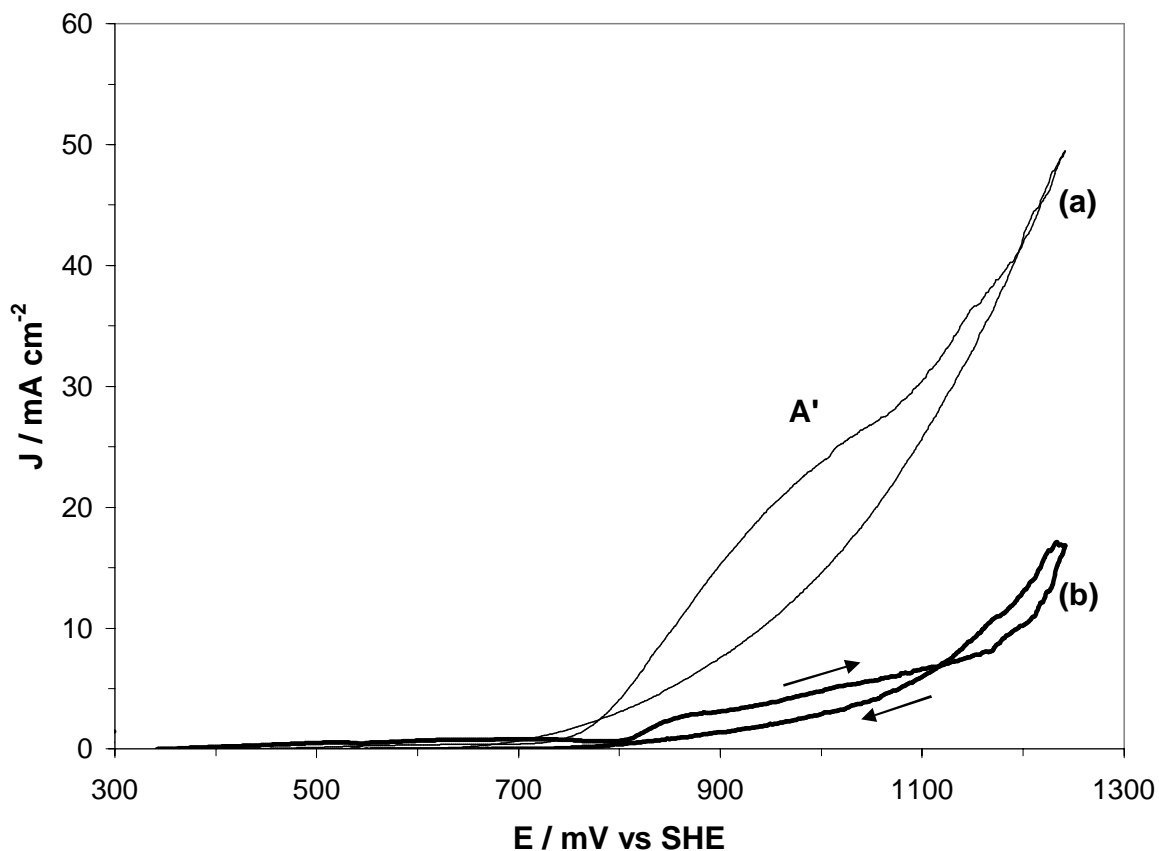


Figura 3.17. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M HClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30 s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) cuatro dobles pulsos enlazados simultáneamente, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Este fue comparado con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

El voltamperograma iniciado en la dirección negativa que caracteriza la superficie del modificado CPE-galena, después de los cuatro dobles pulsos de potencial, **Figura 3.18 (b)**, no detectó al proceso (G), **Figura 3.13 (c)**, y además, la corriente catódica fue menor que la obtenida después del primer doble pulso de potencial, **Figura 3.13 (c)**. Esto indica la ausencia de sales de plomo sobre la superficie del modificado CPE-galena.

Por otro lado, en el voltamperograma de la **Figura 3.18 (b)** tampoco se observó el proceso (B₁), asociado a la reducción de azufre elemental, **Figura 3.13 (b)**. Esto sugiere que el azufre fue removido a través del programa de cuatro dobles pulsos.

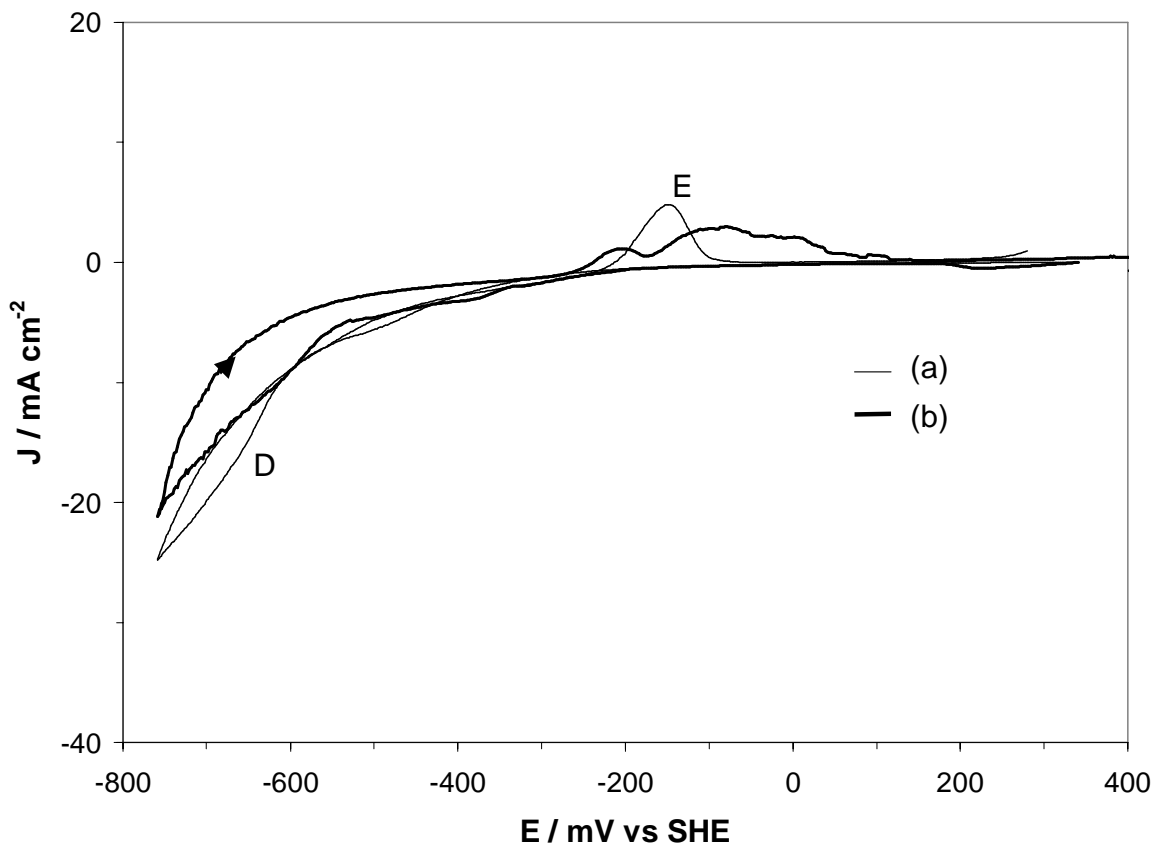


Figura 3.18. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-galena modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.0 M HClO₄ y 1.0 M HClO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado, fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-galena fue modificado por una electrólisis previa: (b) cuatro dobles pulsos enlazados simultáneamente, ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$, $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$, durante 180 s en cada pulso). Este fue comparado con uno trazado sobre galena fresca, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

Llama la atención que en el voltamperograma de la **Figura 3.18 (b)**, apareció el proceso (D), asociado a la reducción directa de galena, el cual fue detectado en el voltamperograma trazado sobre galena fresca (**Figura 3.18 (a)**). La corriente asociada al proceso (D), **Figura 3.18 (b)**, fue menor que el mostrado en la **Figura 3.18 (a)**. Esto sugiere que la galena, a través del programa que enlaza los cuatro dobles pulsos de potencial, fue consumida con éxito.

Es importante mencionar que durante el programa de cuatro dobles pulsos de potencial puede estarse formando galena sintética en el seno de la solución. Esto último merece ser considerado como trabajo a futuro, donde un apropiado diseño de celda puede evitar esta reprecipitación.

Por otro lado, la ausencia de óxido de plomo durante la caracterización voltamperométrica de los estados superficiales de galena, después del programa de cuatro dobles pulsos de potencial, permitió distinguir que la reactivación de galena fue llevada a cabo con éxito. El hecho de que no se halla detectado óxido de plomo en los voltamperogramas de las **Figuras 3.17 (b)** y **3.18 (b)**, sugiere que éste se disolvió en el electrolito fresco (1.0 M HClO₄ y 1.0 M HClO₄), previo al trazado del voltamperograma.

La aplicación de un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial ($E_{ap1} = 800 \text{ mV}$ ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2e^-$) y $E_{ap2} = -360 \text{ mV}$ ($\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(ac)}$)) sobre CPE-galena, permitió disolver a la galena de manera progresiva, evitando los problemas de pasivación originados por la producción de azufre elemental durante los estados iniciales de oxidación. Donde destacó que en el pulso inverso, la disolución de azufre elemental permitió la oxidación subsecuente de galena.

Con el fin de sustentar los resultados obtenidos vía electroquímica sobre CPE-galena, a continuación se muestra un estudio del estado superficial final de la galena por SEM-EDX empleando electrodos sólidos de galena-grafito (97.5:2.5 % en peso), dado que estudios de SEM-EDX sobre CPE-galena no son posibles. En el capítulo 2 se describen los detalles de preparación de los electrodos sólidos galena-grafito.

3.1.5.1 Caracterización por SEM-EDX del estado superficial final de galena después de que este concentrado fue sometido a una electrólisis pulsada en potencial en 1.0 M de HClO₄ y 1.0 M NaClO₄.

3.1.5.1.1 Traslado de las condiciones experimentales obtenidas sobre CPE-galena a las del electrodo sólido galena-grafito.

En la presente sección se muestra un estudio superficial por SEM-EDX de la galena después de que ésta fue sometida a las electrólisis pulsadas en potencial en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. Las experiencias por SEM-EDX fueron llevadas a cabo sobre un electrodo sólido 97.5 % en peso de galena y 2.5 % de grafito.

En la **Figura 3.19** se muestra un voltamperograma obtenido sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso cuyo barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a 50 mV s⁻¹.

El voltamperograma de la **Figura 3.19** mostró un comportamiento resistivo en todo el dominio de potencial. Esto sugiere que la conductividad del electrodo sólido grafito-galena es menor que la obtenida sobre CPE-galena, **Figura 3.1**.

En el barrido directo, la oxidación galena se incrementó como función del potencial, **Figura 3.19**. Cuando se invirtió el barrido, dicha oxidación mostró características de activación a potenciales comprendidos entre 820 < E < 1240 mV. Cuando el voltamperograma alcanzó valores negativos de corriente no se distinguieron los procesos en (B'), (C') y (D'), obtenidos sobre CPE-galena. También llama la atención que no se detectó el proceso (E').

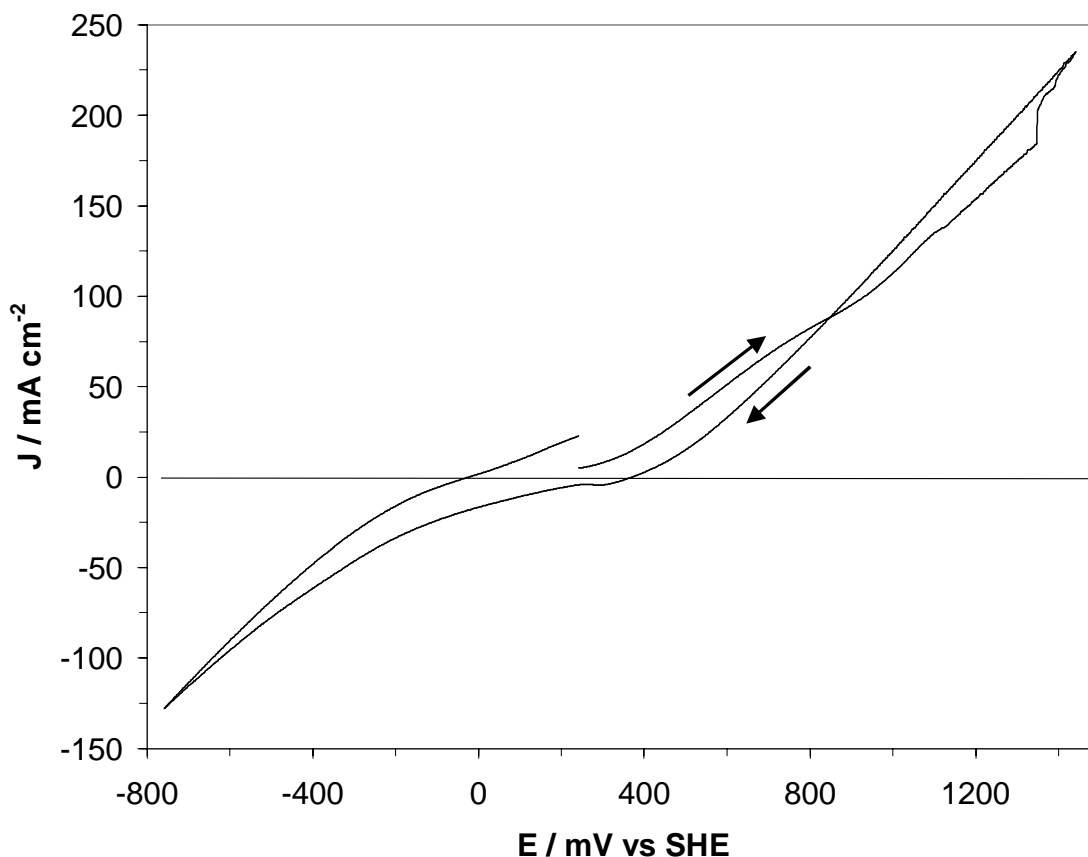


Figura 3.19. Voltamperograma típico trazado sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5 % peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. El área considerada para la estimación de la densidad de corriente fue de 1.22 cm². Sin agitación de electrolito.

La carga evaluada para la oxidación de galena fue $Q_a = 6.029$ C, mientras que la obtenida en la reducción fue $Q_c = 2.355$ mC. La relación $Q_c/Q_a = 0.39$ sugiere que la galena está siendo oxidada, y que muy probablemente algunos de los productos están siendo reducidos en la región catódica del voltamperograma. Con el propósito de obtener más información a este respecto en la **Figura 3.20** se muestra un estudio variando los potenciales anódicos de inversión, $E_{\lambda+}$. El límite de potencial de reducción se mantuvo constante en -560 mV, potencial donde sólo los procesos de reducción de iones plomo y azufre elemental toman lugar, de acuerdo a lo condiciones encontradas sobre CPE-galena.

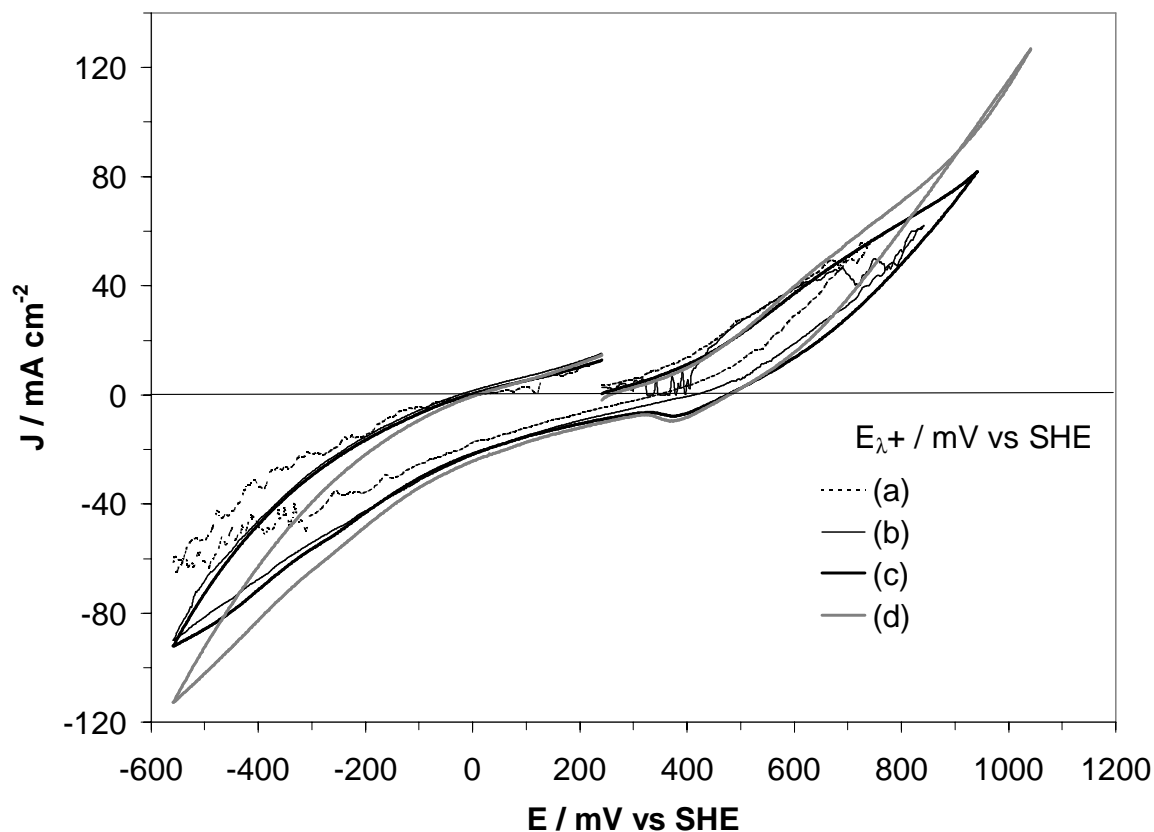


Figura 3.20. Voltamperogramas típicos trazados sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5 % peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ ($\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (a) 740, (b) 840, (c) 940 y (d) 1040 mV vs SHE. El área considerada para la estimación de la densidad de corriente fue de 1.22 cm^2 . Sin agitación de electrolito.

Conforme el límite de potencial $E_{\lambda+}$ fue más positivo (**Figura 3.20 (a)-(d)**) las corrientes de oxidación y reducción incrementaron. Nuevamente no se alcanzaron a distinguir los procesos en (B'), procesos que corresponden a la reducción de azufre y iones plomo. También llama la atención que no se detecta el proceso en (E'), asociado a la oxidación de plomo metálico a iones plomo. No obstante, sólo se detectó un pico de reducción a $300 \leq E \leq 500 \text{ mV}$, cuando el $E_{\lambda+}$ fue de 940 y 1040 mV (**Figura 3.20 (c)-(d)**). El voltamperograma de la **Figura 3.20 (d)** mostró características de activación a $900 \leq E \leq 1040 \text{ mV}$.

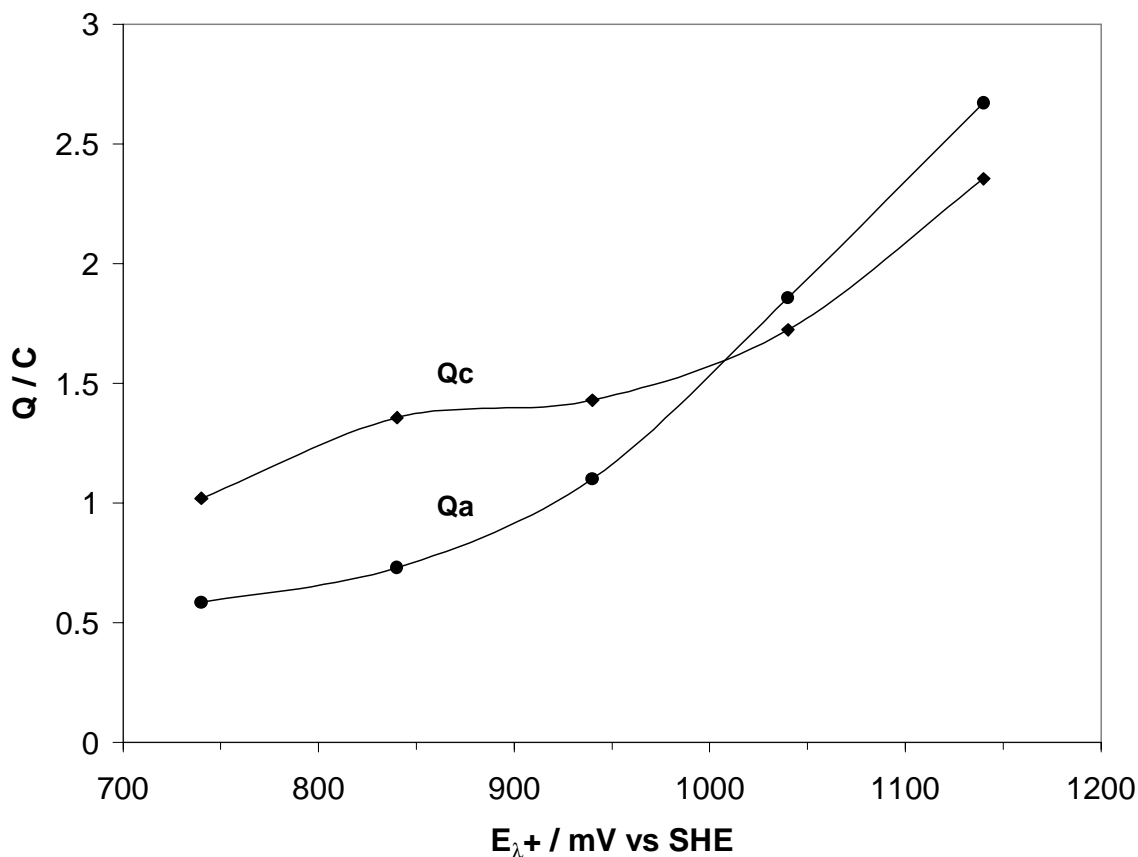


Figura 3.21. Variación de la carga voltamperométrica, Q , con el potencial de inversión anódico, $E_{\lambda+}$. La carga fue evaluada a partir de los voltamperogramas obtenidos sobre el electrodo galena-grafito (similar a los mostrados en las **Figura 3.20**). (a) Q_a , (b) Q_c .

Con el propósito de obtener más información respecto a la oxidación de la galena en el electrodo sólido, en la **Figura 3.21** se muestra el estimado de las cargas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c) como función de $E_{\lambda+}$, donde Q_a y Q_c fueron evaluadas a partir de los voltamperogramas de la **Figura 3.20**.

Del análisis de las tendencias de la **Figura 3.21** se observa que Q_c fue mayor que Q_a a $E_{\lambda+} \leq 940$ mV, mientras que a $E_{\lambda+} \geq 1040$ mV esta relación se invierte. Esta tendencia podría indicar que la oxidación de galena a azufre elemental se da a $E_{\lambda+} \leq 940$ mV, mientras que a $E_{\lambda+} \geq 1040$ mV, esta podría estar siendo oxidada a sulfatos. Es importante mencionar que sobre CPE-galena la oxidación de galena a azufre aparece a $E_{\lambda+} \leq 840$ mV. Esta diferencia de 100 mV podría estar relacionada con la caída ohmica, dado que el

electrodo sólido galena-grafito tiene un área 42 veces mayor que la del CPE-galena. Esto último también podría explicar el porque no se pudieron distinguir los procesos catódicos asociados a (B'), **Figuras 3.19 y 3.20**.

Por otro lado, la comparación entre las densidades de corriente obtenidas sobre CPE-galena (**Figura 3.1**) y el electrodo sólido galena grafito (**Figura 3.19**), indicaron que la densidad de corriente fue 4 veces mayor para el electrodo sólido. Esto último puede deberse a que las reacciones que toman lugar sobre el CPE-galena sólo se limitan a la sección transversal del electrodo, dado que el aceite de silicón, empleado como aglomerante, es hidrofóbico. Mientras que en el electrodo sólido las reacciones no sólo se limitan al área transversal, ya que en este tipo de electrodo no se tiene aglomerante hidrofóbico. Además, otro factor que puede estar influyendo en esta diferencia de densidades de corriente puede ser la composición del electrodo (CPE-galena 80:20 % peso, galena-grafito 97.5:2.5 % peso). Sin embargo, a pesar de las diferencias en las densidades de corriente fue posible establecer los límites donde la galena es oxidada a azufre y iones plomo.

De acuerdo a lo discutido sobre el electrodo galena-grafito 97.5:2.5 % peso, se seleccionó un potencial de 840 mV vs SHE para oxidar a la galena (vía, $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$) y mediante un pulso inverso de -360 mV, se reduce al azufre (vía, $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$). Estas condiciones fueron similares a las condiciones experimentales encontradas sobre CPE-galena.

3.1.5.1.2 Caracterización de la superficie de galena-grafito por SEM-EDX.

En la **Figura 3.22 (a)** se muestra una micrografía de SEM que caracteriza a la superficie del electrodo sólido de galena fresca empleando electrones retrodispersos “back scattering electrons” (BSE, por sus siglas en inglés). En esta imagen se observan dos tonos, una región gris clara y otra gris oscuro. Estudios de EDX sobre la región gris clara indicaron que se trata de PbS, **Figura 3.23 (a)**. Por otro lado, un análisis por EDX en la región gris oscura demostraron que se trata de azufre elemental. Este azufre elemental forma parte del concentrado de galena.

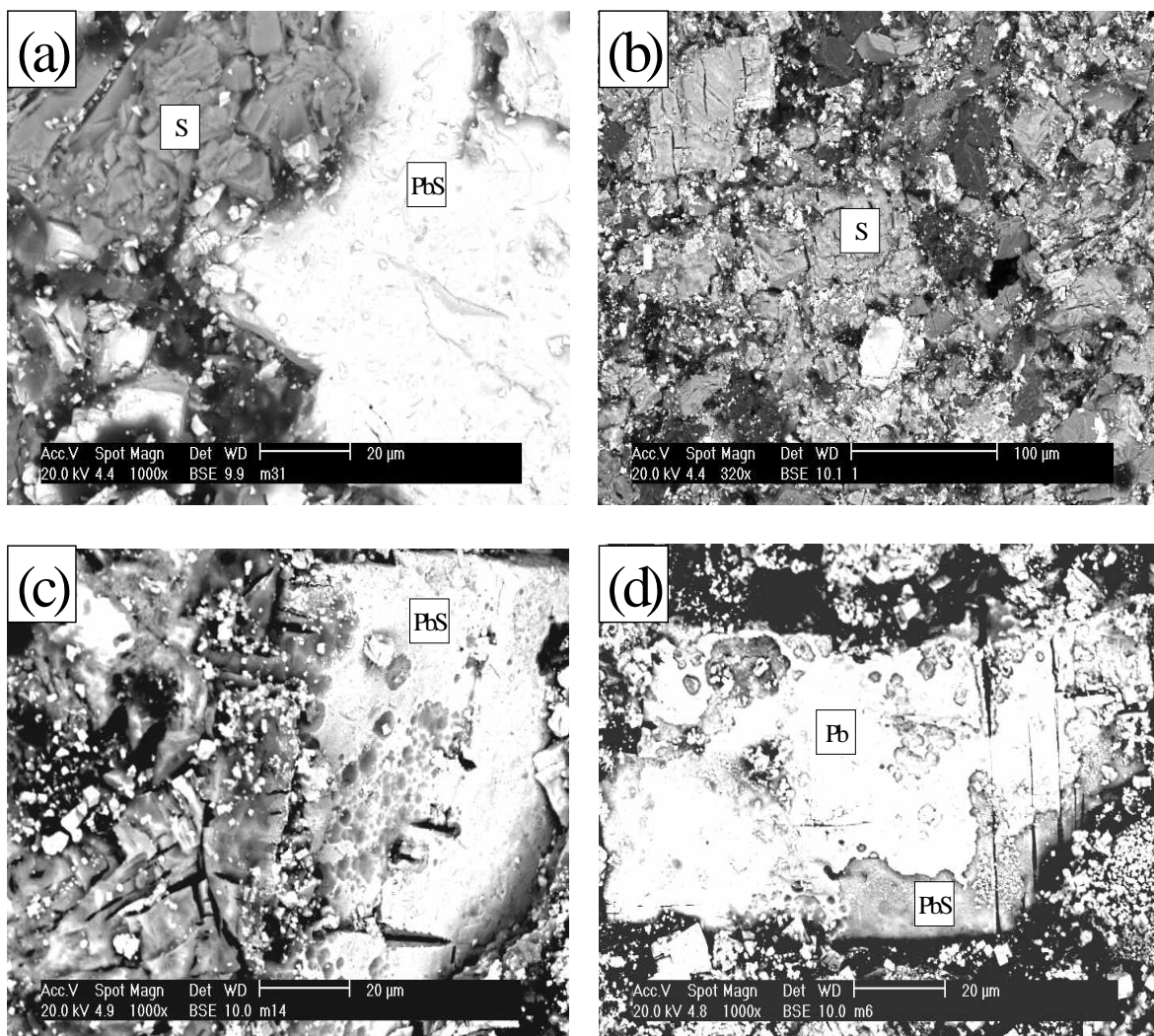


Figura 3.22. Micrografías de microscopía electrónica de barrido sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso en 1.0 M HClO_4 y 1.0 M NaClO_4 . El electrodo galena-grafito fue modificado por una electrólisis previa: (b) $E_{ap1} = 840$ mV, 180 s, (c) primer ciclo del programa, ($E_{ap1} = 840$ mV, $E_{ap2} = 240$ mV, $E_{ap3} = -360$ mV, durante 180 s en cada pulso), (d) cuarto ciclo del programa. Estos fueron comparados con un trazado sobre galena fresca, (a).

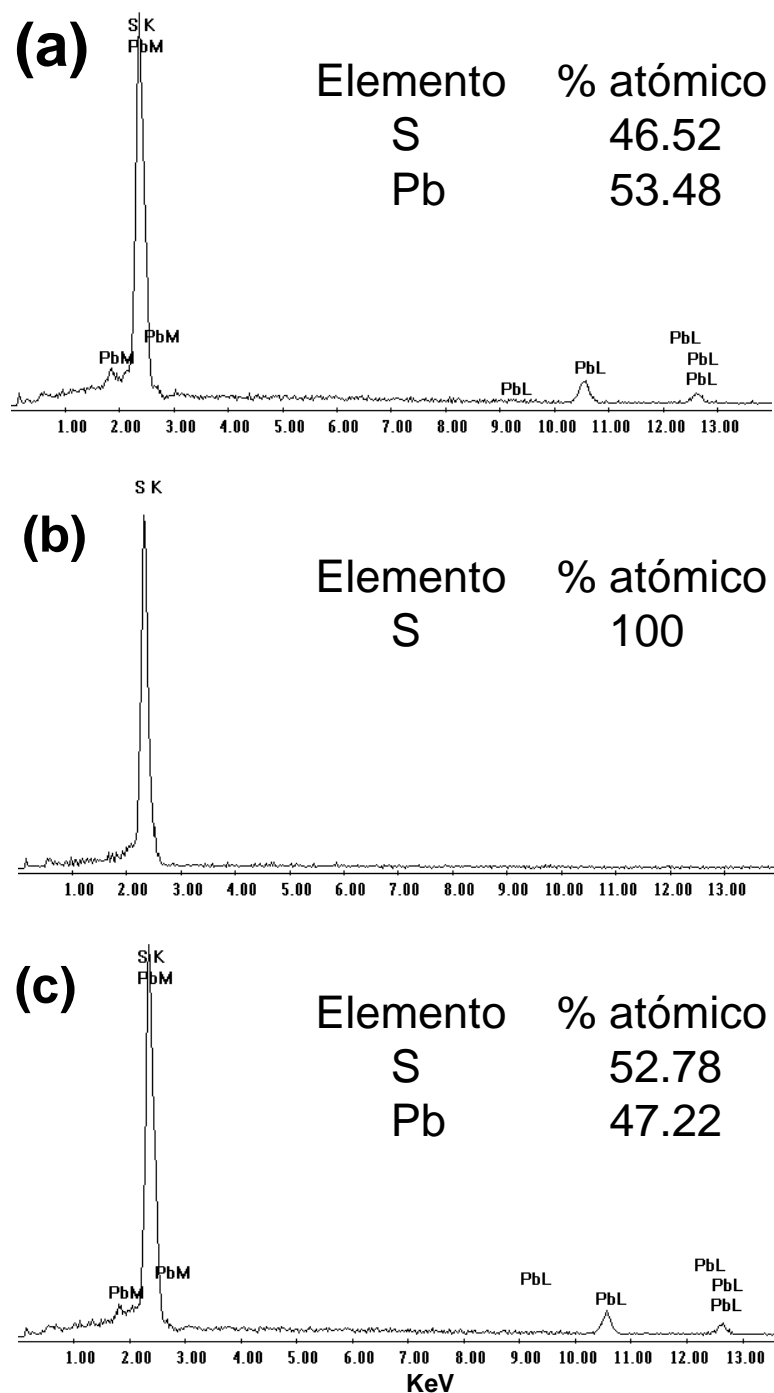


Figura 3.23. EDX obtenidos sobre un electrodo sólido de galena-grafito 97.5:2.5% peso en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄. Similar a algunos de los obtenidos en la **Figura 3.22**. (a) región gris clara de **Figura 3.22** (a), (b) región gris oscura de **Figura 3.22** (b) y (c) región gris clara de **Figura 3.22** (c).

En la **Figura 3.22 (b)** se muestra una micrografía de SEM que caracteriza a la superficie del electrodo sólido de galena después de que ésta fue sometida a una electrólisis a potencial constante $E_{ap1} = 840$ mV durante 180 s. En esta imagen puede observarse un tono gris oscuro que predomina en toda la región mostrada, (**Figura 3.22 (b)**). Estudios de EDX sobre esta superficie (**Figura 3.23 (b)**) demostraron que se trata de cúmulos de azufre elemental depositados sobre la superficie de la galena. Mikhlin et al., 2004 forman azufre elemental sobre un espécimen de galena en 1.0 M HClO₄, a través de un barrido de potencial a 5mV s^{-1} en el intervalo de $400 \leq E \leq 820$ mV vs SHE. Estos mismos autores hacen estudios de SEM y XPS sobre el electrodo modificado corroborando la presencia de azufre elemental. Los resultados obtenidos por estos autores, están de acuerdo con lo obtenido en esta investigación sobre el electrodo grafito-galena, lo cual también fue encontrado vía electroquímica sobre CPE-galena.

En la **Figura 3.22 (c)** se muestra una imagen de SEM que caracteriza a la superficie del electrodo sólido de galena después de que éste fue sometido a un triple pulso de potencial ($E_{ap1} = 840$ mV vs SHE, $E_{ap2} = 240$ V y $E_{ap3} = -360$ mV durante 180 s en cada pulso). En la micrografía se observa un cambio superficial con respecto a lo encontrado en la **Figura 3.22 (b)**. Además, la presencia de cúmulos de azufre elemental, **Figura 3.22 (c)**, fue menor a lo detectado en la **Figura 3.22 (b)**. Estudios de EDX en la región gris clara (**Figura 3.23 (c)**) indicaron que se trata de galena. Esto último sugiere que al potencial donde se reduce el azufre elemental, $E_{ap3} = -360$ mV vs SHE, la reducción fue casi completa y por lo tanto, se pudo reactivar a la superficie de galena. Los resultados mostrados a través de la **Figura 3.22 (c)** ponen en evidencia la reducción de azufre elemental a $E_{ap3} = -360$ mV, aún cuando este proceso no fue distinguido a través del voltamperogramas mostrados en las **Figuras 3.19 y 3.20**.

Finalmente, se caracterizó el estado superficial final de este electrodo sólido después de una electrólisis que consiste en un programa que enlaza cuatro triples pulsos de potencial ($E_{ap1} = 840$ mV vs SHE, $E_{ap2} = 240$ mV y $E_{ap3} = -360$ mV durante 180 s en cada pulso), ver **Figura 3.22 (d)**. A través de la micrografía se observa que el estado superficial final fue diferente a lo mostrado en las **Figuras 3.22 (b) y (c)**, donde destaca un nuevo depósito

(color blanco) sobre la superficie modificada. Estudios de EDX demostraron que este depósito corresponde a plomo metálico depositado sobre la superficie de galena. Además, no se detectó azufre elemental sobre la superficie del electrodo. Esto confirma que la reactivación de la superficie de la galena fue exitosa. Es importante mencionar, que el plomo que se reduce sobre el electrodo (a través de la ecuación (3.2)), proviene de la disolución anódica de la galena descrita por la ecuación (3.4). Además, la presencia de este plomo metálico sobre la superficie del electrodo indica que la electrodisolución de galena fue cuantitativa.

Llama la atención que no se había detectado plomo en el estudio voltamperométrico sobre el electrodo sólido galena-grafito, **Figuras 3.19 y 3.20**, sin embargo, después de los cuatro dobles pulsos de potencial, los estudios de SEM-EDX han demostrado la presencia de este plomo, **Figura 3.22 (d)**. Este hecho pudiera estar relacionado a que en el barrido voltamperométrico los iones plomo, producidos en el barrido directo, difunden de la interfase al seno de la solución y por lo tanto, no son reducidos en el barrido inverso. Por otro lado, como ya se mencionó después de los cuatro dobles pulsos de potencial la electrodisolución de galena fue cuantitativa y por lo tanto, fue posible detectar al plomo metálico por SEM-EDX. Un apropiado diseño de celda podría evitar la reprecipitación de galena y la reducción de plomo. Esto forma parte de las expectativas a futuro de este trabajo

Los resultados obtenidos a través de la caracterización por SEM-EDX del estado superficial final de la galena, después de las electrólisis pulsadas en potencial, mostraron que la reactivación de la galena fue exitosa. Esto estuvo de acuerdo con el estudio de caracterización electroquímica utilizando CPE-galena.

3.1.6. Conclusiones

El estudio del mecanismo de galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄ sobre CPE-galena indicó que la galena es oxidada a en el intervalo de potencial entre $740 \leq E \leq 840$ mV vs SHE a través de la reacción ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$) y a que a $840 < E \leq 1240$ mV vs SHE la galena es oxidada hasta tiosulfatos y sulfatos.

Estudios de la pasivación de la galena utilizando CPE-galena como electrodos de prueba indicaron que la formación de azufre elemental y sales de tiosulfato y sulfato de plomo, inhiben la disolución anódica de este concentrado mineral.

El estudio electroquímico realizado sobre CPE-galena, a través de un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial, $E_{\text{ap1}} = 0.56$ V ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$) y $E_{\text{ap2}} = -0.60$ V ($\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$), mostró la posibilidad de electrodisolver galena de manera continua; evitando así la pasivación originada por el azufre elemental depositado sobre la superficie del concentrado mineral durante los estados iniciales de oxidación. Además, estudios de SEM-EDX sobre la superficie del concentrado masivo de galena soportaron estos resultados.

Capítulo 4. Concentrado Complejo de Cinc

En este capítulo se muestra el estudio del mecanismo de la disolución anódica de un concentrado complejo de cinc proveniente de un proceso de flotación (63.4% ZnS (esfalerita), 20.1% FeS₂ (pirita), 5% CuFeS₂ (calcopirita), 0.33% PbS (galena), 0.45% Cu₁₂Sb₄S₁₃ (tetrahedrita) y 0.4% FeAsS (Arsenopirita)), en 1.7 M de H₂SO₄, utilizando CPE's como electrodos de prueba. Se determinan los potenciales donde la oxidación de los diferentes metales toma lugar. Además, el estudio fundamental sobre este concentrado complejo de cinc, discute la factibilidad de disolver vía electroquímica, este tipo de concentrados. Esto podría ser para ser considerado como un proceso alternativo que permita recuperar a los diferentes metales contenidos en concentrados complejos, lo cual no es posible a través del proceso piro-hidrometalúrgico tradicional. Se seleccionó 1.7 M H₂SO₄ dado que esta es la concentración empleada industrialmente para la lixiviación de la calcina, ZnO_(s); además, por que en este medio la disolución anódica de esfalerita se ve favorecida respecto a HClO₄ y HCl.

4.1 Resultados y Discusión

4.1.1 Composición mineralógica del concentrado de cinc

El concentrado de cinc fue obtenido de la mina San Martín en el estado de Zacatecas (México). La composición mineralógica de este concentrado es mostrada en la Tabla 4. I.

Tabla 4. I. Composición mineralógica del concentrado de esfalerita empleado para el estudio electroquímico.

Compuesto		% masa
ZnS	(Esfalerita)	63.4
FeS ₂	(Pirita)	20.1
CuFeS ₂	(Calcopirita)	5.0
PbS	(Galena)	0.33
Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	(Tetrahedrita)	0.45
FeAsS	(Arsenopirita)	0.4

Esta composición fue calculada del análisis químico de la muestra y de la estequiometría. Estudios de Dispersión de Rayos-X, (EDX), sobre la esfalerita revelaron una concentración del 7.5 (% peso) de Fe y alrededor de 0.01 (% peso) de Cd como solución sólida, sustituyendo al Zn dentro de la estructura de la esfalerita. Estudios de EDX ayudaron a determinar la composición de la calcopirita y de la tetrahedrita. Además, estudios de EDX sobre el concentrado descartaron la presencia de pirrotita.

4.1.2 Estudio voltamperométrico del Concentrado de cinc en 1.7 M H₂SO₄.

En la **Figura 4.1** se muestran dos voltamperogramas trazados sobre CPE-concentrado de cinc en 1.7 M H₂SO₄ como electrolito. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa (**Figura 4.1 (a)**) y positiva (**Figura 4.1 (b)**), a partir del potencial de circuito abierto (236 mV vs SHE), sin agitación de electrolito. El intervalo de estudio fue de $-784 \leq E \leq 1316$ mV vs SHE con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

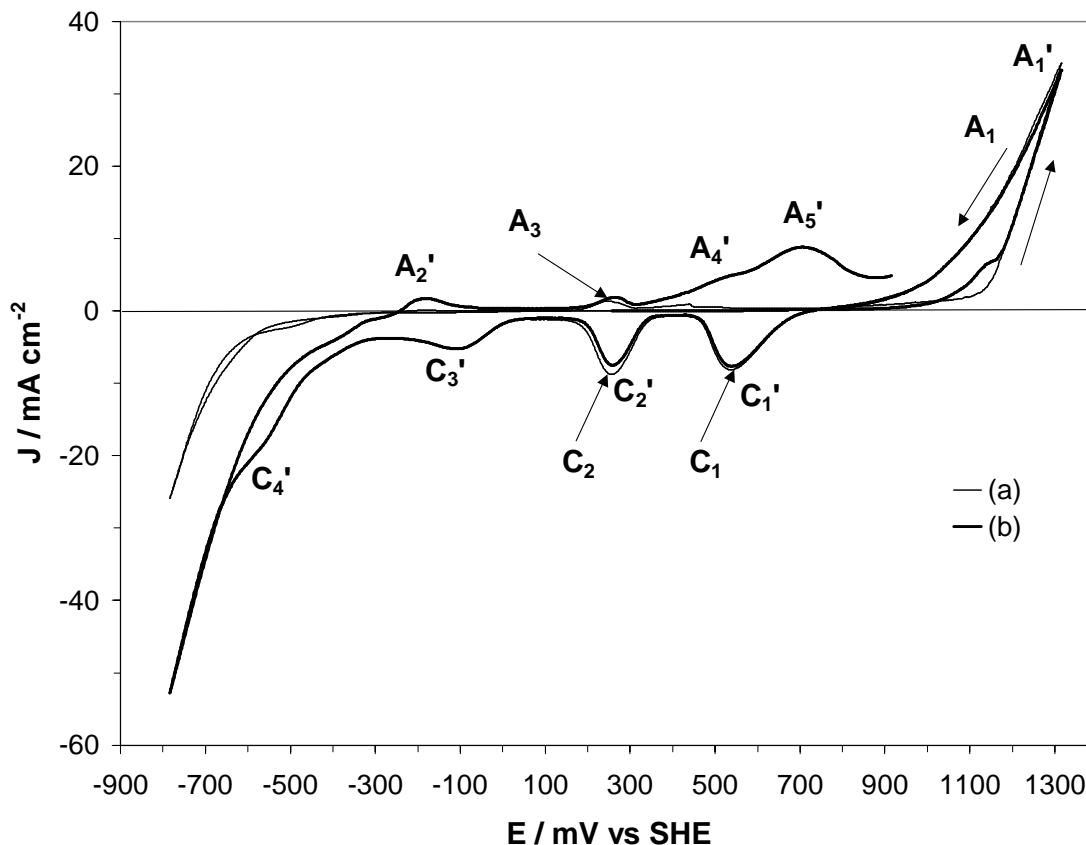


Figura 4.1. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en dirección: (a) negativa, (b) positiva.

Cuando el barrido de potencial inició en dirección negativa comenzaron a observarse corrientes apreciables de reducción hasta $E \sim -480 \text{ mV}$ (**Figura 4.1 (a)**). Al invertir el barrido de potencial se detectó un proceso de oxidación (A_3), a $215 \leq E \leq 315 \text{ mV}$. Hacia potenciales más positivos se detectó el denominado proceso (A_1), el cual presentó características de activación (es decir la corriente del barrido inverso es mayor que la del directo) a $715 \leq E \leq 1316 \text{ mV}$. Finalmente los procesos en (C_1) y (C_2) fueron detectados.

Cuando el trazado del voltamperograma inició en dirección positiva, se detectaron los procesos en (A_1'), los cuales nuevamente presentaron características de activación (**Figura 4.1 (b)**). Al invertir el barrido se detectaron los procesos (C_1'), (C_2'), (C_3') y (C_4'). Cuando

el barrido de potencial alcanzó valores de corriente positivas se detectaron los procesos (A_2'), (A_3'), (A_4') y (A_5').

Los procesos (C_1'), (C_2'), (C_3') y (C_4'), obtenidos cuando el voltamperograma fue iniciado en dirección positiva (**Figura 4.1 (b)**), podrían estar asociados con la reducción de los productos de oxidación de los diferentes minerales (A_1'), presentes en el concentrado. Para obtener más información al respecto, a continuación se muestra un estudio voltamperométrico variando los potenciales de inversión positivos $E_{\lambda+}$.

4.1.2.1. Estudio de los potenciales anódicos de inversión positivos ($E_{\lambda+}$) del concentrado de cinc en 1.7 M H_2SO_4 .

El estudio voltamperométrico variando los potenciales anódicos de inversión estuvo comprendido en el intervalo de potencial $615 \leq E_{\lambda+} \leq 1315$ mV, mientras que el límite catódico se mantuvo constante en -385 mV. La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} . Estos estudios fueron realizados sobre CPE-concentrado de cinc en 1.7 M H_2SO_4 .

En las **Figuras 4.2** y **4.3**, se muestran algunos de estos voltamperogramas trazados sin y con agitación de electrolito, respectivamente.

La corriente anódica de los voltamperogramas de la **Figura 4.2 (a)-(d)**, obtenidos sin agitación de electrolito, incrementó como función de $E_{\lambda+}$. A $E_{\lambda+}$ de 615 y 815 mV (**Figura 4.2 (a)-(b)**), se detectó (C_3') en el barrido inverso. A $E_{\lambda+}$ de 965 mV, apareció el proceso (C_2'), además de (C_3'), (**Figura 4.2 (c)**). A $E_{\lambda+}$ de 1175 mV, apareció (C_1'), además de (C_2') y (C_3') (**Figura 4.2 (d)**). Experimentos similares con agitación de electrolito a $E_{\lambda+} \leq 965$ mV (**Figura 4.3 (a)-(c)**), presentaron un comportamiento similar al obtenido sin agitación (**Figura 4.2 (a)-(b)**). Sin embargo, a $E_{\lambda+} = 1175$ mV, el proceso catódico (C_1) obtenido con agitación (**Figura 4.3 (d)**) fue cuatro veces mayor que el obtenido sin agitación, **Figura 4.2 (d)**; mientras que el proceso (C_2) fue dos veces mayor con agitación. Además, la forma de los picos (C_1) y (C_2) se hizo más angosta con agitación. Esto último

sugiere que los productos que se forman durante el barrido directo de potencial son especies sólidas adheridas al electrodo y su formación se ve favorecida con la agitación.

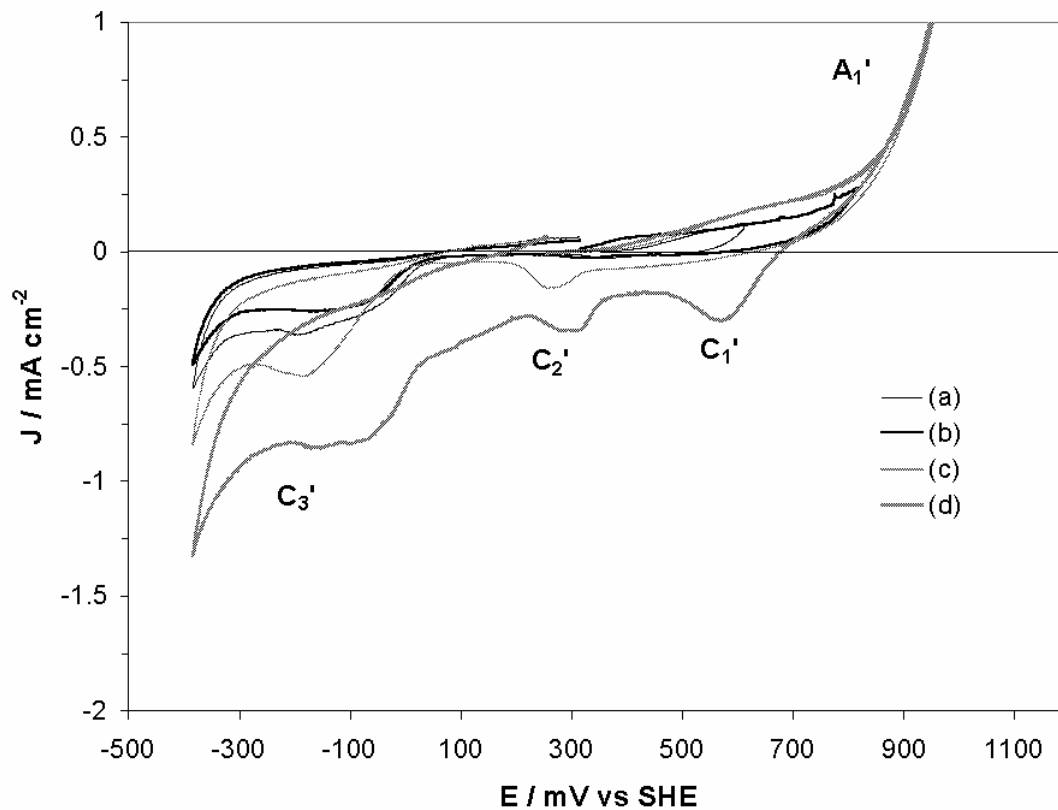


Figura 4.2. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (a) 615, (b) 815, (c) 965 y (d) 1175 mV vs SHE. Sin agitación de electrolito.

Los estudios de potenciales de inversión positivos ($E_{\lambda+}$) mostraron la aparición de diferentes especies químicas sobre la superficie del electrodo como función de $E_{\lambda+}$. Esto puede estar asociado con la oxidación de los diferentes minerales presentes en el concentrado. Es importante mencionar que en un estudio voltamperométrico, se presenta 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. Esta competencia no permitió la caracterización apropiada de los estados superficiales finales del concentrado complejo. A continuación, se muestra una estrategia electroquímica que pondrá en evidencia, el intervalo de potencial donde cada mineral es oxidado.

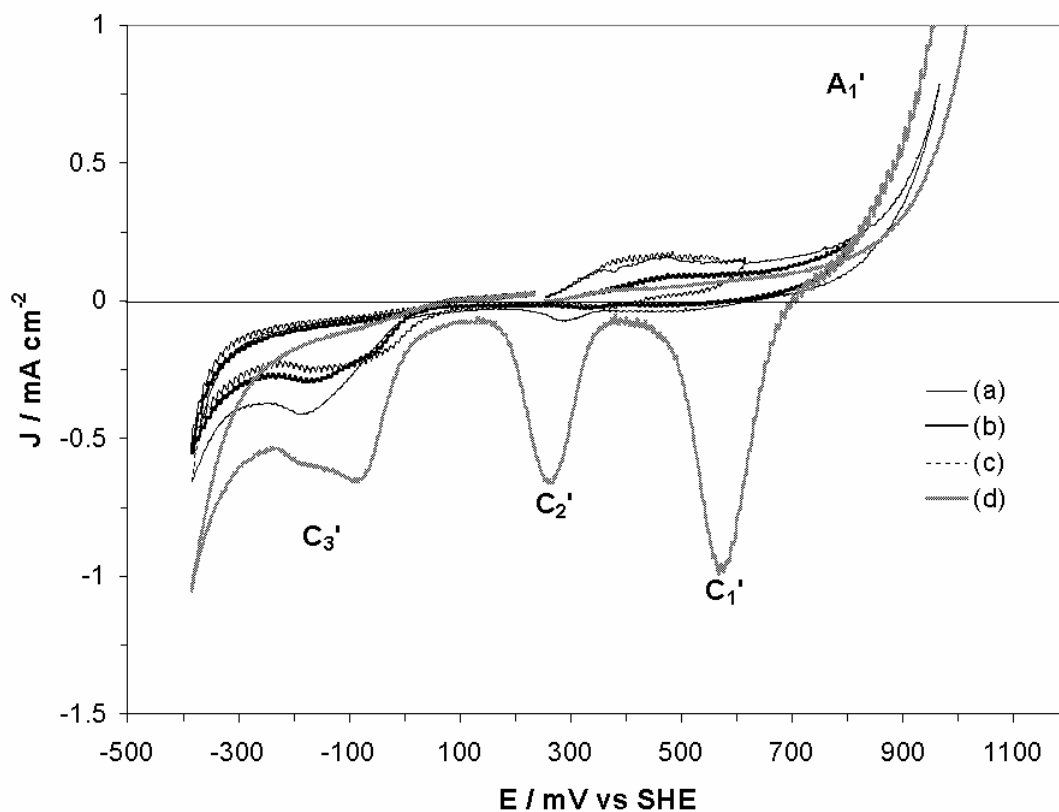


Figura 4.3. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva cambiando los potenciales anódicos de inversión ($E_{\lambda+}$): (a) 615, (b) 815, (c) 965 y (d) 1175 mV vs SHE. Con agitación de electrolito.

A través de un pulso de potencial anódico, E_{ap1} , sobre el CPE-concentrado de cinc, se concentrarán las especies químicas en la superficie del concentrado. Posteriormente, se caracterizan (por voltamperometría cíclica), los estados superficiales finales del concentrado modificado después del pulso de potencial. Por otro lado, se analiza el electrolito (por voltamperometría de redisolución anódica) para detectar a los metales que dejan el CPE-concentrado de cinc como función E_{ap1} .

4.1.3. Disolución anódica del concentrado de cinc a potencial constante.

Se estudió la oxidación del concentrado de cinc, imponiendo un pulso de potencial anódico constante, E_{ap1} , al CPE-concentrado de cinc durante 180 s. El intervalo de estudio fue $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV vs SHE. Estos estudios se llevaron a cabo empleando 1.7 M H_2SO_4 como electrolito. La imposición de E_{ap1} fue después de que el CPE-concentrado de cinc reposó 30 s en el electrolito. El OCP previo al comienzo del experimento fue de 236 mV. Todos los cronoamperogramas presentados en esta sección fueron los obtenidos sin agitación de electrolito.

Los cronoamperogramas típicos mostrados en la **Figura 4.4 (a)-(c)** (a E_{ap1} de 715, 915 y 1115 mV, respectivamente) muestran que la corriente aumenta como función de E_{ap1} . Del cronoamperograma obtenido a E_{ap1} de 715 (**Figura 4.4 (a)**) se observó que la corriente decae subsecuentemente con el tiempo, hasta que a $t = 40$ s ésta alcanza un estado estacionario. A $E_{ap1} = 915$ (**Figura 4.4 (b)**) el estado estacionario de corriente es alcanzado hasta $t = 140$ s. Las corrientes obtenidas sobre el CPE-concentrado de cinc a E_{ap1} de 1115 mV (**Figura 4.4 (c)**), fueron más cuantitativas que las obtenidas en las **Figuras 4.4 (a)-(b)**, además, a $E_{ap1} = 1115$ mV, no se alcanza a distinguir un estado estacionario de corriente.

De los cronoamperogramas (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**) se evaluaron las densidades de corriente a diferentes tiempos de muestreo (5, 10, 30, 90 y 180 s) y éstas fueron graficadas como función de E_{ap1} , (**Figura 4.5**).

De la tendencia de las curvas $J_{muestreo}$ vs E_{ap1} (**Figura 4.5 (a)**) puede observarse que la densidad de corriente incrementa de manera continua como función de E_{ap1} en todo el intervalo de estudio $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV. Es importante mencionar que a $E_{ap1} > 1095$ mV (**Figura 4.5 (a)**) la densidad de corriente incrementó abruptamente respecto a valores de $E_{ap1} \leq 1095$ mV.

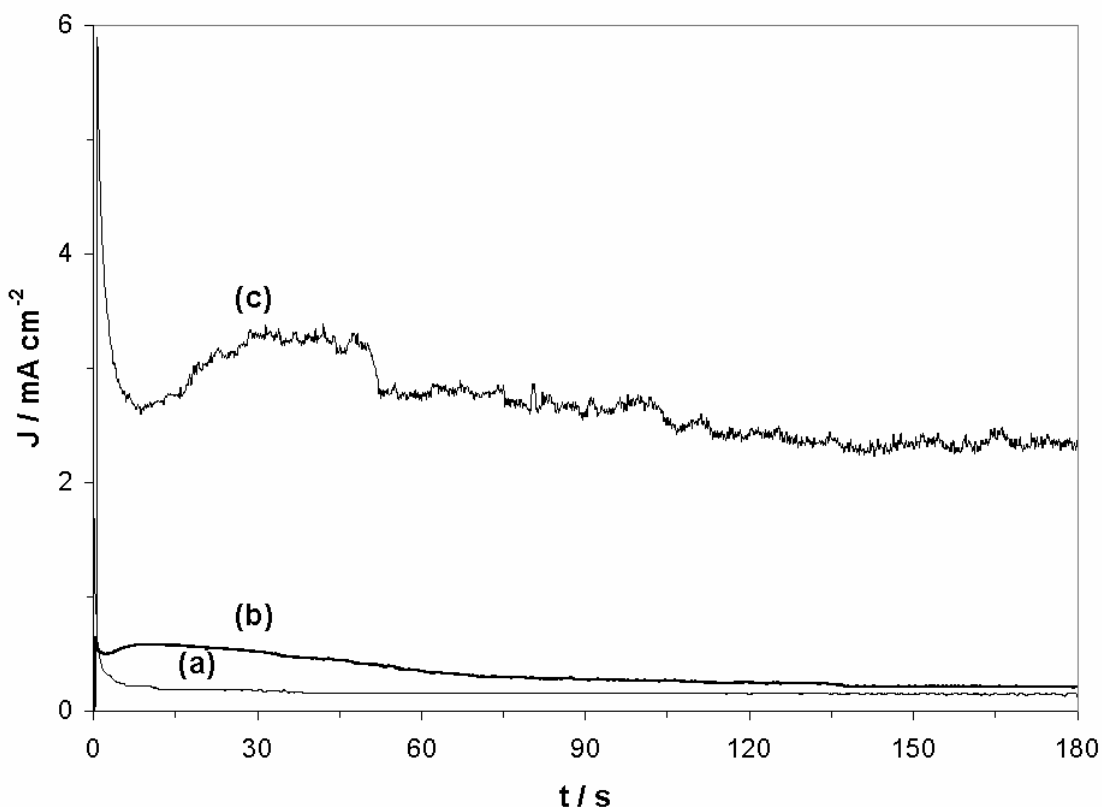


Figura 4.4. Transientes de corriente típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc 80:20% peso en 1.7 M H_2SO_4 . El potencial aplicado, E_{ap1} , fue: (a) 715, (b) 915 y (c) 1115 mV vs SHE. Sin agitación de electrolito.

En el intervalo de $615 \leq E_{\text{ap1}} \leq 765$ mV (**Figura 4.5 (b)**) se observa que la densidad de corriente disminuye ligeramente con el tiempo de muestreo, t_{muestreo} . Esto podría deberse a que los productos de oxidación (formados durante los estados iniciales de oxidación), inhiben parcialmente la electro-oxidación del concentrado. Sin embargo, a E_{ap1} de 815 mV ésta densidad permaneció invariante con t_{muestreo} , lo que sugiere que los procesos que están tomando lugar a este potencial podrían estar limitados por un proceso de transferencia de carga. A un potencial aplicado de $E_{\text{ap1}} = 865$ mV (**Figura 4.5 (b)**), la densidad de corriente incrementa como función del tiempo de muestreo. Esto podría sugerir que los productos de oxidación formados durante los estados iniciales de oxidación son susceptibles de ser reoxidados. Mientras que a $915 \leq E_{\text{ap1}} \leq 1095$ mV, este comportamiento se invierte. Finalmente, a $E_{\text{ap1}} > 1095$ mV (**Figura 4.5 (a)**) la densidad de corriente cambió ligeramente con t_{muestreo} .

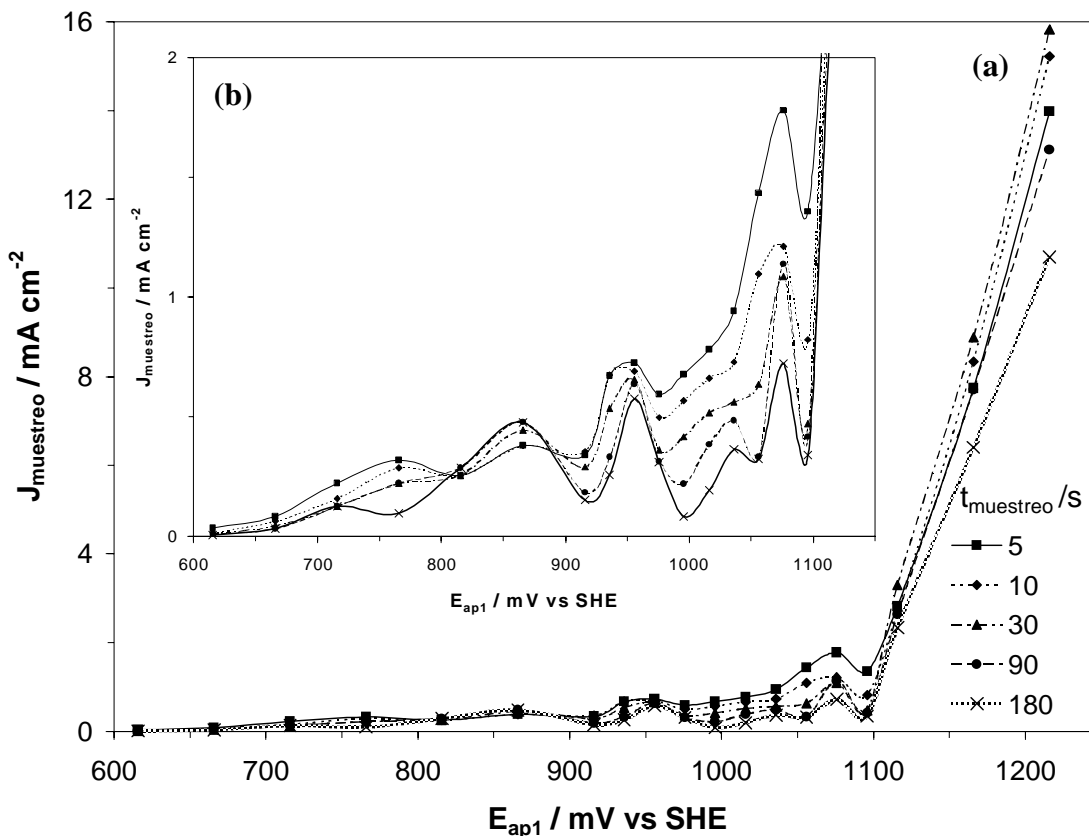


Figura 4.5. Densidades de corriente evaluadas a diferentes tiempos de muestreo a partir de los transientes típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H_2SO_4 (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**). (a) muestra el rango completo de E_{ap1} , (b) es una ampliación de (a). Los tiempos de muestreo son mostrados en la Figura. Sin agitación de electrolito.

La variación de $J_{muestreo}$ con $t_{muestreo}$ a los diferentes E_{ap1} (**Figura 4.5**), evidencian la complejidad de las reacciones de oxidación a cada E_{ap1} . Por otro lado, el cambio en las magnitudes de $J_{muestreo}$ en todo el intervalo de potencial ($615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV), también sugieren que los procesos de oxidación podrían estar involucrando diferentes reacciones con diferentes número de e^- como función de E_{ap1} . Con el propósito de obtener más información a este respecto, a continuación se muestra la carga evaluada a partir de los cronoamperogramas (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**), la cual fue graficada como función de E_{ap1} , (**Figura 4.6**). Es importante mencionar que la evaluación de las cargas fue a través de la integración de las curvas I-t desde un tiempo cero hasta 180 s.

En la **Figura 4.6** se muestran cuatro zonas de potencial, donde la variación de la carga presenta una tendencia similar como función del pulso anódico, E_{ap1} . La primera zona se encuentra comprendida en el intervalo $615 \leq E_{ap1} < 815$ mV, la segunda a $815 \leq E_{ap1} \leq 955$ mV, la tercera a $955 < E_{ap1} \leq 1095$ mV y la cuarta a $1095 < E_{ap1} \leq 1215$ mV. En esta última se presenta un cambio abrupto en la carga respecto a las otras tres zonas de potencial. Es importante mencionar que la electro-disolución del concentrado es progresiva, dado que Q_a se vió favorecida como función de E_{ap1} . No obstante, la carga obtenida a $615 \leq E_{ap1} \leq 765$ mV fue muy pequeña respecto a $E_{ap1} \geq 815$ mV. Esto último podría sugerir que la oxidación puede estar limitada por la formación de una película pasiva (formada durante los estados iniciales de oxidación), o bien, que la cinética de oxidación del mineral, que está siendo oxidado, a $615 \leq E_{ap1} \leq 765$ mV, es lenta.

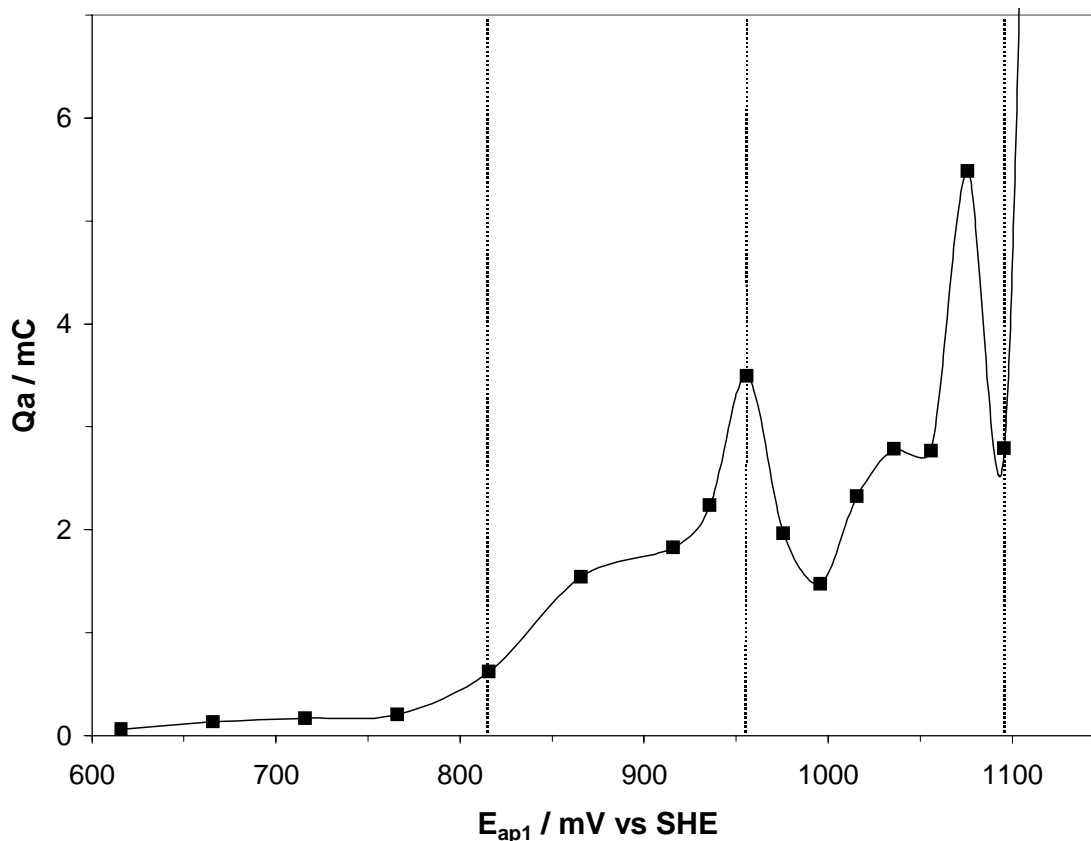


Figura 4.6. Cargas evaluadas a partir de los transientes típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc (80:20% peso) en 1.7 M H_2SO_4 (similares a los mostrados en la **Figura 4.4**). Sin agitación de electrolito.

El incremento en la magnitud de las cargas como función de E_{ap1} (**Figura 4.6**), podría corresponder a la oxidación de los diferentes minerales presentes en el concentrado. Por otro lado, es importante mencionar que las tendencias de la $j_{muestreo}$ vs E_{ap1} a los diferentes $t_{muestreo}$ (**Figura 4.5**) pusieron en evidencia la complejidad de las reacciones que están tomando lugar a los diferentes pulsos de oxidación, E_{ap1} . Sin embargo, ambos análisis no son suficientes para asignar reacciones asociadas a la oxidación de los diferentes minerales. Por lo tanto, a continuación, se analiza tanto el electrolito, como los estados superficiales finales después de que el CPE-concentrado de cinc fue oxidado a cada E_{ap1} (similar a la **Figura 4.6**). Esta estrategia permitirá conocer el dominio de potencial donde cada mineral (contenido en el concentrado complejo) es oxidado.

4.1.4. Análisis de los metales contenidos en el electrolito después de la disolución anódica del CPE-concentrado de cinc a un pulso de potencial constante.

Para el análisis de los diferentes iones metálicos electrodisueltos en la solución después de que el CPE-concentrado de cinc fue sometido a un pulso anódico, E_{ap1} , se empleó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Los detalles experimentales fueron descritos en el capítulo 2.

En la **Figura 4.7 (a)**, se muestran los ASV de pulso diferencial (obtenidos en la solución después de que el CPE-concentrado de cinc fue sometido a un pulso de potencial, E_{ap1}), en el intervalo de $615 \leq E_{ap1} \leq 815$ mV. Estos son comparados con uno trazado en el electrolito fresco. El voltamperograma de pulso diferencial trazado en el electrolito fresco mostró trazas de plomo ($-385 < E < -285$ mV) y Cobre ($100 < E_{ap1} < 215$ mV) contenidas en el H_2SO_4 utilizado. Los voltamperogramas que caracterizan el electrolito después del pulso de potencial anódico, sobre el CPE-concentrado de cinc, a los $E_{ap1} = 615, 715$ y 815 mV, muestran la redisolución de cinc y plomo (**Figura 4.7 (a)**). Además, la cantidad de estos metales en el licor aumenta ligeramente con E_{ap1} . No es muy apreciable la presencia de cobre proveniente de la electro-oxidación del concentrado.

En la segunda zona de oxidación del concentrado (815 ≤ E_{ap1} ≤ 955 mV), **Figura 4.7 (b)**, fue apreciable la presencia de cobre en el licor, además, de cinc y plomo.

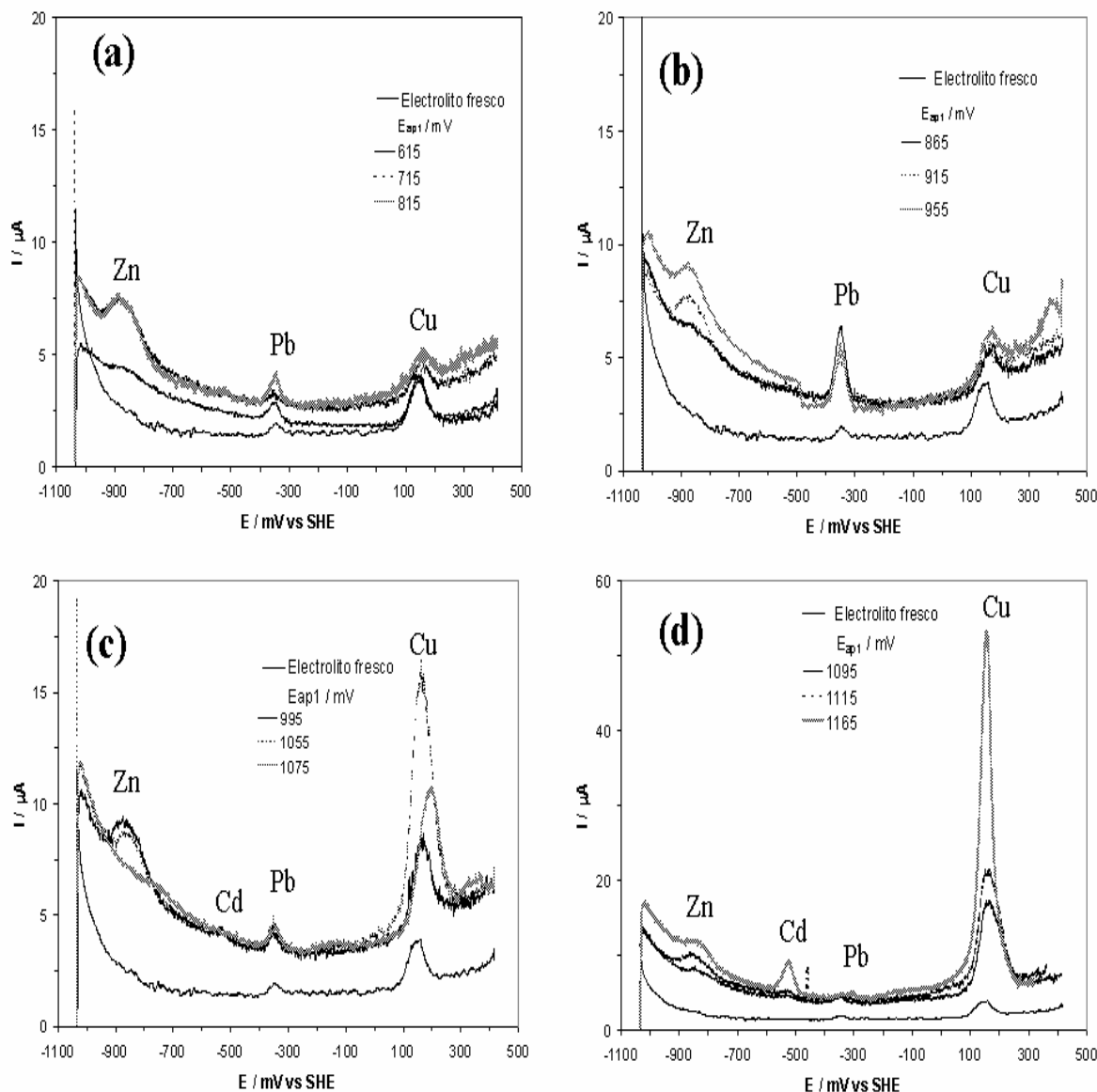


Figura 4.7. Voltamperogramas de redisolución anódica (ASV) para detectar metales en el electrolito (después de un pulso anódico sobre CPE-concentrado de cinc, similar a los mostrados en **Figura 4.6**). Los pulsos de oxidación, E_{ap1} , son mostrados dentro de la Figura. Antes del análisis por ASV, se adicionó una cantidad de Hg(II) para obtener una $[Hg^+] = 2 \cdot 10^{-5}$ M y se ajustó el electrolito a pH 4.20. La deposición fue a -1485 mV vs SHE por 30 s. La voltamperometría de pulso diferencial fue empleada para la redisolución anódica: $v = 5$ mV s^{-1} , periodo de pulso, 0.10 s y amplitud de pulso, 10 mV.

La cantidad de cobre en el licor incrementó en la tercera zona de oxidación ($955 < E_{ap1} \leq 1095$ mV) (**Figura 4.7 (c)**), respecto a lo observado en **Figura 4.7 (b)**. Este incremento fue aún mayor en la cuarta zona de oxidación, ($1095 < E_{ap1} \leq 1215$ mV), **Figura 4.7 (d)**. También se detectó cinc y plomo en estos dos últimos intervalos de E_{ap1} (**Figura 4.7 (c)-(d)**). Llama la atención que a $995 \leq E_{ap1} \leq 1115$ mV, comenzaron a detectarse trazas de cadmio (**Figura 4.7 (c)-(d)**), el cual no había sido detectado a $E_{ap1} < 995$ mV, (**Figura 4.7 (a)-(b)**) y a $E_{ap1} = 1165$ mV, el pico de la redisolución de cadmio fue más cuantitativo.

Es importante mencionar que la presencia de cobre y cinc dentro de la amalgama de mercurio forma una aleación intermetálica de cinc-cobre [Copely et al., 1974; Daryl et al., 1979]. Esta aleación impidió hacer una estimación cuantitativa de los metales en el licor. Sin embargo, ha sido posible distinguir a los metales que van dejando el concentrado complejo de cinc como función del potencial de oxidación, E_{ap1} .

De las voltamperometrías de redisolución anódica (**Figura 4.7 (a)-(d)**) se evaluaron las corrientes de los picos asociados a cinc, cadmio, plomo y cobre. A estas corrientes se les restó la corriente correspondiente a las trazas de plomo y cobre contenidas en el ácido sulfúrico empleado, así como las corrientes capacitivas. La magnitud de las corrientes de los picos de redisolución anódicos (I_{pra}), para cada metal, fue graficada como función del pulso de oxidación, E_{ap1} , (**Figura 4.8**).

De la **Figura 4.8 (b)** fue posible distinguir que la electrodisolución de cinc fue continua en todo el dominio del pulso de potencial estudiado, $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV; además esta disolución permaneció constante en todo este intervalo de potencial. El comportamiento de la disolución de plomo fue similar a la obtenida para cinc, sólo que las I_{pra} fueron menores. Además, la disolución de plomo alcanzó su máximo a $E_{ap1} = 865$ mV y después de este valor, la corriente disminuyó y se mantuvo constante. La I_{pra} para el Cu comenzó a ser cuantitativa a partir de $E_{ap1} > 815$ mV y a $995 \leq E_{ap1} \leq 1095$ mV, **Figura 4.8 (b)**, esta disolución se incrementó moderadamente con E_{ap1} . Finalmente, a $E_{ap1} > 1075$ mV, la redisolución anódica de cobre creció abruptamente con E_{ap1} , **Figura 4.8 (a)**. La detección de cadmio en el licor comenzó a darse a partir de $E_{ap1} > 995$ mV, **Figura 4.8 (b)**. Es

importante mencionar que a pesar del poco cadmio en el concentrado fue posible detectar su electrodisolución. Esto demuestra la alta resolución de la ASV utilizada en este trabajo.

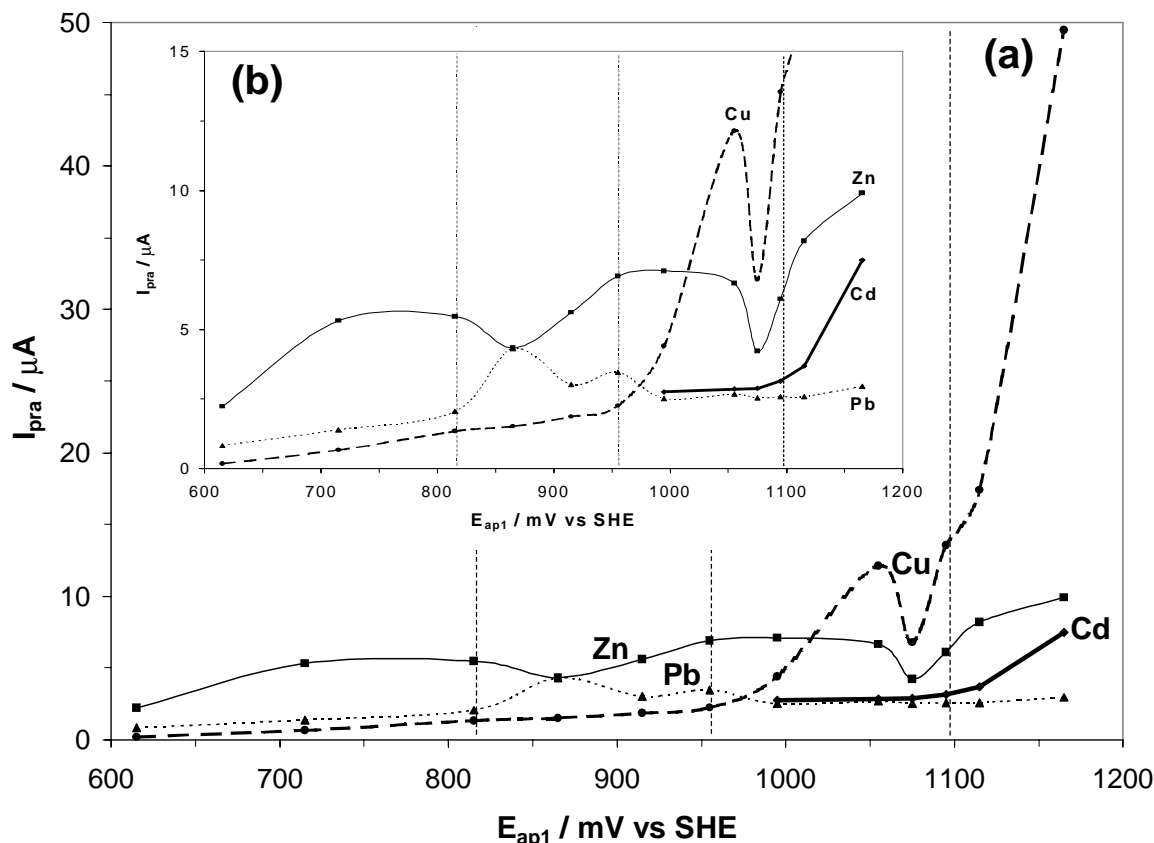


Figura 4.8. (a) Corrientes de los picos de redisolución anódica (I_{pra}) obtenidas en el licor que contiene a los diferentes metales electrodisueltos después de que el CPE-concentrado de cinc fue oxidado a los diferentes pulsos anódicos, E_{ap1} . (b) Es una ampliación de (a). Las I_{pra} fueron evaluadas de la **Figura 4.7**.

De los resultados obtenidos a través del análisis en el licor resultante, provenientes de la oxidación anódica del CPE-concentrado de cinc, ha sido posible distinguir a los metales que van dejando el concentrado complejo de cinc como función del potencial de oxidación, E_{ap1} . Destaca que el cinc y plomo fueron detectados en todo el dominio de E_{ap1} , $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV. Mientras que el cobre se detectó a partir de $E_{ap1} \geq 815$ mV y su concentración se incrementó como función de E_{ap1} . Además, a partir de $E_{ap1} > 1095$ mV comenzó a detectarse cadmio.

A pesar de que la esfalerita se encuentra en una cantidad mayor (63.4%) que la calcopirita (5%), la cantidad de iones cinc provenientes de la disolución anódica del CPE-concentrado es menor que la cantidad de iones cobre, particularmente a $E_{ap1} > 1000$ mV. Esto indica que la cinética de electrooxidación de esfalerita es mucho más pequeña que la de calcopirita. Esto también está de acuerdo con lo mostrado en la **Figura 4.6**. La diferencia en las cinéticas de electrooxidación entre la esfalerita y la galena podría deberse a las diferencias en sus propiedades semiconductoras.

Con el propósito de complementar el estudio de la disolución anódica del concentrado de cinc, a continuación se muestra la caracterización voltamperométrica de los estados superficiales finales del concentrado modificado, después de la oxidación del CPE-concentrado de cinc a los diferentes pulsos de oxidación, E_{ap1} , (similares a los mostrados en la **Figura 4.6**). Esta caracterización fue realizada en un electrolito fresco libre de productos de disolución anódica.

4.1.5. Caracterización voltamperométrica de los estados superficiales finales del CPE-concentrado de cinc modificado después de su oxidación anódica a potencial constante.

La caracterización de los estados superficiales finales del CPE-concentrado de cinc modificado después de la oxidación a potencial constante, E_{ap1} , (similares a los mostrados en la **Figura 4.6**), fue a través de la técnica de voltamperometría cíclica [Nava et al., 2002]. Esta caracterización fue realizada en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 . La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un pulso de potencial de oxidación constante, E_{ap1} , durante 180 s sobre el CPE-concentrado de cinc, sin agitación de electrolito. La imposición de E_{ap1} fue después de que la interfase reposó 30 s en el electrolito. El intervalo de estudio fue $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV vs SHE.

- II) Este electrodo modificado se enjuaga con agua desionizada y después, el electrodo se introduce en un electrolito recién preparado (1.7 M H_2SO_4), donde reposa 30 s.
- III) Se traza el voltamperograma a partir del OCP a 100 mV s^{-1} .

En las **Figuras 4.9-4.13** se muestran los voltamperogramas que caracterizan a los productos de oxidación formados en la superficie del CPE-concentrado de cinc, a los diferentes pulsos de oxidación, E_{ap1} . Estos voltamperogramas fueron trazados en electrolito recién preparado, 1.7 M de ácido sulfúrico, sin agitación de electrolito. Además, estos voltamperogramas de caracterización fueron comparados con uno trazado sobre el CPE-concentrado de cinc fresco.

Los voltamperogramas mostrados en la **Figura 4.9** (correspondientes a las superficies modificadas en el intervalo de $615 \leq E_{\text{ap1}} \leq 865 \text{ mV}$), fueron trazados en dirección positiva. En las superficies oxidadas a E_{ap1} de 615, 715 y 865 mV (**Figura 9 (b)-(d)**), se detectaron corrientes anódicas menores que la obtenida sobre el concentrado fresco (**Figura 4.9 (a)**). Además, las variaciones de corriente observadas en los voltamperogramas (**Figuras 4.9 (c)-(d)**), indican la presencia de una alta resistencia en el electrodo de trabajo provocando alteraciones en las respuesta de corriente. Tales alteraciones impiden hacer una comparación apropiada con la curva de la **Figura 4.9 (b)**.

En la **Figura 4.10**, se muestran cuatro voltamperogramas similares a los mostrados en la **Figura 4.9**, sólo que estos fueron iniciados en la dirección negativa. El que caracteriza la superficie después de un pulso de oxidación a $E_{\text{ap1}} = 615 \text{ mV}$ (**Figura 4.10 (b)**), presenta un proceso (C_3'') que no fue detectado en el concentrado fresco (**Figura 4.10 (a)**). Además, en el obtenido después de la oxidación a $E_{\text{ap1}} = 715 \text{ mV}$ (**Figura 4.10 (c)**), este proceso se encuentra mejor definido. Mientras que en el trazado después de $E_{\text{ap1}} = 865 \text{ mV}$ (**Figura 4.10 (d)**), los procesos de reducción cambian. En la bibliografía [Nava et al., 2002, Hamilton y Woods, 1981] se ha reportado que el proceso (C_3'') corresponde a la reducción de azufre elemental de acuerdo con la ecuación:

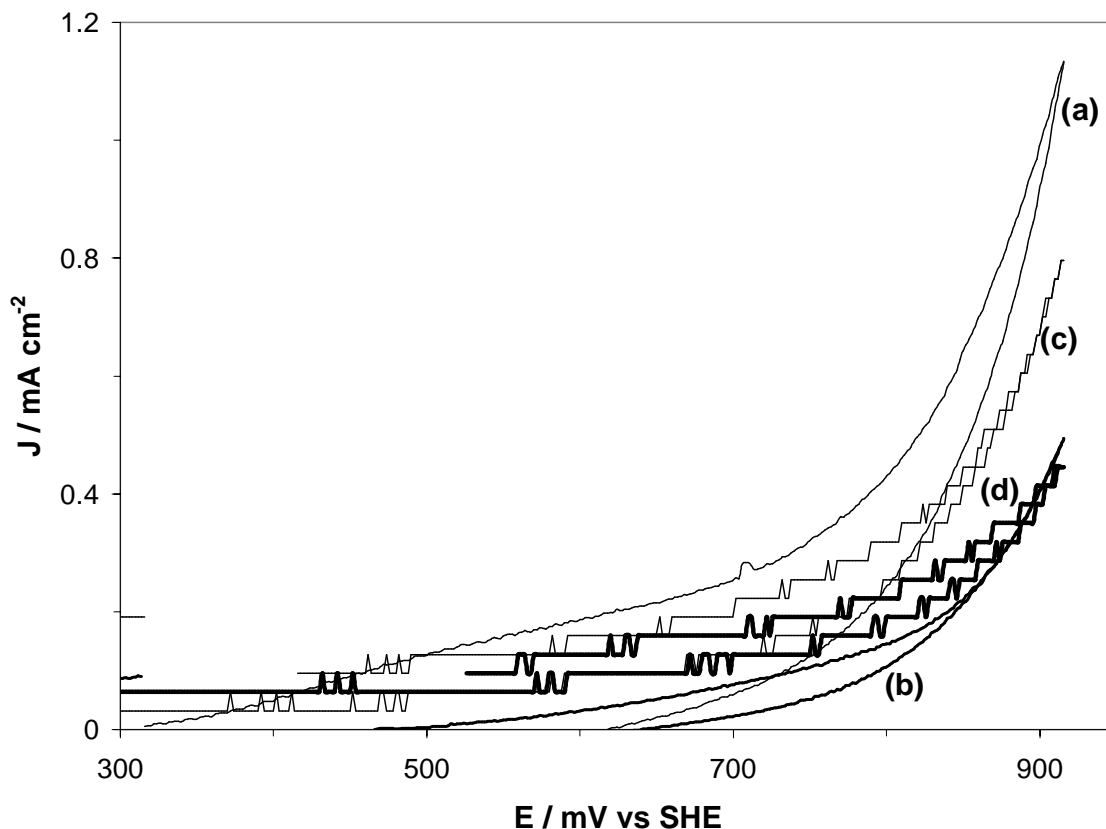


Figura 4.9. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) 615, (c) 715 y (d) 865 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva a partir del OCP, sin agitación de electrolito.



De esta manera se propone que la pasivación presentada en los voltamperogramas sobre la superficie modificada de la **Figura 4.9 (b)-(c)** corresponde a la presencia de azufre elemental sobre la superficie del concentrado, donde al parecer el azufre formado a $E_{\text{ap1}} = 615 \text{ mV}$ (**Figura 4.9**) es más compacto. Considerando que el análisis del licor a $615 \leq E_{\text{ap1}} < 815 \text{ mV}$ indica que el cinc y el plomo dejan el concentrado (**Figura 4.8**), las reacciones que se proponen en este intervalo de potencial, pueden ser las descritas por las ecuaciones (4.2) y (4.3):

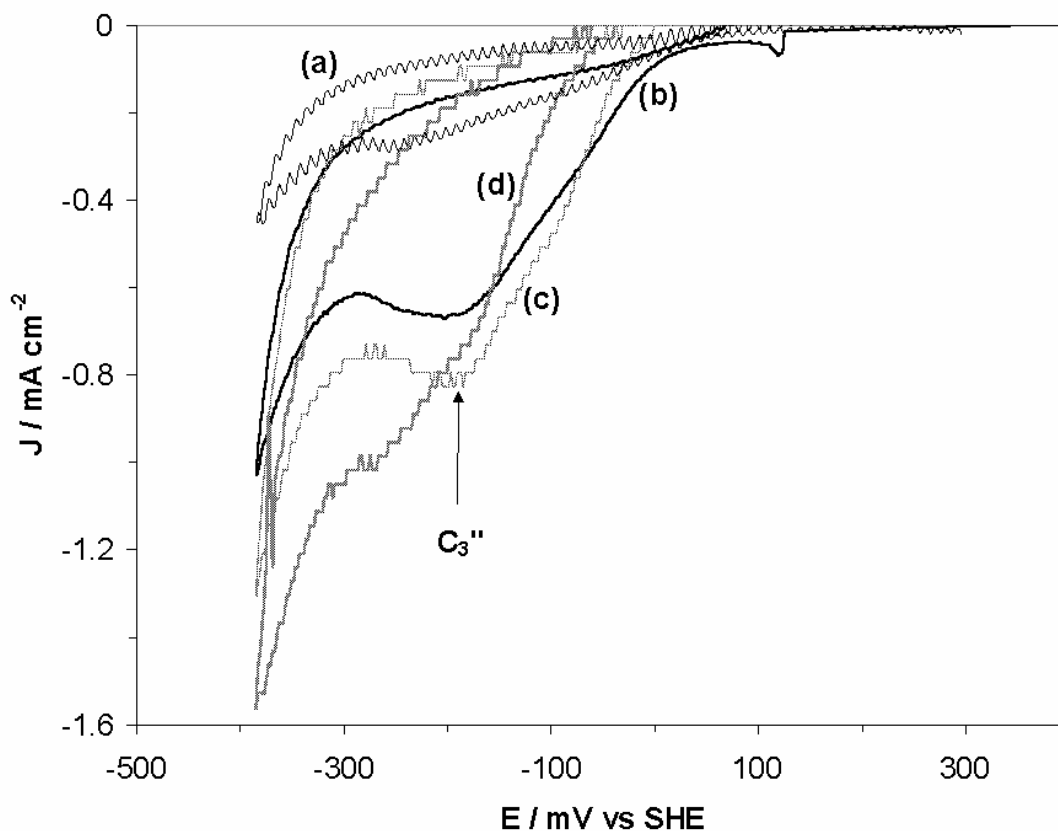
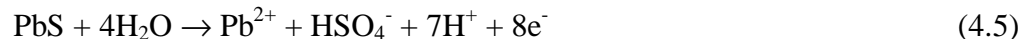
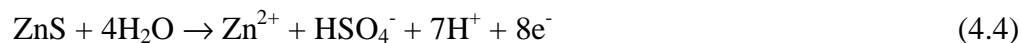


Figura 4.10. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20 % peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) $E_{\text{ap1}} = 615$, (c) 715 y (d) 865 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.



En este intervalo de potencial, $615 \leq E_{\text{ap1}} < 815 \text{ mV}$, la cantidad de plomo disuelto es inferior al necesario para que se forma el precipitado de sulfato de plomo (ver **Figura 4.8 (b)**). Esto está de acuerdo con un estudio electroquímico comparativo sobre galena y esfalerita reportado por Cisneros-González et al., 2000. Además, estos mismos autores informaron que a $E \geq 815 \text{ mV vs SHE}$ la esfalerita y galena se oxidan hasta sulfatos de acuerdo con las ecuaciones (4.4) y (4.5):



Esto puede explicar la desaparición del pico (C_3'') cuando la oxidación del concentrado toma lugar a $E_{ap1} = 865$ mV (**Figura 4.10 (d)**). Además, en el análisis de los metales electrodisueltos en el licor (**Figura 4.8 (b)**), se observó que la disolución de plomo alcanzó su máximo a $E_{ap1} = 865$ mV, lo cual también sugiere que a este potencial se forma sulfato. Mientras que a $E_{ap1} > 865$ mV, la I_{pra} disminuye y se mantiene constante, lo cual sugiere que el plomo (II) ya no es soluble y que precipita en forma de sulfato de plomo.

Verbaan y Crundwell, 1986, han reportado que la oxidación de esfalerita por medio de la reducción de oxígeno o bien iones férricos, tiene bajas cinéticas de disolución. Ellos atribuyen estas bajas cinéticas a que el ZnS es un semiconductor del tipo n, donde la difusión de los portadores de carga minoritarios (huecos), desde el seno del semiconductor hasta la superficie, determinan el proceso de transferencia de carga. En este trabajo se obtuvieron bajas velocidades de electro-oxidación, evidenciadas en las densidades de corriente de muestreo ($j_{muestreo}$) evaluadas a los diferentes $t_{muestreo}$ en el intervalo de potencial comprendido entre $615 \leq E_{ap1} < 815$ mV, (**Figura 4.5**). Estas cinéticas lentas de electro-oxidación pueden también estar asociadas a las propiedades semiconductoras de la esfalerita; además, de la pasivación originada por la formación de azufre elemental (sobre la superficie de esfalerita), durante la oxidación.

En la **Figura 4.11** se muestran los voltamperogramas iniciados en la dirección negativa del CPE-concentrado de cinc, modificado por el pulso de oxidación en el intervalo de $815 < E_{ap1} \leq 955$ mV vs SHE. En los voltamperogramas trazados después de E_{ap1} de 915 y 955 mV, (**Figura 4.11 (b)-(c)**), se detectó el par (C_1)/(A_5), el cuál no fue observado sobre concentrado fresco, (**Figura 4.11 (a)**). El par (C_1)/(A_5) fue más importante conforme el pulso de potencial (E_{ap1}) fue mayor. Es importante mencionar que en los voltamperogramas obtenidos sobre la superficie modificada (**Figura 4.11 (b)-(c)**), también apareció un proceso de reducción (C_2).

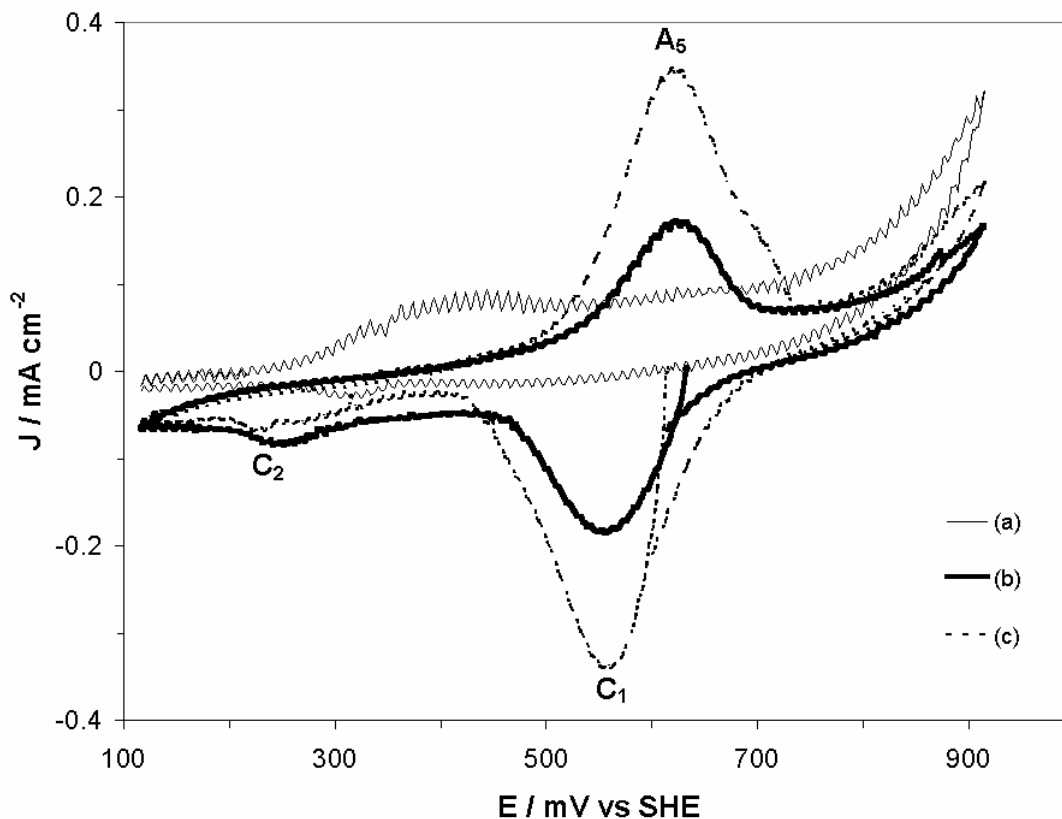
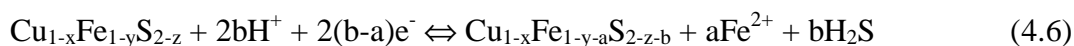


Figura 4.11. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) $E_{\text{ap1}} = 915$, (c) 955 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

Los picos (C_1)/(A_5) están separados aproximadamente 60 mV, sugiriendo una reacción rápida (**Figura 4.11 (b)-(c)**). Esta reacción puede estar asociada con la reducción-oxidación de un polisulfuro de cobre y hierro. En este trabajo se propone que el proceso (C_1)/(A_5) corresponde a la reacción directa e inversa descrita por la ecuación:

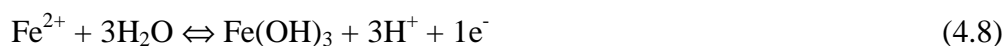


Esta reacción fue propuesta, considerando que diversos investigadores [Lázaro et al., 1995, Arce y González, 2002, Lu et al., 2000, Elsherief, 2002] han informado que la oxidación de calcopirita en medio de ácido sulfúrico, puede ser descrita de acuerdo con:



Además, el moderado incremento de cobre en el licor apoya esta discusión, (ver **Figura 4.8** a $815 < E_{\text{ap1}} \leq 955$ mV).

Gardener y Woods 1979, mostraron que el proceso de reducción (C_2) corresponde la reducción de un hidróxido de hierro proveniente de la disolución anódica de la calcopirita de acuerdo con:



La presencia de hidróxido de hierro en la interface sugiere que el hierro (II) a estos potenciales no es estable y que se encuentra como hierro (III). Además, es probable que una parte del hierro, producto de la electrodisolución de calcopirita (ecuación 4.7), se encuentre como iones férricos, los cuales pueden estar difundiendo al seno de la solución durante la electrólisis:



Mientras que el azufre, también producto de la electrodisolución de calcopirita (ecuación 4.7), debe oxidarse a sulfatos:



Por otro lado, es importante mencionar que el proceso catódico (C_2) también ha sido reportado en estudios sobre pirita [Hamilton y Woods, 1981, Giannetti et al., 2001], donde el hidróxido de hierro proviene de la oxidación de pirita.

Es importante mencionar que el proceso de oxidación de calcopirita en este concentrado complejo de cinc, se vió desplazado 300 mV vs SHE respecto a lo encontrado por otros autores [Lázaro et al., 1995, Arce y González, 2002, Lu et al., 2000, Elsherief, 2002], quienes trabajaron sólo con calcopirita. Esta diferencia puede estar asociada a las interacciones galvánicas que sufre la calcopirita por la presencia esfalerita y galena presentes en el concentrado complejo, quiénes termodinámicamente pueden retrasar la oxidación de calcopirita.

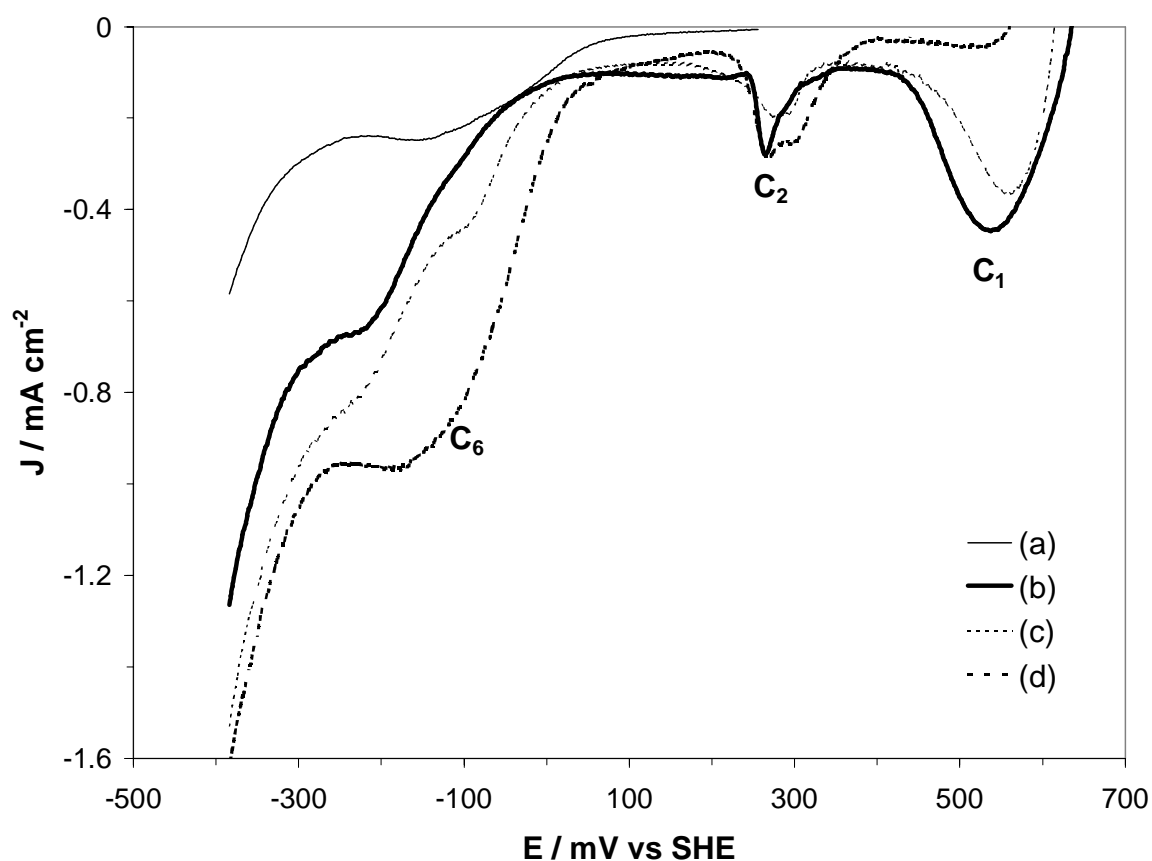
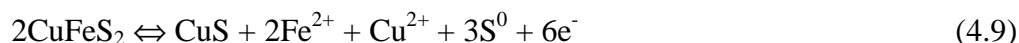


Figura 4.12. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H_2SO_4 ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) 975, (c) 1015 y (d) 1075 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

Por otro lado, el análisis de los metales disueltos en el licor, en el intervalo $815 < E_{ap1} \leq 955$ mV (**Figura 4.8**), pone en evidencia que la oxidación de calcopirita, esfalerita y galena ocurren de manera simultánea, dado que además de cobre, también fue detectado cinc y plomo en el licor. Las reacciones de oxidación para la esfalerita y galena son descritas por las ecuaciones 4.4 y 4.5.

Los voltamperogramas que caracterizan a los productos de oxidación formados sobre el CPE-concentrado de cinc, modificado después del pulso anódico a E_{ap1} de 975, 1015 y 1075 mV, son mostrados en la **Figura 4.12 (b)-(d)**. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado fresco (**Figura 4.12 (a)**). Llama la atención que el proceso (C_1) disminuyó conforme E_{ap1} fue más positivo, hasta que éste desapareció cuando el pulso de potencial fue $E_{ap1} = 1075$ mV (**Figura 4.12 (d)**). Mientras que el proceso (C_6), fue más apreciable conforme el pulso anódico alcanzó valores más positivos. El proceso (C_2) no varió con E_{ap1} . Además, el análisis de los metales disueltos en licor (**Figura 4.8 a $955 < E_{ap1} \leq 1095$ mV**), indica una disolución más cuantitativa de cobre en este dominio de potencial, respecto a los obtenidos a $E_{ap1} < 955$ mV (**Figura 4.8**). Esto podría sugerir un cambio en el mecanismo de oxidación de calcopirita.

El incremento de (C_6) y la disminución de (C_1) como función del pulso de potencial (E_{ap1}) (**Figura 4.12 (b)-(d)**), podría indicar la transición de los productos de oxidación de calcopirita, desde un sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico (ecuación 4.7) hasta covelita, (ecuación 4.9) [Gardener y Woods, 1979, Yuehua et al., 2002]:



Nuevamente la detección del proceso (C_2) indica la presencia de hidróxidos de hierro. Esto último sugiere que el hierro (II) producido por la ecuación 4.9, se encuentra en forma hierro (III), ecuación 4.7' y 4.8. Mientras que el azufre es oxidado hasta sulfatos, ecuación 4.7''.

Por lo antes discutido, en este trabajo se sugiere que el proceso que ocurre en (C₆), **Figura 4.12 (d)**, corresponde a la reducción de covelita (formado previamente a $E_{ap1} \geq 1075$ mV), a calcocita, (ecuación 4.10):



Un comportamiento similar al proceso obtenido en (C₆), Figura 4. 12 (d), es detectado cuando la covelita es reducida a calcocita en ácido sulfúrico, [Arce y González, 2002].

Por otro lado, la detección cinc y plomo en el electrolito (**Figura 4.8**), también fue cuantitativa. Esto sugiere que a $955 < E_{ap1} \leq 1095$ mV, la oxidación de esfalerita y galena, ecuaciones 4.4 y 4.5, ocurren de manera simultánea con la oxidación de calcopirita, ecuaciones 4.7 y 4.9.

Finalmente, se caracterizan los estados superficiales finales de CPE-concentrado de cinc modificado, después de que fue sometido a pulsos de oxidación en el intervalo de $1095 < E_{ap1} \leq 1215$ mV, (**Figura 4.13**). Los voltamperogramas trazados sobre el concentrado modificado a E_{ap1} de 1115 y 1165 mV (**Figura 4.13 (b)-(c)**) muestran procesos de reducción y oxidación mucho mayores que los obtenidos sobre concentrado fresco (**Figura 4.13 (a)**). Además, la carga asociada a estos procesos fue mucho mayor que las obtenidas a $E_{ap1} \leq 1095$ mV (**Figuras 4.9-4.12**).

El voltamperograma a E_{ap1} de 1115 mV (**Figura 4.13 (b)**), mostró el par (C₅)/(A₆), además del proceso (C₂)/(A₄) (reacción inversa y directa de ecuación 4.8). Estos procesos desaparecieron a E_{ap1} de 1165 mV (**Figura 4.13 (c)**), y el voltamperograma fue muy resistivo.

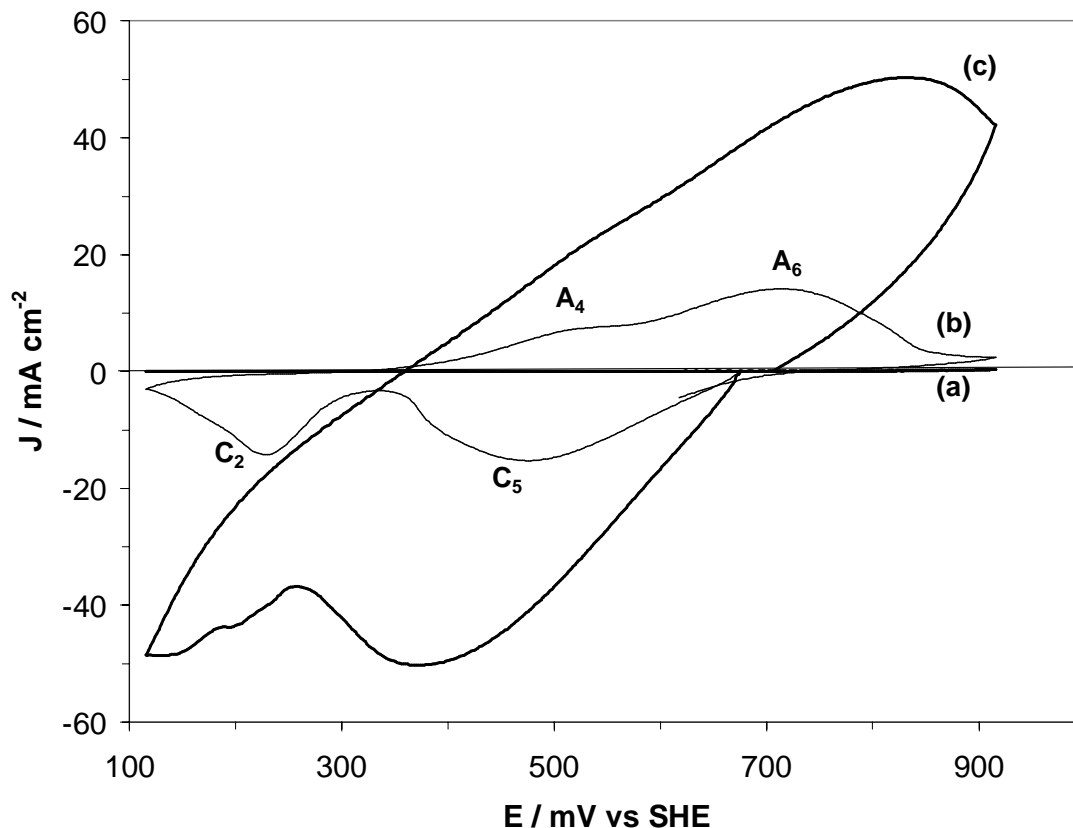
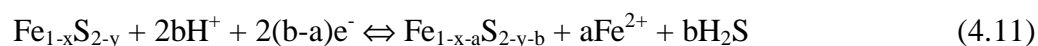


Figura 4.13. Voltamperogramas típicos obtenidos sobre CPE-concentrado de cinc modificado 80:20% peso en un electrolito recién preparado, 1.7 M H₂SO₄ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El electrodo modificado fue enjuagado y sumergido en electrolito fresco donde se dejó reposar por 30s antes del trazado del voltamperograma. El CPE-concentrado de cinc fue oxidado a través de un pulso anódico, E_{ap1} : (b) 1115, (c) 1165 mV, durante 180 s en cada pulso. Estos fueron comparados con uno trazado sobre concentrado de cinc fresco, (a). El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa a partir del OCP, sin agitación de electrolito.

En un estudio electroquímico sobre pirita Mycroft et al., en 1990 han sugerido que el par $(C_5)/(A_6)$ puede corresponder a la reducción de un polisulfuro de hierro. Este polisulfuro se pudo formar a través de la polarización anódica del CPE-concentrado de cinc a E_{ap1} de 1115 mV. La reacción que se sugiere en este trabajo para $(C_5)/(A_6)$ es la directa e inversa de la ecuación (4.11):



De esta manera se propone que durante la oxidación del CPE-concentrado de cinc a E_{ap1} de 1115 mV, una nueva reacción toma lugar, (ecuación 4.12):

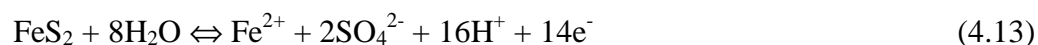


A estos altos potenciales, $1095 < E_{ap1} \leq 1215$ mV, el hierro (II) esta siendo oxidado a hierro (III), ecuaciones 4.7' y 4.8; mientras que el azufre es oxidado a sulfato, ecuación 4.7''.

La forma del voltamperograma cuyo el CPE-concentrado de cinc fue oxidado a E_{ap1} de 1165 mV, (**Figura 4.13 (c)**), puede estar asociado a la alta concentración de hidróxidos de hierro sobre la superficie del concentrado debido a la oxidación masiva alcanzada a este potencial.

El incremento abrupto de cobre en el licor a $1095 < E_{ap1} \leq 1215$ mV (**Figura 4.8**), y el aumento del proceso (C_6) a $E_{ap1} \geq 1095$ mV (no mostrado), sugieren que la oxidación de calcopirita presente en el concentrado, sigue formando covelita, ecuación 4.9. Por otro lado, la detección de cinc y plomo en el licor (**Figura 4.8**), también indica la oxidación simultánea de esfalerita y galena.

Por otro lado, a $E_{ap1} > 1115$ mV vs SSE, la pirita puede oxidarse a sulfato y hierro (III), (ecuaciones 4.13, 4.8 y 4.7') [Meyer 1979, Hamilton y Woods, 1981, Ahlberg y Broo 1997, Giannetti et al., 2001].



La caracterización voltamperométrica de los estados superficiales finales del CPE-concentrado de cinc oxidado, aunado al análisis del electrolito después de la imposición de los diferentes pulsos de potencial de oxidación, E_{ap1} , permitieron conocer los intervalos de potencial donde la oxidación de los diferentes sulfuros contenidos en el concentrado complejo (esfalerita, galena, calcopirita, pirita), toma lugar. En la Tabla 4.II se muestra el resumen de las reacciones inducidas a través del pulso anódico. Además, se observó que la

disolución anódica del concentrado de cinc fue progresiva en todo el dominio de potencial estudiado, $615 \leq E_{ap1} \leq 1215$ mV vs SHE, (**Figura 4.6**).

Los resultados obtenidos en este trabajo mostraron la posibilidad de separar a los diferentes metales contenidos en el concentrado (vía electroquímica), lo cual podría resultar de importancia para el procesamiento de concentrados complejos de cinc.

Tabla 4.II. Reacciones electroquímicas inducidas a través de un pulso anódico, E_{ap1} , sobre el CPE-concentrado de cinc en 1.7 M H_2SO_4 .

Rango de potencial / (mV vs. SHE)	Reacciones Electroquímicas
$615 \leq E_{ap1} \leq 815$	$ZnS \rightarrow Zn^{2+} + S + 2e^-$ [4.2] $PbS \rightarrow Pb^{2+} + S + 2e^-$ [4.3]
$815 < E_{ap1} < 955$	
$E_{ap1} > 815$	$ZnS + 4H_2O \rightarrow Zn^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 8e^-$ [4.4] $PbS + 4H_2O \rightarrow Pb^{2+} + HSO_4^- + 7H^+ + 8e^-$ [4.5]
$815 < E_{ap1} \leq 1055$	$CuFeS_2 \Leftrightarrow Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z} + xCu^{2+} + yFe^{2+} + zS + 2(x+y)e^-$ [4.7] $Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$ [4.7'] $S + 4H_2O \Leftrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$ [4.7''] $Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^-$ [4.8]
$955 \leq E_{ap1} \leq 1095$	
$955 \leq E_{ap1} \leq 1055$	Oxidación de calcopirita descrita por la ecuación (4.7),
$1075 \leq E_{ap1} \leq 1215$	$2CuFeS_2 \Leftrightarrow CuS + 2Fe^{2+} + Cu^{2+} + 3S^0 + 6e^-$ [4.9] y reacciones descritas por (4.4), (4.5), (4.7'), (4.7'') y (4.8) a $E_{ap1} \geq 955$.
$1095 < E_{ap1} \leq 1215$	
$1095 < E_{ap1} \leq 1115$	$FeS_2 \Leftrightarrow Fe_{1-x}S_{2-y} + xFe^{2+} + yS + 2xe^-$ [4.12]
$1115 < E_{ap1} \leq 1215$	$FeS_2 + 8H_2O \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 14e^-$ [4.13] y reacciones (4.4), (4.5), (4.9), (4.7'), (4.7''), y (4.8) a $E_{ap1} > 1095$.

4.1.5.1. El papel del hierro (III) y cobre (II) durante la oxidación anódica del concentrado complejo de cinc en 1.7 M H₂SO₄.

Es importante mencionar que durante el pulso de potencial anódico, E_{ap1} , sobre el CPE-concentrado de cinc a $E_{ap1} > 815$ mV, la oxidación de calcopirita forma hierro (III) y cobre (II) en solución, además de las especies sólidas en la superficie del electrodo (ecuaciones 4.7 y 4.9 y 4.8). Por otra parte, a $E_{ap1} > 1095$ mV, la oxidación de pirita produce hierro (III) en solución, además, también de las especies sólidas en la interfase, (ecuaciones 4.12, 4.13 y 4.8).

Es bien sabido que el Fe (III) puede oxidar a la galena, esfalerita, pirita y calcopirita (esto fue discutido en el capítulo 1).

De esta manera, la producción de hierro (III) y cobre (II) en solución (durante la oxidación anódica del concentrado complejo de cinc, a los potenciales anódicos citados), podrían inducir reacciones de oxidación y reducción vía química sobre los minerales contenidos en el concentrado complejo. Sin embargo, los procesos de disolución anódica (a través del pulso de oxidación) son mucho más rápidos respecto a los procesos químicos. De esta manera, en este trabajo se asume que la cantidad de cinc, plomo, cobre y hierro disueltos en el licor, sólo representan al proceso de electro-oxidación del concentrado complejo de cinc. Además, también se asume que los cationes metálicos (producidos anódicamente) no modifican el comportamiento electroquímico del concentrado complejo de cinc.

Por otro lado, también es importante recordar que la caracterización voltamperométrica de los estados finales del CPE-concentrado de cinc, oxidado previamente a los diferentes E_{ap1} , fue llevada a cabo en electrolito fresco (libre de los productos de disolución); por lo tanto, la caracterización voltamperométrica sólo permitió identificar a las especies sólidas sobre la superficie del concentrado de cinc, dado que el electrolito recién preparado estaba libre de cationes metálicos.

4.1.6. Conclusiones

Los electrodos de pasta de carbono (CPE) mostraron su conveniencia en el estudio electroquímico de un concentrado de cinc proveniente de la flotación % peso (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5.0% CuFeS₂, 0.33% PbS) en 1.7 M H₂SO₄. La estrategia electroquímica que permitió establecer los intervalos de potencial donde se oxidan los diferentes minerales contenidos en el concentrado de cinc, consistió: en aplicar un pulso de potencial anódico constante al CPE-concentrado de cinc; posteriormente, se caracterizaron (por voltamperometría cíclica) los estados superficiales finales del concentrado modificado, y además, se analizó el electrolito (por voltamperometría de redisolución anódica), para detectar a los metales que dejan el mineral, como función del potencial. La oxidación de esfalerita (con 7.5% Fe como solución sólida) se dió a $615 \leq E \leq 1215$ mV vs SHE. Esta oxidación fue similar para la galena. La oxidación de calcopirita a $815 < E \leq 1055$ mV, formó un sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico y a $1095 \leq E \leq 1215$ mV vs SHE, covelita. La oxidación de pirita, a un polisulfuro de hierro se dió a $1095 < E \leq 1115$ mV vs SHE, mientras que a $1115 < E \leq 1215$ mV vs SHE, se formó hierro (III) y iones sulfato.

Es importante mencionar que la disolución anódica del concentrado fue progresiva en todo el intervalo de potencial estudiado ($615 < E \leq 1215$ mV vs SHE), donde los productos de electro-oxidación mostraron no inhibir la electrodisolución. Además, se tiene la posibilidad de separar a cada metal como función del potencial anódico.

En este trabajo fundamental se puso en evidencia la posibilidad separar metales (vía electroquímica) a partir de concentrados complejos de cinc, para ser considerados como una alternativa para el procesamiento de concentrados complejos de cinc.

Capítulo 5. Conclusiones Generales y Trabajo a Futuro

Conclusiones Generales

La ineficacia de los procesos pirometalúrgicos, en el tratamiento de concentrados provenientes de minas complejas, ha motivado la investigación de procesos alternativos que permitan recuperar a los metales de valor contenidos en estos yacimientos complejos. Por otro lado, los problemas de contaminación originados por los procesos pirometalúrgicos también han motivado la búsqueda de procesos alternativos limpios.

La ruta hidrometalúrgica en el procesamiento de minerales ha recibido especial atención. No obstante, en algunos casos todavía se presentan algunas limitaciones que han impedido tener satisfactorias eficiencias en la aplicación industrial. De esta manera se pone en evidencia la necesidad de hacer estudios fundamentales de las etapas determinantes de los procesos hidrometalúrgicos, para proponer procesos alternativos eficientes.

En este trabajo se muestra un estudio electroquímico de dos concentrados provenientes de procesos de la flotación. El primero es un concentrado de galena y el segundo es un concentrado complejo de cinc. Estos concentrados fueron seleccionados debido a que México es un gran productor de plomo y cinc, entre otros metales. La selección de estos concentrados también permitió discutir dos casos que se presentan en la oxidación de minerales: la formación de una capa pasiva de azufre y la presencia de varios sulfuros metálicos.

El estudio electroquímico empleando CPE-galena en 1.0 M HClO₄ y 1.0 M NaClO₄, indicó que la galena es oxidada en el intervalo de potencial entre $740 \leq E \leq 840$ mV vs SHE a través de la reacción ($\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$) y a que a $840 < E \leq 1240$ mV vs SHE la galena es oxidada hasta tiosulfatos y sulfatos. Estudios de la pasivación de la galena indicaron que la formación de azufre elemental y sales de tiosulfato y sulfato de plomo, inhiben la disolución anódica de este concentrado mineral.

A través de un programa que enlaza cuatro dobles pulsos de potencial, $E_{ap1} = 800$ mV ($PbS \rightarrow S + Pb^{2+} + 2e^-$) y $E_{ap2} = -360$ mV ($S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2S_{(aq)}$), fue posible electrodisolver galena de manera progresiva; evitando así la pasivación originada por el azufre elemental, depositado sobre la superficie del concentrado mineral. Estudios de SEM-EDX sobre la superficie del concentrado masivo de galena, después de la electrodisolución soportaron estos resultados.

El estudio electroquímico sobre el concentrado complejo de cinc (63.4% ZnS, 20.1% FeS₂, 5.0% CuFeS₂, 0.33% PbS), en 1.7 M H₂SO₄, indicó que la oxidación de esfalerita (con 7.5% hierro como solución sólida) se dio a $615 \leq E \leq 1215$ mV vs SHE. Esta oxidación fue similar para la galena. La oxidación de calcopirita a $815 < E \leq 1055$ mV, formó un sulfuro de cobre y hierro no estequiométrico y a $1075 \leq E \leq 1215$ mV vs SHE, covelita. La oxidación de pirita a un polisulfuro de hierro se dio a $1095 < E \leq 1115$ mV vs SHE, mientras que a $1115 < E \leq 1215$ mV vs SHE, la pirita es oxidada a hierro (III) y iones sulfato.

Es importante mencionar que la disolución anódica del concentrado complejo fue progresiva en todo el intervalo de potencial estudiado ($615 < E \leq 1215$ mV vs SHE), donde los productos de electro-oxidación mostraron no inhibir la electrodisolución. Además, se tiene la posibilidad de separar a cada metal como función del potencial anódico. Los resultados obtenidos en esta investigación fundamental pueden ser considerados para la extracción de metales contenidos en concentrados complejos (los cuales no pueden ser tratados por los procesos tradicionales).

Trabajo a Futuro

Para el procesamiento electrolítico de los concentrados masivos de galena:

Como ya se mencionó anteriormente este trabajo muestra expectativas interesantes para la obtención hidrometalúrgica de plomo (vía electrolítica) a partir de concentrados masivos de galena. Sin embargo, todavía hay mucho que hacer para demostrar su sustentabilidad como un proceso alternativo. Por lo tanto, a continuación se mencionan las tareas a futuro que se lograron percibir durante el transcurso de esta investigación:

- a) Seleccionar un baño electrolítico que reemplace al electrolito modelo (HClO_4 , el cual es explosivo), y que además evite la formación de especies insolubles adicionales a las originadas por las especies de azufre.
- b) Estudiar el depósito de plomo.
- c) Diseñar una celda a nivel laboratorio que permita recuperar directamente al plomo a partir de concentrados masivos de galena.
- d) Hacer una evaluación económica para mostrar la sustentabilidad del proceso electrolítico.

Para el procesamiento hidrometalúrgico de los concentrados complejos de cinc:

El estudio trazado sobre el concentrado complejo de cinc, mostró la posibilidad de separar selectivamente a los diferentes metales contenidos en el concentrado complejo como función del potencial. No obstante, de que estos logros pueden representar una posible solución para la explotación de minas donde los minerales son complejos, todavía hay mucho trabajo por delante. A continuación se mencionan las tareas a futuro que se lograron percibir durante el transcurso de esta investigación:

i) Mejorar la técnica analítica de ASV que permita el análisis cuantitativo de los metales disueltos en los licores de lixiviación. Esto permitirá calcular las estequiometrías de los polisulfuros de cobre y hierro no estequiométricos.

ii) Estudiar el efecto de los pares galvánicos para tener una idea más precisa del papel que estos desempeñan durante los procesos de disolución.

iii) Hacer estudios de disolución empleando agentes oxidantes químicos, con el propósito de seleccionar alguno que permita disolver a los diferentes minerales contenidos en el concentrado complejo y que además, evite la formación de especies insolubles que pudieran inhibir el proceso de disolución.

iv) diseñar una celda electroquímica a nivel laboratorio para recuperar a los valores directamente de su concentrado complejo.

v) Hacer un análisis económico entre un proceso de lixiviación asistido por un agente oxidante y uno asistido electrolíticamente.

vi) Hacer estudios a nivel piloto de acuerdo al proceso que más convenga, con el propósito de mostrar su sustentabilidad.

Las actividades a futuro antes mencionadas son una primera aproximación del rumbo inmediato de esta investigación.

Referencias

Abraitis P. K., Patrick R. A. D., Kelsall G. H., & Vaughan D. J., Acid leaching and dissolution sulfide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems; in *Electrochemistry in mineral and metal processing VI*, Woods R. & Kelsall G., Editors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2003).

Ahlberg, E., & Asbjornsson, J.; Carbon paste electrode in mineral processing: An electrochemical study of galena, *Hydrometallurgy*, **34** (1993) 171-185.

Ahlberg, E., & Asbjornsson, J.; Carbon paste electrode in mineral processing: An electrochemical study of sphalerite, *Hydrometallurgy*, **36** (1994) 19-37.

Ahlberg, E., & Broo. A. E.; Electrochemical reaction mechanisms at pyrite in acidic perchlorate solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4) (1997) 1281-1286.

Arce, E, & González, I., A comparative study of electrochemical behaviour of chalcopirite, Chalcocite and bornite in sulfuric acid solution, *Int. J. Miner. Process.*, **67** (2002) 17-28.

Bard A. J., Parson R. & Jordan R., Standard Potentials in Aqueous Solutions (IUPAC), Marcel Decker, New York, 1985.

Blaedel, W. J. & Wang, J., Anodic stripping voltammetry at a reticulated mercury vitreous carbon electrode, *Analytical Chemistry*, **51** (11) (1979) 1724-1728.

Boissoneault, M, Gagnon, S., Henning, R., Lachance, E. & Vecchiarelli M., Improvements in pressure leaching at Kidd Creek, *Hydrometallurgy*, **39** (1995) 79-90.

Cathro K. J. & Siemon J. R., Direct electrowinning of lead from lead sulphide concentrates, *Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, **260** (1976) 9-16.

Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M. T., & González, I.; Cyclic voltammetry applied to the characterisation of galena, in *Electrochemistry in mineral and metal processing V*, R. Woods and F. Doyle, Editors, p. 249, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2000).

Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M. T., & González, I.; An electrochemical study of galena concentrate in perchlorate medium at pH 2.0: the influence of chlorides ions, *Electrochim. Acta*, **17** (2000) 2729-2741.

Copeland, T. R., Christie, J. H., Osteryoung, R. A. & Skogerboe, R. K., Analytical applications of pulsed voltammetric stripping at thin film mercury electrodes, *Analytical Chemistry*, **45** (13) (1973) 2171-2174.

Copeland, T. R., Osteryoung, R. A., & Skogerboe, R. K., Elimination of copper-zinc intermetallic interferences in anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, **46** (14) (1974) 2093-2097.

Crundwell F. K., The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals, *Hydrometallurgy*, **21** (1988) 155-190.

Crundwell F. K. & Verbaan B., Kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of sphalerite, *Hydrometallurgy*, **17** (1987) 369-384.

Da Silva, G., Lastra, M. R. & Budden, J. R., Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena, *Minerals Engineering*, **16** (2003) 199-203.

Dandapani B., & Ghali E., 1982. The nature of passivation of lead sulfide during anodic dissolution in hydrochloric acid. *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 271-276.

DeAngelis, T. P., Bond, R. E., Brooks, E. E. & Heineman, W. R., Thin-Layer differential pulse voltammetry, *Analytical Chemistry*, **49** (12) (1977) 1792-1797.

Dutrizac J. E., The leaching of sulfide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy*, **29** (1992) 1-45.

Elsherief A. E., Selective dissolution of zinc from sulphide ore by controlled-potential hydrochloric acid leaching, *Trans. Instn. Min. Metall.* (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.) (2002) C25-C32.

Elsherief A. E., Influence of galvanic interactions between chalcocite and sphalerite during the early stage of leaching, *Minerals Engineering*, **7** (1994) 1387-1399.

Elsherief A. E., The influence of cathodic reduction, Fe^{2+} and Cu^{2+} ions on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in acidic solution, *Minerals Engineering*, **15** (2002) 215-223.

Gardener, J. R., & Woods, R.; A study of the surface oxidation of galena cyclic voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **100** (1979) 447-459.

Gardener, J. R., & Woods, R., An electrochemical investigation of natural flotability of chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process.*, **6** (1979) 1-16.

Gerischer, H., The impact of semiconductor on the concepts of electrochemistry, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 1677-1699.

Pashkov, G. L., Mikhlina, E. V., Kholmogorov, A. G. & Mikhlin, Y. L., Effect of potential and ferric ions on lead sulfide dissolution in nitric acid, *Hydrometallurgy*, **63** (2002) 171-179.

Gerlach, J. & Küzeci, K., Application of carbon paste electrodes to elucidate hydrometallurgical processes with special regard to chalcocite and covellite, *Hydrometallurgy*, **11** (1983) 345-361.

Giannetti, B. F., Bonilla, S. H., Zinola, C. F., & Rabóczkay T., A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses, *Hydrometallurgy*, **60** (2001) 41-53.

Hamilton I. C., & Woods R., An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrhotite by linear potential sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 327-343.

Holmes, P. R. & Crundwell, F. K., kinetics aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution, *Hydrometallurgy*, **39** (1995) 353-375.

Kobayashi, M., Dutrizac J. E. & Toguri J. M., a critical review of the ferric chloride leaching of galena, *Can. Metall. Quart.*, **29** (1990) 201-211.

Lamache, M., Bauer, D., & Pegouret, J.; Comportement électrochimique de la galène (PbS) dans les conditions de pH proches de celles de la flottation, *Electrochim. Acta*, **12** (1981) 1845-1850.

Lázaro I., Cruz R., González I. & Monroy M.; Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media, *Int. J. Miner. Process.* **50** (1997) 63-75.

Lázaro, I., Martínez-Medina, N., Rodríguez, I., Arce, E. & González, I.; The use of carbon paste electrodes with non-conducting binder for the study of minerals: Chalcopyrite, *Hidrometallurgy*, **38** (1995) 277-287.

Lochmann J. & Pedlik M., Kinetic anomalies of sphalerite in ferric sulfate solution, *Hydrometallurgy*, **37** (1995) 89-96.

Locker, L. D. & DeBruyn, P. L., *J. Electrochem. Soc.*, **116** (12) (1969) 1659.

Lu, Z. Y., Jeffrey, M. I. & Lawson, F., An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions, *Hidrometallurgy*, **56** (2000) 145-155.

Mahmood M. N. & Turner A. K., The selective leaching of zinc from chalcopyrite-sphalerite concentrates using slurry electrodes, *Hidrometallurgy*, **14** (1985) 317-329.

Meyer, R. E., Electrochemistry of FeS₂, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 59-71.

Mikhlin, Y., Kuklinskiy, A., Mikhlina, E., Kargin, V. & Asanov, I., Electrochemical behaviour of galena (PbS) in nitric acid and perchloric acid, *J. of Appl. Electrochem.*, **34** (2004) 37-46.

Mycroft, J. R., Bancroft, G. M., McIntyre, J. W., Lorimer, J. W. & Hill, I. R., Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, **292** (1990) 139-152.

Nava J. L. Establecimiento de las condiciones óptimas en pH y potencial para la electrodisolución de galena en medio de percloratos. Tesis de Maestría, UAM-I, México (2001).

Nava J. L., Oropeza M. T. & González I., Electrochemical characterisation of sulfur species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate medium at pH = 0. *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1513-1525.

Palencia Perez I. & Dutrizac J. E., The effect of the iron content of sphalerite on its rate of the dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media, *Hydrometallurgy*, **26** (1991) 211-232.

Paramguru R. K., Sircar S. C., & Subhasis B.; Direct electrowining of lead from galena concentrate anodes, *Hydrometallurgy*. **7** (1981) 257-267.

Paul R. L., Nicol M. J., Diggle J. W., & Saunders A. P.; The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)-I Anodic dissolution, *Electrochim. Acta*, **23** (1978) 625-633.

Paul R. L., Nicol M. J., Diggle J. W. & Saunders A. P.; The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)-II Cathodic reaction, *Electrochim. Acta*, **23** (1978) 635-639.

Peters E., & Majima, *Can. Metall. Q.*, **7** (1968) 111.

Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions. Pergamon Press. Oxford (1977) 70.

Pletcher, D., A first course of electrode process. The Electrochemical Consultancy. Romsey (1991).

Roston, D. A., Brooks, E. E. & Heineman, W. R., Elimination of intermetallic compound interferences in twin-electrode thin layer anodic stripping voltammetry, *Analytical Chemistry*, **51** (11) (1979) 1728-1732.

Scott P. D. & Nicol M. J.; Kinetics of non-oxidative dissolution of galena in acidic chloride solutions, *Trans Inst. Min. Metall.* **85** (1976) C40-C44.

Sivienas, P., & Foulkes, F. R.; Cathodic reactions of natural galena in perchloric acid, *Electrochim. Acta*, **9** (1984) 1215-1223.

Subhasis B., Anchayra H. N., Banerge, H. D., & Sircar, S. C.; Direct electrowinning study of galena concentrate with a carbon fibre bag electrode, *Hydrometallurgy* **22** (1989) 273-279.

Suni J., Henein H., Warren G. W., & Reddy D., Modelling the leaching kinetics of a sphalerite concentrate size distribution in ferric chloride solution, *Hydrometallurgy*, **22** (1989) 25-38.

Vaughan D. J. & Craig J. R., Mineral Chemistry of Metal Sulphides, Cambridge University Press, Cambridge, 1978.

Verbaan B. & Crundwell F. K., An electrochemical model for the leaching of a sphalerite concentrate, *Hidrometallurgy*. **16** (1986) 345-359.

Yuehua, H., Guanzhou, Q., Jun, W. & Dianzuo, W., The effect of silver-bearing catalysts on bioleaching of chalcopyrite, *Hidrometallurgy*, **64** (2002) 81-88.