

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO  
DE LA DISOLUCIÓN OXIDATIVA DE  
DE ESFALERITA Y GALENA**

Tesis que presenta :

**Irma Cisneros González**

Para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Julio 2001

**Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa**  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
*Departamento de Química*

ESTA TESIS SE REALIZÓ BAJO LA DIRECCIÓN DEL  
*DOCTOR IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ*, CON LA  
CO-DIRECCIÓN DE LA *DOCTORA MERCEDES TERESITA*  
*OROPEZA GUZMÁN*, EN EL LABORATORIO DE  
ELECTROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
METROPOLITANA IZTAPALAPA

CON EL FINANCIAMIENTO, A TRAVÉS DE UNA BECA  
CRÉDITO, DEL CONACYT

México, D. F., julio del 2001

**Dedico esta tesis:**

A mis padres, Elia González Merlín  
y Abelardo Cisneros Reyes,  
Su amor y entrega ha sido  
siempre un incentivo

A mis hermanas:  
Nelly, Gladys,  
Magda y Nora

A mi hermano: Abel.

A Itzel, que trajo alegría  
a nuestras vidas y un estímulo renovado

A Matilde Merlín Alor,  
de quien me gusta su particular manera  
de ver la vida.

### **Mi reconocimiento y sincero agradecimiento:**

Al Prof. Dr. Ignacio González, por la amistad, la orientación y el apoyo en los momentos difíciles y por todo lo enseñado en estos años de convivencia.

A la Dra. Ing. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán, por su amistad y apoyo incondicional. Su ímpetu y esmero lograron mejores condiciones en el laboratorio.

A la Dra. Margarita Miranda Hernández, por su desinteresada ayuda.

*A los Doctores integrantes del jurado:*

**Dra. Gretchen Lapidus Lavine**, Departamento de Ingeniería Química, UAM-Iztapalapa

**Dr. Alejandro Uribe Salas**, del Area de Hidrometalurgia, C.I.E.A.-IPN U. Saltillo

**Dr. Alejandro López Valdivieso**, del Instituto de Metalurgia, UASLP

**Dr. Felipe González Bravo**, Departamento de Química del C.I.E.A.-IPN U. México, D. F.

**Dr. Norberto Casillas Santana**, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingeniería, Universidad Autónoma de Guadalajara..

**Dr. Ignacio González Martínez**, Departamento de Química, UAM-Iztapalapa

Por la dedicación en la revisión del trabajo preliminar, sus comentarios enriquecieron la calidad académica de esta tesis.

### **Deseo agradecer:**

Al Ing. *Pablo González Jiménez* de Servicios Industriales Peñoles, por la donación de las muestras de concentrado de galena y esfalerita.

Al Dr. *Alejandro López-Valdivieso*, del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por la donación del mineral de esfalerita.

A la *Dra. Valérie Toniazzo*, de la Universidad de Nancy, Francia, por la donación de la muestra de galena natural.

Al *Dr. Jorge Pérez*, del Depto. de Ingeniería Metalúrgica de ESIQIE-IPN, por el apoyo en la realización de los análisis químicos y micrografías del microscopio electrónico de barrido.

Al *Ing. Victor Lara*, del Depto. de Química de la UAM-I, por la realización de los análisis de Rayos-X.

A Rosa Luna, por su asesoría en la reconstrucción mineralógica

Al *CONACyT* por la beca-crédito de doctorado.

A la *Dra. Rosa María Velasco*, Coordinadora del Doctorado de CBI de la UAM-I hasta febrero del 2001, por el apoyo financiero para asistir siempre a congresos nacionales e internacionales.

A la *M en C. Iseo González*, asistente de la oficina de atención a alumnos de posgrado de CBI y al *Lic. José Atenco* de la Oficina de Posgrado de la coordinación de sistemas escolares, por la amabilidad y la buena disposición que siempre me mostraron.

A *Mariví*.

A los *profesores, compañeros y ex – compañeros* del Area de Electroquímica de la UAM-I, por los momentos compartidos.

**Y especialmente:**

A la **Dra. Elsa Miriam Arce Estrada**, del Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la ESIQIE-IPN, quien fue el enlace para conocer al Dr. Ignacio González. Martínez

## Resumen

Se realizó el estudio de dos sulfuros minerales que son de gran importancia económica en México: la galena y la esfalerita. El procesamiento de estos minerales, se realiza por métodos pirometalúrgicos. Sin embargo, en los últimos años, con el surgimiento de una legislación en materia de protección ambiental, se ha visto la necesidad de buscar procesos alternos por vías hidrometalúrgicas. En este rubro, es extensa la información que existe respecto a la utilización de soluciones de cloruro férrico para la lixiviación de sulfuros metálicos, en donde el ion férrico actúa como un agente oxidante. Las reacciones que ocurren durante estas lixiviaciones, son de naturaleza electroquímica, debido a que existe, por una lado una reacción de oxidación y por el otro, una reacción de reducción.

En este trabajo se realizó el estudio de las propiedades electroquímicas de concentrados de galena y esfalerita, provenientes directamente de procesos de flotación industriales, utilizando electrodos de pasta de carbón con aglomerante no conductor. Esta metodología permitió estudiar de manera sistemática las etapas involucradas en la disolución oxidativa de la galena y la esfalerita. Fue posible establecer las condiciones de potencial donde se lleva a cabo la oxidación inicial del sulfuro mineral para formar una capa de azufre. De acuerdo con el ion metálico que se encuentra dentro del sulfuro, el azufre formado durante la oxidación modifica sus características de porosidad y pasividad.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la voltamperometría cíclica y la cronoamperometría. Estas técnicas electroquímicas, proporcionaron una perturbación de potencial, capaz de provocar el proceso de oxidación, sin la utilización de agentes oxidantes químicos. Los electrodos de pasta permitieron realizar un estudio electroquímico sistemático del comportamiento electroquímico del mineral, aún de minerales poco conductores, como la esfalerita.

El análisis de los resultados obtenidos señalan que el proceso de oxidación del sulfuro presente en los dos minerales, ocurre en dos etapas, en función del potencial de oxidación aplicado. A potenciales menores a 0.6 V vs. SCE, se tiene la formación de azufre

elemental. A potenciales de oxidación más altos, se forman iones tiosulfato y sulfato. Es importante hacer notar que los potenciales donde ocurren estas dos etapas son independientes del ion metálico que está asociado al sulfuro. La presencia de cloruros favorece la velocidad de disolución, en la galena. Sin embargo, en la esfalerita se presenta una región de pasivación, la cual fue analizada por cronocoulombimetría. El mecanismo de disolución se explicó sobre la base de un modelo cinético mixto, que supone la formación de una película compacta (la formación de azufre elemental), que una se ajusta a una cinética parabólica; y simultáneamente ocurre la disolución de esta capa, es decir, la oxidación del azufre tiosulfato y sulfato, la cual sigue una cinética lineal.

Con estos resultados se abre la posibilidad para considerar a la electrolixiviación como alternativa industrial viable, en donde el agente oxidante químico es sustituido por un potencial eléctrico externo.

## Summary

It was carried out the study of two mineral sulfides of great economic importance in Mexico: the galena and the sphalerite. The traditional processes for these minerals are carried out by pyrometallurgical methods. However, in the last years, regarding the new environmental legislation, the mineral industries are looking for alternating processes by the hydrometallurgical way. In this item, it is extensive the information that exists regarding the use of ferric chloride solutions for the metallic sulfurs leaching, where the ferric ion acts as an oxidizer. The reactions that happen during the leaching process are of electrochemical nature; on one side, it happens an oxidation reaction and on the other one, a reduction reaction.

In this work it was carried out the study of the electrochemical properties of galena and esfalerita concentrates, coming directly of industrial flotation processes, using electrodes of pasta of coal with non conductive agglomerant. This methodology allowed an approach to the stages involved in the oxidative leach of the galena and the esfalerita in a systematic way. It was possible to establish the potential conditions where it is carried out the initial oxidation of the mineral sulfides to form a layer of sulfur. Depending on the metallic ion in the sulfide, the elemental sulfur layer formed during the oxidation modifies its porosity characteristics and passivity.

The electrochemical techniques used were the cyclic voltammetry and the chronoamperometry. These electrochemical techniques provide a potential interference, able to cause the oxidation process, avoiding the use of chemical oxidizers. The carbon paste electrodes allowed a systematic study of the electrochemical mineral behavior, even of non-conductive minerals, as the sphalerite.

The results analysis points out that the oxidation process of both minerals happens in two stages, as a function of the oxidation applied potential. For potentials smaller than 0.6 V vs. SCE, appears the formation of elementary sulfur. For higher oxidation potentials, the tiosulfate and sulfate ions were formed. It is important to notice that the mentioned oxidation potentials are independent of the metallic ion associated to the mineral sulfur.



The presence of chlorides favors the dissolution rate in the galena. However, in the sphalerite a passivation region is presented, which was analyzed by chronocoulometry. The dissolution mechanism was explained on the base of a mixed kinetic model that supposes the formation of a compact film (the formation of elementary sulfur) adjusted to a parabolic kinetics. Simultaneously it happens the dissolution of this layer, is to say, the oxidation of the sulfur, tiosulfate and sulfate, which follows a lineal kinetics.

With these results, the possibility of an electrolixiviación seems a viable industrial alternative where the chemical oxidizer is substituted by an external electric potential.

## Lista de Símbolos

Símbolo	Significado	Dimensiones más comunes
$\delta$	Espesor	cm
$v$	Velocidad de barrido	$\text{mVs}^{-1}$
$C$	Concentración	M
$E_{\lambda}$	Potencial de inversión en la voltamperometría cíclica	V
$E_{-\lambda}$	Potencial de inversión catódico	V
$E^*$ ó $E'$	Potencial condicional	V
$E_{+\lambda}$	Potencial de inversión anódico	V
$E^0$	Potencial estándar de un electrodo o de una reacción de semicelda	V
$F$	Faraday	C
$G$	Energía libre de Gibbs	kJ
$i$	Corriente	A o $\mu\text{A}$
$J$	Densidad de Corriente	$\text{A cm}^{-2}$
$K_l$	Constante de velocidad lineal	$\text{Ccm}^{-2}\text{s}^{-1}$
$K_p$	Constante de velocidad parabólica	$\text{C}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$
$n$	Electrones por molécula oxidada o reducida,	No hay
$O$	Forma oxidada de un sistema estandar $O + ne \leftrightarrow R$	
$Q$	Carga que pasa en una electólisis	C, $\mu\text{C}$
$t$	Tiempo	s
$T$	Temperatura	K

## Abreviaciones

Abreviación	Significado
CPE	Electrodos de pasta de Carbón. (Carbon Paste Electrode, por sus siglas en ingles)
CV	Voltametría cíclica (Cyclic Voltametric)
SHE	Electrodo Estandar de Hidrógeno
SCE	Electrodo estandar de calomel
OCP	Potencial de circuito abierto (open circuit potential)

## Indice de Figuras

### CAPITULO 3: GALENA

Figura 3.1 Fotomicrografía de la muestra de galena natural	15
Figura 3.2 Fotomicrografía de la muestra del concentrado de galena	15
Figura 3.3 XRD del concentrado de galena. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G: galena, E: esfalerita, C calcopirita	16
Figura 3.4 XRD de la muestra de galena natural. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G galena	16
Figura 3.5 XRD del sulfuro de plomo como sal o reactivo analítico. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G: galena	17
Figura 3.6 Voltamperograma típico obtenido en CPE que contiene 20 %w de concentrado de galena en soluciones de cloruros $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 2$ , $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició, en dirección positiva línea gruesa, Electrodo con superficie nueva; línea delgada, después de la eliminación de la pasta del electrodo que reaccionó	19
Figura 3.7 Área de la curva asociada a la oxidación de galena que se utiliza para determinar la carga.	20
Figura 3.8 La variación de la carga asociada con el proceso de oxidación $\text{PbS}$ , reactivo analítico, con la cantidad de este presente en la pasta (% w). La carga asociada se midió determinando el área bajo la curva de los voltamperogramas respectivos, la velocidad del barrido de potencial empleada fue de $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 2$	21
Figura 3.9 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un conteniendo 20% (w/w) de concentrado de galena en soluciones de cloruros $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 2$ , $10 \text{ mV s}^{-1}$ . El potencial de barrido de potencial inició en diferentes direcciones: (a) dirección positiva, b) dirección negativa	22
Figura 3.10 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un conteniendo 20% (w/w) de concentrado de galena $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ , $\text{pH} = 2$ . El potencial de barrido de potencial inició en dirección positiva, a diferentes velocidades de barrido de potencial: línea negra, $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea roja, $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea verde, $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea azul, $0.01 \text{ Vs}^{-1}$	24

- Figura 3.11 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un contenido 20 % (w/w) de Concentrado de galena, en soluciones de cloruros  $[Cl^-]=3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa a diferentes velocidades de barrido de potencial: línea negra,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea roja,  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea verde,  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea azul,  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$  25
- Figura 3.12 Variación de la densidad de corriente asociada con el proceso de oxidación del concentrado de galena (pico A) en función de la velocidad de barrido de potencial  $[Cl^-]=3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2$  26
- Figura 3.13 voltamperograma típico de CPE con diferentes muestras de galena: (a) galena AR, (b) concentrado de galena obtenido por flotación, (c) galena natural. La concentración de cloruros  $[Cl^-]=3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa 27
- Figura 3.14 Voltamperograma típico de CPE con diferentes muestras de galena: (a) galena AR, (b) concentrado de galena obtenido por flotación, (c) galena natural. La concentración de cloruros  $[Cl^-]=3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2$ ,  $10 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa 29
- Figura 3.15 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en diferentes direcciones: (a) dirección negativa (—), (b) dirección positiva (—) 31
- Figura 3.16 Voltamperogramas cíclicas obtenidos para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección negativa. Efecto de agitar la solución: con agitación (—), sin agitación (—) 32
- Figura 3.17 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección positiva. Efecto de agitar la solución: con agitación (—), sin agitación (—) 33
- Figura 3.18 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección negativa a diferentes potencial de inversión catódico ( $E_{\square}$ ):  $-0.4 \text{ V}$  (línea verde),  $-0.6 \text{ V}$  (línea roja),  $-1.0$  (línea negra) 35
- Figura 3.19 Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$ ,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección positiva a diferentes potenciales de inversión,  $E_{\lambda}$  (a):  $0.2 \text{ V}$  (línea roja), (b)  $0.4 \text{ V}$  (línea verde). La comparación del proceso de reducción se hace con el voltamperograma iniciado en dirección negativa (c) (línea negra) 36

Figura 3.20 Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva, y se varió el potencial de inversión: (a) 0.4 V (línea verde), (b) 0.6 V (línea roja), (c) 0.8 V (línea negra)

37

Figura 3.21 Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva, el potencial de inversión se cambió en intervalos pequeños: (a) 0.52 V (línea roja), (b) 0.54 V (línea azul), (c) 0.56 V (línea verde), (d) 0.58 V (línea negra)  $E_{\text{ref}}$  se fijó en  $-0.65 \text{ V}$ , para evitar la reducción de la galena

38

Figura 3.22 Comparación de un voltamperograma obtenido en CPE, en ausencia de mineral, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.05 M (línea delgada), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Voltamperograma del EPC-Galena (línea negra) en soluciones de  $\text{NaClO}_4$ , el potencial de barrido de potencial se inicio en dirección positiva y se invirtió en 0.6 V

41

Figura 3.23 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , el barrido de potencial se inició en dirección positiva, en la presencia de diferentes soluciones: (a)  $\text{NaClO}_4$  1 M (línea negra), (b)  $\text{NaCl}$  1 M (línea delgada)

42

Figura 3.24 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El potencial se inició en diferentes direcciones (a) Dirección positiva (línea verde), (b) dirección negativa (línea negra)

44

Figura 3.25 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El potencial se inició en dirección positiva, (a) Sin agitar la solución; (b) Con agitación

45

Figura 3.26 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El potencial se inició en dirección negativa, (a) Sin agitar la solución; (b) Con agitación

46

Figura 3.27 Voltamperogramas cíclicos para CPE-galena en 1 M  $\text{NaCl}$  a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , el barrido de potencial se inicio en dirección positiva, a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.116 V, (b) 0.23 V, (c) 0.36 V, (d) 0.43 V, (e) 0.668 V

49

Figura 3.28 Voltamperogramas cíclicos para CPE-galena in 1 M  $\text{NaCl}$  a  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $100 \text{ mVs}^{-1}$  El barrido de potencial se inició en dirección positiva, el potencial de inversión positivo se fijó en 1 V y se varió el límite de potencial catódico: (a)  $-0.544 \text{ V}$ , (b)  $-0.58 \text{ V}$ , (c)  $-0.63 \text{ V}$ , (d)  $-0.74 \text{ V}$

51

- Figura 3.29 voltamperogramas cíclicos para CPE-galena en pH=2, velocidad de barrido de potencial de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , en presencia de diferentes concentraciones de cloruros: (a) línea negra NaCl 1 M, sin agitación; (b) línea roja, NaCl 2 M, sin agitación; (c) línea verde, NaCl 1M con agitación 52
- CAPITULO 4: ESFALERITA**
- Figura 4.1 Fotomicrografía de la muestra del concentrado de esfalerita. 64
- Figura 4.2 Difractograma de las muestras de esfalerita: (a) línea azul, concentrado de esfalerita; (b) línea verde, esfalerita natural; (c) línea negra sintética 66
- Figura 4.3 Ampliación del difractograma de la figura 4.2, en el intervalo entre  $2\theta$  a  $30\theta$  66
- Figura 4.4 Micrografías obtenidas por SEM del concentrado de esfalerita. El análisis se realizó a partículas de diferentes tamaños: a)  $40 \mu\text{m}$ ; b)  $20 \mu\text{m}$ ; c)  $5 \mu\text{m}$ . 67
- Figura 4.5 Microanálisis del cristal mostrado en la figura 4.4, concentrado de esfalerita 67
- Figura 4.6 Voltamperograma cíclico típico obtenido en CPE con diferentes muestras de esfalerita, la cantidad de muestra fue en todos los casos de 40 % (%w), inmerso en  $\text{NaClO}_4$  1 M, pH= 2. El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Línea café: sulfuro de zinc, sintético; (b) Línea verde: esfalerita natural; (c) línea negra CPE sin mineral. 69
- Figura 4.7 Voltamperograma cíclico típico obtenido en CPE- con diferentes muestras de esfalerita, siempre en un 40 % (% w) de muestra, inmerso en  $\text{NaClO}_4$  1 M, pH= 2. El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Línea café: concentrado de esfalerita; (b) línea verde: ZnS natural; (c) línea negra: CPE sin mineral. 70
- Figura 4.8. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el CPE-concentrado de esfalerita, en medio de  $\text{NaClO}_4$  1 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.3 V (línea azul); (b) 0.4 V (línea verde); (c) 0.5 V (línea roja); (d) 0.6 V (línea negra). 71
- Figura 4.9. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el CPE-concentrado de esfalerita, en medio de  $\text{NaClO}_4$  1 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; a diferentes potenciales de inversión: (a) línea azul, 0.7 V; (b) línea verde, a 0.8 V; (c) línea roja, 0.9 V; (d) línea negra, 1 V 72
- Figura 4.10 Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico, en una solución de  $\text{NaClO}_4$ , 1 M. Las cargas fueron calculadas a partir de los voltamperogramas de las figuras 4.8 y 4.9 73

Figura 4.11 Voltamperogramas obtenidos para CPE-concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH}= 2$ ,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. Influencia de la agitación: (a) solución con agitación; (b), solución sin agitación. 74

Figura 4.12. Voltamperogramas obtenidos para CPE-concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH}= 7$ ,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. Influencia de la agitación: línea delgada, solución sin agitación; línea gruesa solución con agitación; a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.4 V vs. SCE, (b) 0.5 V vs. SCE; (c) 0.6 V vs. SCE, (d) 0.7 V vs. SCE, (e) 0.8 V vs. SCE. 75

Figura 4.13. Influencia de la agitación de la solución electrolítica en el proceso de oxidación de la esfalerita. Comparación de las cargas asociadas al proceso de oxidación cuando la solución de  $\text{NaClO}_4$ , 0.05 M, fue agitada, ( ), y en soluciones sin agitar (\*). 76

Figura 4.14. Comparación de un voltamperograma obtenido en CPE, en ausencia de esfalerita, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.5 M (línea delgada), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Voltamperograma del EPC-Esfalerita (línea negra) en soluciones de  $\text{NaClO}_4$ , el potencial se inició en dirección positiva y se invirtió en 0.6 V vs. SCE 78

Fig. 4.15 (a) Esquema de la cronoamperometría, las líneas 1 a 6 representan el pulso de potencial impuesto. (b) Datos de Corriente vs. Tiempo, a diferentes potenciales, a  $\text{pH}= 2$ , la concentración de  $\text{NaClO}_4$ , 0.05 M 79

Figura 4.16 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH}= 2$  80

Figura 4.17 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a pulsos de potencial mayores a 0.6 V. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH}= 2$ . 81

Figura 4.18 Un diagrama esquemático del proceso de disolución de esfalerita. 81

Figura 4.19a Gráfica parabólica, para  $Q^2$  vs.  $t$ , a  $E < 0.6 \text{ V vs. SCE}$  83

Figura 4.19b Gráfica parabólica, para  $Q^2$  vs.  $t$ , a  $0.6 < E < 0.8 \text{ V vs. SCE}$  83

Figura 20. Comparación de las cronocoulombimetrías experimentales con la calculadas por la ecuación (4.10). Línea continua corresponde a valores estimados y (\*) a los valores experimentales.(a)  $E < 0.6 \text{ V}$ . (b)  $E > 0.6 \text{ V vs. SCE}$ . 85

- Figura 4.21. Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$  (O) y lineal,  $K_l$  (\*) en función del potencial impuesto. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (a)  $0.4 \leq E \leq 0.6$ . (b)  $0.6 \leq E \leq 0.8$ . 86
- Figura 4.22 Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$ , (O) y lineal,  $K_l$  (\*) en función del potencial impuesto, cuando se agitó la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). 87
- Figura 4.23. Comparación de dos voltamperogramas iniciados en dirección positiva, a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , en medios diferentes: (a) NaCl 1M (línea verde); (b) NaCl 3 M (línea azul) y (c) NaClO<sub>4</sub>, 1 M (línea negra) 89
- Figura 4.24 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos en CPE con un contenido de 40% del concentrado de ZnS, inmerso en soluciones acuosas de NaCl 1 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El potencial de barrido se inició en diferentes direcciones. a) Dirección positiva, b) Dirección negativa. 90
- Figura 4.25 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.3 V; (b) línea Verde 0.4 V; (c) Línea negra 0.5 V. 91
- Figura 4.26 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% wde concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.6 V; (b) línea Verde 0.7 V; (c) Línea negra 0.8 V. 91
- Figura 4.27 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% wde concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.52 V; (b) línea Verde 0.54 V; (c) Línea negra 0.56 V. 92
- Figura 4.28 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPE con un contenido de 40 % wde concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de NaCl 1 M, pH= 2. El barrido de potencial se inició en dirección positiva. Se variaron las velocidades de barrido de potencial: a)  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ , b)  $0.08 \text{ V s}^{-1}$  94
- Figura 4.29 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de ZnS, inmerso en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros: Línea negra 0.05 M, línea verde 0.1 M, línea café 0.5 M. 95
- Figura 4.30 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de ZnS, inmerso en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros: Línea negra 1 M, línea verde 2 M, línea café 3 M 96



- Figura 4.31 Efecto de la concentración de cloruros en la corriente de disolución de la esfalerita, a los diferentes potenciales marcados en la figura. Estos potenciales fueron seleccionados para las diferentes etapas de oxidación: a) cuando se produce azufre elemental, b) cuando se producen  $S_2O_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ . 97
- Figura 4.32 Efecto de la concentración de cloruros en la corriente de disolución de la esfalerita, a las diferentes densidades de corriente marcados en la figura. Estas densidades fueron seleccionadas para las diferentes etapas de oxidación: a) cuando se produce azufre elemental, b) cuando se producen  $S_2O_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ . 98
- Figura 4.33 Diagrama unidimensional de especies en solución para el sistema Zn-Cl 99
- Figura 4.34 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometría se realizaron en soluciones de NaCl 0.05 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales 100
- Figura 4.35 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometría se realizaron en soluciones de NaCl 0.05 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. 101
- Figura 4.36 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 1.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. 101
- Figura 4.37 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 1.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. 102
- Figura 4.38 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 3.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. 103
- Figura 4.39 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 3.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales 103

- Figura 4.40 Influencia de la concentración de cloruros sobre carga de oxidación de la esfalerita en función del tiempo. Las cronoamperometrías se realizaron en las concentraciones NaCl señaladas en la figura. M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. (a) El pulso de potencial es de 0.4 V, (b) el pulso de potencial es de 0.5 V.
- Figura 4.41 Influencia de la concentración de cloruros sobre carga de oxidación de la esfalerita en función del tiempo. Las cronoamperometrías se realizaron en las concentraciones NaCl señaladas en la figura. M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. (a) El pulso de potencial es de 0.56 V, (b) el pulso de potencial es de 0.8 V. 104
- Figura 4.42 Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$  en función del potencial impuesto, en soluciones de cloruros de diferentes concentraciones, pH= 2, sin agitar la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (O) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, ( $\Delta$ ) 3 M NaCl. 106
- Figura 4.43 Variación de la constante de velocidad lineal,  $K_l$  en función del potencial impuesto, en soluciones de cloruros de diferentes concentraciones, pH= 2, sin agitar la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (O) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, ( $\Delta$ ) 3 M NaCl. 107
- Figura 4.44 Variación de las constantes de velocidad, en función del potencial impuesto, a de diferentes concentraciones de cloruros, pH= 2, cuando la solución fue agitada. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (O) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, ( $\Delta$ ) 3 M NaCl. (a) Constante de velocidad de formación de la película compacta (constante parabólica,  $K_p$ ), (b) Constante de velocidad de disolución de la película compacta, (constante lineal  $K_l$ ). 108
- Figura 4.45 Variación de la constante de velocidad de formación de la película compacta,  $K_p$ , en función de la concentración de cloruros, en soluciones sin agitar, a los diferentes potenciales que se señalan en la figura. (a) potenciales de oxidación menores a 0.6 V, (b) potenciales de oxidación mayores a 0.6 V 108
- Figura 4.46 Variación de la constante de velocidad de formación de la película compacta,  $K_p$ , en función de la concentración de cloruros, en soluciones agitadas, a los diferentes potenciales que se señalan en la figura. (a) potencial de oxidación es menor de 0.62 V, (b) potenciales de oxidación mayores a 0.62 V 109

## CAPITULO 5. COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCION OXIDATIVA DE LA GALENA Y LA ESFALERITA

- Figura 5.1 Comparación de los voltamperogramas de (a) la galena (línea delgada) con el voltamperograma correspondiente de (b) la esfalerita (línea gruesa), en medio de perclorato de sodio 1 M, pH= 2. El barrido se inició en dirección positiva, a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . 113
- Figura 5.2 Comparación del voltamperograma de la galena (línea a) y de la esfalerita, (línea b) en soluciones de perclorato de sodio, pH=2, el barrido se inició en dirección positiva, a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , en soluciones agitadas 113
- Figura 5.3 Variación de la carga Q de oxidación voltamperométrica del concentrado de galena (a) y del concentrado esfalerita (b), en función del potencial de inversión anódico, en solución de  $\text{NaClO}_4$  1 M. 114
- Figura 5.4 Comparación del comportamiento voltamperométrico, en soluciones de  $\text{NaCl}$  1 M, del concentrado de galena (a), con el concentrado de esfalerita (b). El potencial de barrido se inició en dirección positiva, a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . 116
- Figura 5.5 Comparación de las cargas (Q) asociadas a la oxidación de la galena (a) y la esfalerita (b). Influencia de la concentración de cloruros. 116

# Índice

RESUMEN	
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2: EXPERIMENTACIÓN	3
2.1 Equipos	3
2.2 Celda electroquímica	3
2.3 Electroodos	3
2.4 Reactivos y soluciones	4
2.5 Métodos y procedimientos	4
2.5.1 Electroodos de galena	4
2.5.2 Electroodos de esfalerita	5
2.5.3 Procedimiento experimental	5
CAPÍTULO 3: GALENA	6
3.1 Antecedentes	6
3.1.1 Medios de lixiviación de galena	6
3.1.1.1 Ácido nítrico	8
3.1.1.2 Ácido clorhídrico	8
3.1.1.4 Sales de cloruros	8
3.1.2 Estudios Cinéticos	8
3.1.3 Mecanismos de oxidación de la galena.	8
3.1.4 Técnicas de caracterización superficial	11
3.1.5 Estudios Electroquímicos	11
3.2 Resultados y discusión	14
3.2.1 Caracterización de las muestras de esfalerita	14
3.2.1.1 Análisis minerográfico	14
3.2.1.2 Análisis de rayos-X	16
3.2.2 Caracterización electroquímica	17
3.2.2.1 Selección de las condiciones experimentales	18
3.2.2.1.1 Reproducibilidad	18
3.2.2.1.2 Efecto de la relación CPE-Mineral	19
3.2.2.1.3 Influencia de la dirección del barrido de potencial	21
3.2.2.1.4 Influencia de la velocidad de barrido de potencial	25
3.2.2.1.5 Comparación de los diferentes tipos de PbS	27

3.2.3 Estudio electroquímico de un concentrado de galena	29
3.2.3.1 Soluciones de perclorato	30
3.2.3.1.1 Procesos de reducción de la galena	33
3.2.3.1.2 Procesos de oxidación de la galena	35
3.2.3.1.2.1 Oxidación de la galena a potenciales bajos	37
3.2.3.1.2.2 Oxidación de la galena a potenciales altos	39
3.2.3.2 Soluciones de Cloruros	41
3.2.3.2.1 Influencia de la dirección de barrido	43
3.2.3.2.2 Influencia de la agitación	45
3.2.3.2.3 Influencia del potencial de inversión anódico sobre la oxidación de la galena.	47
3.2.3.2.4 Influencia del potencial de inversión catódico sobre la oxidación de la galena	50
3.3 Conclusiones	55
CAPÍTULO 4: ESFALERITA	57
4.1 Antecedentes	57
4.1.1 Procesos de disolución de esfalerita	57
4.1.1.1 En medio de sulfatos	58
4.1.1.2 En medio de cloruros	59
4.1.1.3 Influencia de la concentración de Fe en la disolución de la esfalerita	61
4.1.2 Estudios electroquímicos	61
4.1.3 Estudios de caracterización superficial	62
4.2 Resultados y discusión	63
4.2.1 Caracterización de las muestras de esfalerita	63
4.2.1.1 Análisis mineralógico	64
4.2.1.2 Análisis por rayos-X	65
4.2.1.3 Análisis de microscopía electrónica de barrido	66
4.2.2 Comportamiento electroquímico de la esfalerita	68
4.2.2.1 En medio de ácido perclórico	68
4.2.2.1.1 Estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión anódicos	70
4.2.2.1.2 Influencia de la agitación	73
4.2.2.1.3 Reacciones de oxidación de la esfalerita	76
4.2.2.1.4 Estudio Cronocoulombimétrico	78

4.2.2.1.4.1 Modelo parabólico lineal	83
4.2.2.1.4.2 Evaluación de las constantes $K_p$ y $K_l$	84
4.2.2.2 Estudio voltamperométrico en soluciones de cloruros	88
4.2.2.2.1 Estudio voltamperométrico del concentrado de esfalerita en medio de NaCl 0.05 M	89
4.2.2.2.1.2 Influencia de la dirección de barrido	89
4.2.2.2.2 Influencia del potencial de inversión	90
4.2.2.2.3 Influencia de la velocidad de barrido de potencial	93
4.2.2.2.3 Influencia de la concentración de cloruros	95
4.2.2.2.4.1 Diagrama de zonas de predominio	98
4.2.2.2.5 Estudio Cronocoulombimétrico.	99
4.2.2.2.5.1 Modelo parabólico lineal	105
4.3 Conclusiones	109
CAPITULO 5: COMPARACION DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA DISOLUCIÓN OXIDATIVA DE LA GALENA Y ESFALERITA.	112
5.1 En medio de perclórico	112
5.2 En medio de cloruros	115
CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES	118
REFERENCIAS	121
<b>ANEXO:</b>	
ANEXO 1: CALCULO DEL POTENCIAL CONDICIONAL PARA LAS REACCIONES DE LA GALEANA Y LA ESFALERITA	1
ANEXO 2: EL EQUILIBRIO QUÍMICO EN LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS	15
ANEXO 3: FUNDAMENTO DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS	21

## CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

La extracción de metales a partir de minerales o concentrados de minerales, se efectúa por procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. Los procesos pirometalúrgicos comprenden etapas a altas temperaturas como tostación, fundición y refinación. Los procesos hidrometalúrgicos, en comparación con los pirometalúrgicos, son más recientes, y la temperatura a la que operan puede estar entre 25 y 250 °C. Los procesos hidrometalúrgicos están conformados por una serie de etapas en las que el metal, sus sales u otros compuestos metálicos se disuelven por medio de reacciones químicas en soluciones acuosas u orgánicas.

Los sulfuros minerales, por ejemplo, de cobre, plomo y zinc, tradicionalmente son tratados con tecnologías pirometalúrgicas, en donde el sulfuro contenido en estos minerales se oxida para producir dióxido de azufre. Sin embargo, su uso se ha restringido en los últimos años, debido al surgimiento de una legislación sobre protección ambiental. Esto ha impulsado el desarrollo de nuevos procesos hidrometalúrgicos, que eviten la formación del dióxido de azufre que se produce durante la fundición de sulfuros. En los procesos hidrometalúrgicos, la disolución del mineral o metal, se lleva a cabo con la presencia de un agente oxidante, y un agente complejante que permita mantener al catión de interés en solución. Durante la etapa de lixiviación de los sulfuros minerales metálicos, el sulfuro presente se oxida a azufre elemental, o a sulfatos. Los agentes oxidantes más utilizados son el ion férrico o el oxígeno.

En estos procesos, conocidos como de disolución oxidativa, las reacciones que ocurren involucran fenómenos de transferencia de carga, ya que el oxidante se reduce y el mineral se oxida. El agente oxidante modifica el potencial en la superficie del mineral, y de esta manera se facilita la disolución del mineral. Es por esto, que el estudio de las propiedades y el comportamiento electroquímicos de los sulfuros metálicos es fundamental para el desarrollo y optimización de procesos hidrometalúrgicos.

La utilización de técnicas electroquímicas ha resultado muy útil para estudiar el comportamiento electroquímico de los sulfuros minerales. La mayoría de ellos son buenos conductores eléctricos y es posible utilizarlos como electrodos masivos en estudios electroquímicos. Sin embargo, no todos los sulfuros minerales son buenos conductores, y por lo tanto no es posible preparar los electrodos masivos correspondientes. El empleo de electrodos de pasta de carbón (CPE, por sus siglas en inglés: Carbon Paste Electrode) ha permitido realizar estudios electroquímicos con minerales poco conductores, y pueden ser considerados como electrodos inertes, con características similares a los electrodos de carbón vítreo y de platino.

El electrodo de pasta de carbón (CPE) está constituido por grafito y un aglomerante, el cual puede ser conductor o no conductor, y por lo tanto el comportamiento puede ser completamente diferente. Poseen una alta sensibilidad, debido a que presentan bajas corrientes residuales a intervalos de polarización altos. Esto constituye una ventaja al compararlos con los electrodos de platino. En los electrodos de pasta de carbón, las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno se presentan en sobrepotenciales mayores. Utilizar aglutinantes orgánicos en la preparación de los electrodos permite que estos sean hidrófobos, lo cual hace poco probable que exista una penetración del electrolito, asegurando que las reacciones sólo tengan lugar en la interfase [1].

Si el agente oxidante modifica el potencial anódico en la superficie el mineral, y si el mineral alcanza una conductividad que permita un proceso dependiente del potencial, es posible entonces, sustituir el agente oxidante químico, por un potencial aplicado externamente.

En esta investigación se realizó un estudio del comportamiento electroquímico de dos sulfuros metálicos, galena y esfalerita, sustituyendo al agente oxidante químico, por la aplicación de un potencial externo. Se utilizó como agente complejante, para mantener el catión en solución, soluciones de cloruro de sodio a  $\text{pH} = 2$ . Así mismo se determinó la influencia de la concentración del ion cloruro en el proceso de disolución de estos minerales. Para determinar la influencia de estos iones, primero se realizó un estudio a  $\text{pH} =$



2, en un medio que fuera estable y que no formara complejos con el catión. Por esta razón, se utilizaron para esta primera parte, soluciones de perclorato de sodio, a pH= 2. De esta manera fue posible distinguir con claridad los procesos que ocurrían con la incorporación de iones cloruro.

## 1.1 Referencias

[1] Rice, M., Galus, Z. and Adams, R, Graphite paste electrodes, effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates, J. Electroanal. Chem. 143 (1983) 89.

## **CAPITULO 2: EXPERIMENTACIÓN**

### **2.1 Equipos**

Las mediciones voltamperométricas y cronoamperométricas se efectuaron con un potenciostato EG&G de Princeton Applied Research 273. Las respuestas de las perturbaciones aplicadas fueron registradas con una computadora personal.

Los estudios de difracción de Rayos-X se efectuaron en un difractorómetro marca Siemens modelo D500. La morfología superficial se analizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Jeol modelo JSM 6300. El análisis de la composición química de las muestras se realizó por espectroscopía de absorción atómica.

### **2.2 Celda electroquímica**

Se utilizó una celda electroquímica pyrex convencional. El cuerpo de la celda era de vidrio con capacidad de 100 ml, con una tapa de teflón con cuatro orificios adaptados para colocar el electrodo de referencia, el contraelectrodo, el electrodo de trabajo y la inyección de nitrógeno, respectivamente. El electrodo de referencia se introdujo en un capilar de Luggin con una solución saturada de cloruro de potasio.

### **2.3. Electroodos**

El electrodo de trabajo era de pasta de carbón y mineral, el cual se construyó mezclando polvo de grafito y mineral, aglomerando con aceite de silicón. El grafito que se utilizó fue un polvo sintético, marca Alfa Aesar, Johnson Matthey, tamaño -200 mallas, pureza 99.999 %. El aceite de silicón fue marca Sigma. Los detalles de la construcción del electrodo de trabajo se dan en la sección 2.5. La conexión eléctrica se hizo con alambre de platino.

El electrodo de referencia era de calomel saturado (Saturated Calomel Electrodo, SCE por sus siglas en inglés) marca Tacussel.

El contraelectrodo era una barra de grafito de marca Alfa Aesar, Johnson Matthey, con 99.9995% de pureza.

## 2.4 Reactivos y soluciones

El agua utilizada en la preparación de las soluciones era desionizada con una resistencia específica de  $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ . Todos los reactivos que se utilizaron fueron grado analítico (marca Merck).

Las soluciones de trabajo fueron  $\text{NaClO}_4$  1 M, pH 2, esta solución se preparó a partir de soluciones de  $\text{HClO}_4$ , y el ajuste de pH se realizó con NaOH. Para observar el efecto de los iones cloruros se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de cloruros: 0.0032 M, 0.05M, 0.1M, 0.5M, 1M, 2M y 3 M.

## 2.5 Métodos y procedimientos

Los electrodos de pasta se construyeron formando una mezcla del grafito con el aglomerante y la especie electroactiva. A continuación se detalla la construcción para cada especie mineralógica.

### 2.5.1 Electrodos de galena

Para preparar los electrodos de galena se pesaron 0.8 g de grafito y se mezclaron con 0.2 g de galena en un mortero de ágata, aglomerando con aceite de silicón. La pasta se mezclaba cuidadosamente hasta tener una pasta homogénea. Posteriormente, esta se introducía en un tubo de plástico de 7 cm de largo y un diámetro interior de 0.2 cm. Después de cada medición el electrodo se lavó con agua desionizada y se renovó la superficie eliminando la pasta de carbón que reaccionó. Con la ayuda de un émbolo se compactó manualmente la pasta en el tubo para eliminar el aire del dispositivo y la superficie del electrodo se pulió con un disco Carbimet piper (Buhler 600) y se volvió a sumergir en la solución electrolítica.

### *2.5.2. Electrodos de Esfalerita*

Para preparar los electrodos de esfalerita se pesaron 0.6 g de grafito y se mezclaba, en un mortero de ágata, con 0.4 g de esfalerita y 0.4 ml de aceite de silicón como aglomerante. El mezclado se llevó acabo cuidadosamente hasta tener una pasta homogénea, que posteriormente se introdujo en un tubo de plástico de 7 cm de largo y un diámetro interior de 0.2 cm. La superficie del electrodo se pulió con un disco Carbimet piper (Buhler 600).

### *2.5.3 Procedimiento experimental*

Después de montar la celda electroquímica conteniendo 60 ml de solución electrolítica, ésta se burbujeaba con nitrógeno para eliminar el oxígeno disuelto. Al introducir el electrodo de trabajo se registraba la lectura de potencial a circuito abierto.

Después de cada medición el electrodo se lavó con agua desionizada y se renovó la superficie eliminando la pasta de carbón que reaccionó. Con la ayuda del émbolo se compactó manualmente la pasta en el tubo para eliminar el aire del dispositivo. La superficie del electrodo se pulió con un disco Carbimet piper (Buhler 600) y se volvió a sumergir en la solución electrolítica.

## CAPÍTULO 3: GALENA

### 3.1. Antecedentes

El principal mineral de plomo es la galena (PbS), siendo éste uno de los sulfuros metálicos más ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Los minerales asociados a la galena, con más frecuencia, son la esfalerita, calcopirita, pirita, tetraedrita, bornita, minerales de plata, cuarzo, calcita, y otros carbonatos. La galena, muchas veces, se encuentra asociada a grandes cantidades de plata, lo que la convierte en una fuente importante de plata. [Dana, 1986]. La galena es un buen conductor eléctrico, su brecha energética (el espacio entre la banda de conducción y la banda de valencia) es de 0.37 eV. Dependiendo de las impurezas y desviaciones estequiométricas, su conductividad puede ser del tipo  $p$  o tipo  $n$ . Un exceso en plomo, o una deficiencia de S, le confiere una conductividad tipo  $p$ , mientras que un exceso de azufre le confiere una conductividad tipo  $n$ . Estadísticamente es más abundante la galena tipo  $n$ . [Shuey, 1975; Abramov, 1997].

El proceso que tradicionalmente se utiliza para extraer el plomo, a partir de la galena, es pirometalúrgico. Sin embargo, este proceso presenta el inconveniente de emisiones de dióxido de azufre, lo que provocó la búsqueda de nuevas tecnologías en ambientes limpios. Dentro de las nuevas opciones de procesamiento de minerales en ambientes limpios, se tienen los procesos hidrometalúrgicos en donde la lixiviación es el primer paso para cualquier operación. La lixiviación involucra la presencia de un agente oxidante y de un agente complejante para solubilizar el plomo iónico.

#### *3.1.1 Medios de lixiviación de la galena*

De los medios de lixiviación que se emplean en hidrometalurgia para la disolución de galena, los más utilizados son el ácido nítrico, ácido clorhídrico, y sus mezclas. Entre los agentes oxidantes se pueden mencionar: el oxígeno, ion férrico, ácido nítrico, e hipoclorito de sodio [Gupta, 1990].

### 3.1.1.2 Ácido nítrico

La utilización del ácido nítrico es limitada debido a su alto costo. Posee un fuerte poder oxidante, que podría darle buenas perspectivas para alcanzar niveles altos de recuperación de metales. La falta de una tecnología adecuada, que permita la regeneración del ácido nítrico a partir de los óxidos de nitrógeno que se forman, desalienta la comercialización de un método de tratamiento basado en el ácido nítrico. No obstante, existe un gran número de publicaciones científicas que utilizan el ácido nítrico para lixiviar sulfuros de cobre, níquel, plomo y molibdeno [Prater, 1973; Habashi, 1973; Peters, 1971]. Para la galena, la lixiviación con ácido nítrico, se mantiene abajo de 40 °C, y se produce nitrato de plomo y azufre elemental [Peters, 1971], de acuerdo a la siguiente reacción.



la solución de la lixiviación se neutraliza a pH 6 para precipitar hierro y zinc.

### 3.1.1.3 Ácido clorhídrico

A diferencia del ácido nítrico y del ácido sulfúrico concentrado, el ácido clorhídrico, no es un oxidante, cuando reacciona con los sulfuros, y si no se agrega simultáneamente un agente oxidante, el azufre contenido en ellos se convierte en ácido sulfhídrico. En ese caso se requeriría un proceso adicional para que este gas sea convertido en azufre elemental. Awakura et al. [Awakura, 1980], realizaron un estudio para conocer la cinética de la lixiviación de galena utilizando dos medios, ácido clorhídrico y ácido perclórico. En ese trabajo se observó que la velocidad de disolución es controlada por la reacción química sobre la superficie de la galena, y que tanto en el medio de ácido clorhídrico como en el de perclórico, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto a la actividad del ion hidronio. Estos autores también reportaron, que la adición de cloruro de sodio a las soluciones ácidas, mejoró considerablemente la velocidad de disolución. Explicaron esta influencia desde dos puntos de vista: primero, que los cloruros provocan un aumento de la actividad del ion hidronio, y segundo, que el efecto que existe, al aumentar la concentración de cloruros, se debe a una adsorción específica de los iones cloruro

sobre la superficie de la galena y/o a una capacidad complejante de los iones cloruro sobre esta superficie.

#### **3.1.1.4 Sales de Cloruro**

Existe un énfasis especial en el estudio del medio cloruro, para tratar los concentrados de galena por hidrometalurgia [Awakura, 1980; Everett, 1982; Warren, 1984; Seon-Hyo, 1986; Dutrizac, 1986; Dutrizac, 1992; Kobayashi, 1990]. La química de los metales en soluciones de cloruros es más controlable, que los sistemas basados en sulfatos [Gupta, 1990]. Varias de las sales metálicas que se forman son considerablemente más solubles que sus correspondientes sales de sulfatos, y las soluciones de cloruro férrico y cúprico son agentes oxidantes fuertes para varios sulfuros minerales.

#### **3.1.2 Estudios Cinéticos**

Existen varios estudios para conocer la cinética de la reacción de lixiviación de la galena. Sin embargo, no existe un acuerdo respecto a las ecuaciones de velocidad de reacción, los parámetros que la afectan, o el mecanismo de la lixiviación.

Sohn y Baek [Sohn, 1989] realizaron un estudio cinético de la disolución química de galena, utilizando como agente lixivante cloruro férrico. Ellos proponen una ecuación de velocidad basada en un modelo mixto, el cual supone, por un lado la difusión del  $PbCl_{2(s)}$  a través de la capa del azufre formado, y por el otro la reacción química en la superficie, con el modelo de núcleo decreciente.

Warren et al. [Warren, 1984], informaron que durante la disolución de la galena en soluciones de cloruro férrico, se forma sobre la superficie de ésta una capa de  $PbCl_{2(s)}$ . Para que la reacción de disolución de la galena continúe es necesario disolver dicha capa. El aumento de la concentración de NaCl, favoreció la disolución de la galena, debido a que ocurre una reacción directa entre el Cl y el PbS; también se favoreció la disolución de la capa de  $PbCl_{2(s)}$ . El mecanismo global ocurrió en tres etapas: en la primera, el control es por reacción en la superficie, el  $PbCl_{2(s)}$  se produce por la difusión del Cl, por lo tanto la segunda etapa es la difusión del Cl, y considera que puede ser igualmente importante que la reacción superficial. Si la concentración de

cloruros es alta, existe un cambio en el modelo de reacción superficial. En la tercer etapa, para soluciones de baja concentración de NaCl, existe un cambio en la etapa limitante de la velocidad: de reacción en la superficie, a la difusión a través de la capa de producto.

Dutrizac et al. [Dutrizac, 1980] realizaron un estudio de la disolución de galena, en medio cloruro férrico y ácido clorhídrico, variando la temperatura entre 28 y 95 °C. La reacción de disolución se ajustó a un modelo cinético parabólico y los productos fueron cloruro de plomo sólido y de azufre elemental. La etapa controlante de la velocidad es la difusión del cloruro de plomo sólido, a través de la capa de azufre. Otro estudio realizado por Fuerstenau et al. [Fuerstenau, 1986] bajo condiciones similares, reportó que cuando la concentración del NaCl era de 3 M, la etapa controlante de la velocidad era la difusión del clorocomplejo férrico a través de la capa de azufre. Sin embargo, en soluciones libres de NaCl, (a temperatura de 50 °C) la velocidad de disolución estaba limitada por la solubilidad de los clorocomplejos de plomo.

En otro estudio realizado por Kim et al. [Kim, 1983] sobre la disolución del concentrado de galena en soluciones de cloruro férrico, se señala que la disolución puede darse como una competencia entre dos procesos, uno de los cuales se lleva a cabo en condiciones no oxidantes y que comprende la reacción:



El otro es un proceso de oxidación, representado por la siguiente reacción:



El predominio de uno u otro proceso se determinó a partir de una relación entre las actividades del  $\text{H}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . Cuando esta relación era mayor a 5, predominaba la reacción de disolución no oxidante (reacción 3.1). Cuando esta relación de actividades era menor a 5, el proceso se efectuó por una reacción de oxidación (reacción 3.2). La velocidad de disolución del PbS es dependiente de la concentración del ion férrico cuando la relación de actividades es mayor a 5. Cuando el proceso de disolución fue oxidante, la velocidad de reacción, estuvo controlada por la reacción química o electroquímica en la superficie de la galena. Cuando la solución no contenía NaCl, sino sólo pequeñas cantidades de HCl, el proceso estuvo limitado por difusión.



Esto se atribuyó a que la presencia del ión cloruro, causa una disminución de la solubilidad del plomo disuelto, por la formación del  $PbCl_2$ .

Un problema que se tiene, cuando en la lixiviación se emplea cloruro férrico, es la acumulación de impurezas en la solución lixiviada, esto fue resuelto cristalizando el cloruro de plomo [Dutrizac, 1992]. El consumo de energía durante la etapa de electrólisis es bajo. Sin embargo, la acumulación de grandes cantidades de impurezas y las dificultades de operar una celda de sales fundidas a 450 °C, son las desventajas de utilizar cloruro férrico.

Esto llevó a realizar el desarrollo de un nuevo proceso que permitiera tratar, tanto sulfuros mixtos de Pb/Zn/Cu/Fe, los cuales son difíciles de separar por flotación, como también de concentrados de plomo. El enfoque principal de este proceso, llamado Dextec [Everett, 1982] es la lixiviación selectiva. Bajo ciertas condiciones, fue posible lixiviar selectivamente la galena, en presencia de otros sulfuros. Esta selectividad se debe a la alta reactividad de la galena comparada con los demás sulfuros, la gran afinidad del ion plomo para formar complejos con los cloruros y al hecho de que la disolución se efectúa en soluciones que contienen  $H_2S$  o alguna otra especie química que tienda a disminuir la solubilidad de los metales pesados. El proceso Dextec utiliza una celda electroquímica, en la que en el fondo del compartimento anódico, se coloca el mineral, que se agita lentamente; la corriente pasa a través de ánodos de grafito y cátodos de cobre. La galena se disuelve formando  $H_2S$  o alguna otra especie de sulfuro disuelta, seguida por la oxidación de estos sulfuros disueltos, con o sin intermediarios iónicos. La lixiviación se efectúa con NaCl a un pH entre 1.4 y 1.6, para lo que se agrega HCl, las reacciones que ocurren en el anolito, son las siguientes:



En el catolito:



La lixiviación se mantiene hasta que comienzan a efectuarse otras reacciones, por ejemplo, hasta que el electrolito adquiere un color amarillo, por la generación de cloruro férrico.

El plomo se deposita en forma de polvo en los cátodos de cobre y su recuperación se efectúa, por vibración de los cátodos.

### ***3.1.4 Técnicas de caracterización superficial***

Uno de los mayores problemas que se tiene durante la lixiviación de la galena, es que los productos que se forman durante la oxidación, afectan la cinética de la reacción. Esto ha llevado a realizar estudios de la oxidación superficial de la galena en varios medios y empleando diferentes técnicas de investigación. Dentro de las técnicas de caracterización superficial, se utilizan las de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)[Buckley, 1996; Kartio, 1996; Wittstock, 1996; Nowak, 2000], la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X de radiación sincrotrónica (SR-XPS) [Kartio, 1996] y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) [Wittstock, 1996]. Los estudios realizados por estas técnicas se enfocan hacia el entendimiento del comportamiento tanto de la oxidación como de la flotación de la galena. De acuerdo a Buckley y Woods [Buckley, 1996], la reacción inicial de oxidación de la galena en el pH comprendido entre 4.6 y 9.2, ocurre la disolución de los átomos de plomo de la red cristalina de sulfuros, lo que genera una capa superficial de sulfuro deficiente en metal. Sin embargo, otro estudio realizado por Kartio et al. [Kartio, 1998] señala que esta hipótesis es incorrecta, y que el azufre elemental es el producto de oxidación principal de la galena. Esto se obtuvo por XPS y SR-XPS. Por AFM obtuvieron que el azufre producido se desarrolla en conglomerados sobre la superficie del mineral [Wittstock, 1996]. En otros estudios se reporta que la presencia de contaminantes orgánicos, puede ejercer un gran efecto en la superficie de la galena, por ejemplo en el caso de la oxidación en medio acuoso, ésta puede ser inhibida. Los principales contaminantes que consideran son los ácidos carboxílicos y sus sales, [Nowak, 2000], los cuales se utilizan durante los procesos de concentración por flotación.

### ***3.1.5 Estudios electroquímicos***

Desde el punto de vista electroquímico, existen reportados varios estudios fundamentales del comportamiento electroquímico de la galena, principalmente en soluciones de ácido perclórico ya que este medio evita la formación de complejos metálicos y el ion perclorato disociado es completamente estable.

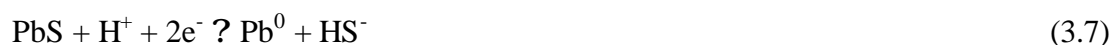
Paul et al. [Paul, 1978], utilizando electrodos masivos de galena, propusieron que las etapas iniciales de disolución de la galena a potenciales anódicos bajos son de acuerdo a la siguiente reacción:



El azufre permanece en la superficie del electrodo; conforme aumenta esta capa de azufre en el electrodo, es más difícil para los iones plomo difundir hacia la superficie. Esto resulta en una alta concentración de iones plomo en la interfase de la galena y posiblemente para mantener el balance de cargas en esta región, se tenga una baja concentración de protones. Este aumento de pH en la superficie de la galena, promueve la oxidación del azufre a estados de oxidación mayores, por ejemplo: tiosulfato. Se propuso que la disolución sucede ya sea, por la reacción de "sitios activos" en la superficie de galena, por impurezas presentes o debido a dislocaciones de la red cristalina.

Nicol et al. [Nicol, 1984] propusieron dos mecanismos por los cuales la galena puede reducirse.

Primer mecanismo



Segundo mecanismo



En otros estudios, se encontró que la oxidación de la galena en 0.1 M HClO<sub>4</sub> ocurre con la formación de iones plomo y un azufre amorfo o plástico que pasiva la superficie cuando alcanza un espesor crítico. Esta capa de azufre amorfa es convertida lentamente a una forma cristalina, con la porosidad suficiente para que las capas subsiguientes de galena se continúen oxidando [Gardner, 1979]. La aplicación de las soluciones de perclórico no es viable industrialmente

En otros medios, como por ejemplo soluciones de acetato a  $\text{pH} = 4.6$  un estudio de la oxidación electroquímica de la galena, se informa que solamente existe azufre elemental en la oxidación anódica [Pritzker, 1988].

En el medio de lixiviación se tiene, por un lado al agente que provoca la oxidación del mineral y por el otro el agente complejante. Los agentes oxidantes aumentan el potencial de la superficie del mineral, facilitando su disolución. Se sabe que cuando el potencial es tal que el proceso depende del potencial, el agente oxidante puede ser sustituido por un potencial aplicado externamente.

#### *Presentación de las condiciones experimentales.*

Con el fin de realizar un estudio electroquímico sistemático de la galena, se utilizaron electrodos de pasta de carbón con aglomerante no conductor conteniendo partículas de galena, el agente oxidante fue sustituido por la aplicación de un potencial externo.

Considerando los estudios previos relacionados con procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de galena, se decidió llevar a cabo este estudio electroquímico en soluciones acuosas de perclorato de sodio a  $\text{pH} 2$ , en presencia y en ausencia de cloruros.

Inicialmente se prestan una sección experimental con el fin de explorar, de manera general, diferentes aspectos que deben ser considerados en el estudio electroquímico de minerales. Para esto se seleccionó, al azar, una solución electrolítica  $3.2 \text{ mM}$  de  $\text{NaCl}$ . Los aspectos que se consideraron en este esquema general fueron: la naturaleza del sulfuro de plomo, la composición de los electrodos de pasta de carbón y parámetros a controlar en el estudio de voltamperometría.

Después de esta sección exploratoria se llevo a cabo un estudio electroquímico sistemático de un electrodo CPE con concentrados de galena.

## 3.2. Resultados y discusión

### 3.2.1 Análisis de los aspectos a considerar en la caracterización electroquímica del mineral de galena.

#### 3.2.1.1 Caracterización de las muestras de galena

Las muestras de mineral fueron donadas por diferentes personas. La muestra de galena natural provenía de la Madagascar Company. La muestra de concentrado de mineral fue proporcionada por Servicios Industriales Peñoles. La composición química de las muestras de mineral se presenta en la tabla 3.1 La sal de sulfuro de plomo es marca Aldrich Chem Co.

**Tabla 3.1 Composición química de las muestras de Galena**

Muestra	% Pb	% S	Tamaño de malla	Impurezas (%)
Galena natural	84.90	12.07	-200	Sb,Cu,Ag, 0.2
PbS Concentrado de flotación	45.75	14.80	-325	Zn 4.75, Fe 5.25
PbS R. A.	85.50	12.50	-200	Cu 0.5, Ni 0.2

Una reconstrucción mineralógica con estos datos de análisis químicos, reportó que el concentrado está formado en un 52.82 % de galena, 7.08 de esfalerita y 11.27 % de pirita. La muestra natural, reportó 98.03 % PbS, 0.56% de  $Sb_2S_3$ , 0.46 % de  $Ag_2S$ .

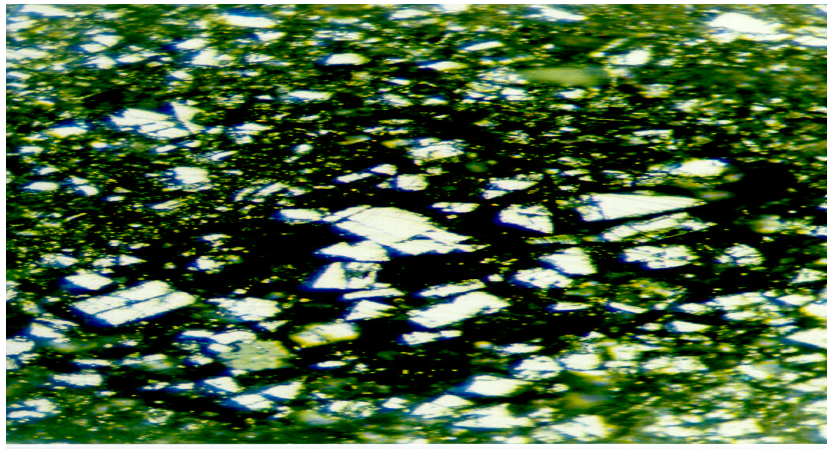
#### 3.2.1.1 Análisis Minerográfico

Con el fin de caracterizar las especies mineralógicas presentes en la galena, se realizó un estudio minerográfico.

**Galena natural**, (figura 3.1) según la descripción megascópica se trata de un material pulverizado fino de color gris que mancha al tacto, por los brillos y densidad corresponde a un mineral metálico. Sin embargo, la descripción microscópica muestra que se aprecian partículas

monominerales eudrales a subhedrales, otras se encuentran fracturadas con bordes difusos, y no se aprecia la presencia de otro mineral diferente a la galena.

**Concentrado de galena** (Figura 3.2). Se aprecian partículas monominerales y mixtas de forma euhedral a anhedral, algunas se observan fracturadas con bordes difusos, asociadas a esfalerita y pirita. La pirita se presenta en partículas monominerales y mixtas, alteradas por óxidos e hidróxidos de Fe. Los óxidos e hidróxidos se presentan como producto de alteración de los minerales presentes en fracturas y bordes. Se trata de un concentrado metálico rico en galena, y en menor proporción esfalerita y óxidos de Fe.



*Escala* ——— 0.5 mm

*Figura 3.1. Fotomicrografía de la muestra de galena natural.*



*Escala* ——— 0.5 mm

*Figura 3.2 Fotomicrografía de la muestra del concentrado de galena.*

### 3.2.1.2 Análisis por Rayos-X

Para complementar el estudio mineralógico, se realizó un análisis de rayos X a las diferentes muestras de galena. Se utilizó un aparato Siemens D 500, con ánodos de C, se utilizó un estándar de Cuarzo. La identificación de los compuestos se realizó comparando con archivos J.C.P.S. del International Centre for Diffraction Data.

En la figura 3.3 se muestra el difractograma del concentrado de galena. Se observa que el concentrado está constituido, principalmente, por galena, aunque se observan algunos picos de la esfalerita. Sin embargo, para el caso de la galena natural (figura 3.4) y la sal de sulfuro de plomo, (figura 3.5) se observa únicamente la presencia de la galena.

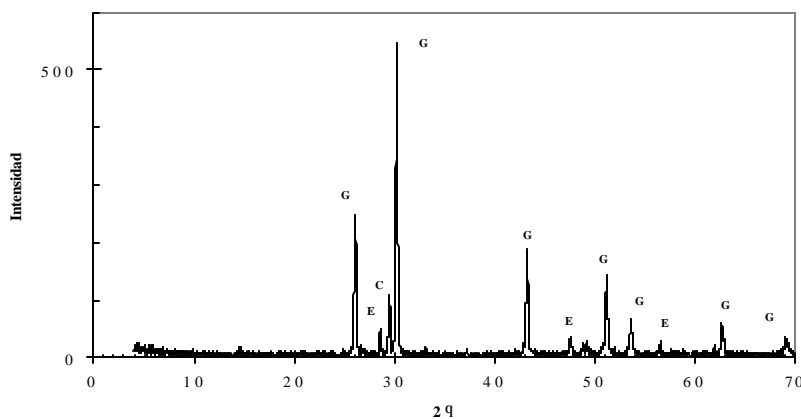


Figura 3.3 XRD del concentrado de galena. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G: galena, E: esfalerita, C calcopirita.

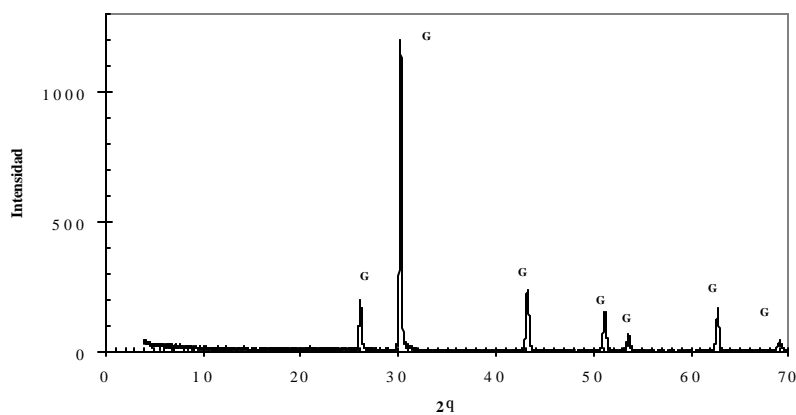
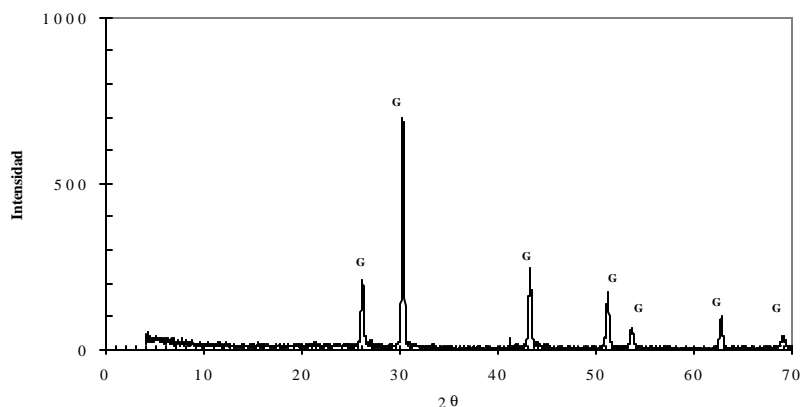


Figura 3.4 XRD de la muestra de galena natural. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G galena.



*Figura 3.5 XRD del sulfuro de plomo como sal o reactivo analítico. En la figura se indican las especies minerales que están presentes en la muestra: G: galena*

### **3.2.2 Caracterización electroquímica**

#### *3.2.2.1 Selección de las condiciones experimentales*

La voltamperometría cíclica generalmente es la primera técnica que se utiliza cuando se realiza un estudio electroquímico, ya que puede proporcionar, rápidamente, un “espectro electroquímico”, que indica el potencial al cual los procesos ocurren. En esta etapa de selección de las condiciones de experimentación, se consideraron parámetros como la concentración del mineral en la pasta, velocidades de barrido de potencial, y se realizó también una comparación entre los comportamientos electroquímicos de un mismo compuesto de naturaleza diferente, estos fueron: galena natural, concentrado de galena obtenido por flotación y sulfuro de plomo, reactivo analítico. Este último se estableció como referencia de las otras dos muestras. Se utilizaron soluciones diluidas de NaCl (3.2 mM) a un pH=2.

Es importante hacer notar que en esta sección sólo se discutirá de manera general y cualitativa el comportamiento voltamperométrico, con el fin de llevar a cabo la comparación entre las tres muestras de sulfuro de plomo. La identificación sistemática y cualitativa, “en lo posible”, de las etapas involucradas en el proceso de oxidación se lleva a cabo en la sección voltamperométrica del estudio del concentrado de galena (ver sección Estudio electroquímico del concentrado de galena)



### 3.2.2.1.1 Reproducibilidad

Con los electrodos de pasta de carbono es posible evitar los problemas asociados al pulido de la superficie de los electrodos masivos o de los electrodos preparados con mineral compactado y encapsulado en resina epóxica [Lazaro, 1995, Cisneros, 1999].

Un aspecto importante que se estableció para realizar un estudio sistemático de los sistemas considerados fue la reproducibilidad de estos estudios. Esto pudo lograrse cuidando dos aspectos: el monitoreo del potencial de pre-acondicionamiento [Ahlberg, 1993], para determinar el potencial de circuito abierto (OCP) de la interfase CPE-Mineral-Electrolito; y la metodología de la preparación de los electrodos de pasta de carbono.

Por un lado, se observó también que el potencial de circuito abierto (OCP), varía con el tiempo en el que el CPE mineral se encuentra en contacto con el electrolito, debido a las reacciones químicas que suceden, de manera natural, en la interfase del electrodo con el electrolito, hasta alcanzar el equilibrio. Aproximadamente 5 minutos después de iniciado el contacto, se observa una variación mínima ( $\pm 2$  mV). Este tiempo se consideró como el tiempo de inmersión (tiempo de preacondicionamiento) para el electrodo CPE-mineral y se aplicó en cada uno de los experimentos. El potencial de circuito abierto para los electrodos de pasta preparados con la sal de PbS fue de  $-0.33$  V vs. SCE, para el caso del concentrado de galena fue de  $0.04$  V vs. SCE, y para la galena natural de  $0.02$  V vs. SCE.

Todos estos potenciales fueron obtenidos en soluciones de cloruros  $3.2$  mM. Estos valores de potencial parecen señalar que existe una influencia de la naturaleza del sulfuro de plomo sobre el potencial de circuito abierto (OCP). Mientras que el sulfuro de plomo contenido en las estructuras de origen animal presentan un OCP similar, el sulfuro de plomo reactivo analítico tiene un valor de OCP mucho más negativo. Esta diferencia en los valores del potencial a circuito abierto, indica que las etapas asociadas al proceso de “corrosión” del sulfuro de plomo son diferentes a los de la galena natural.

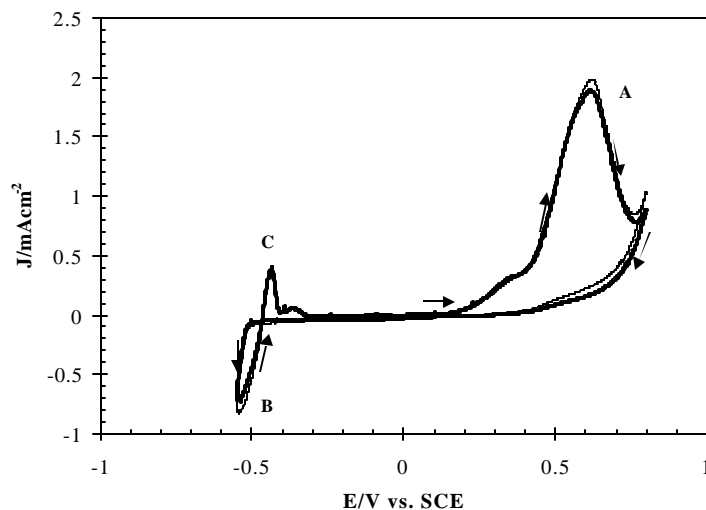


Figura 3.6 Voltamperograma típico obtenido en CPE que contiene 20 %w de concentrado de galena en soluciones de cloruros  $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 2$ ,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició, en dirección positiva. línea gruesa, Electrodo con superficie nueva; línea delgada, después de la eliminación de la pasta del electrodo que reaccionó.

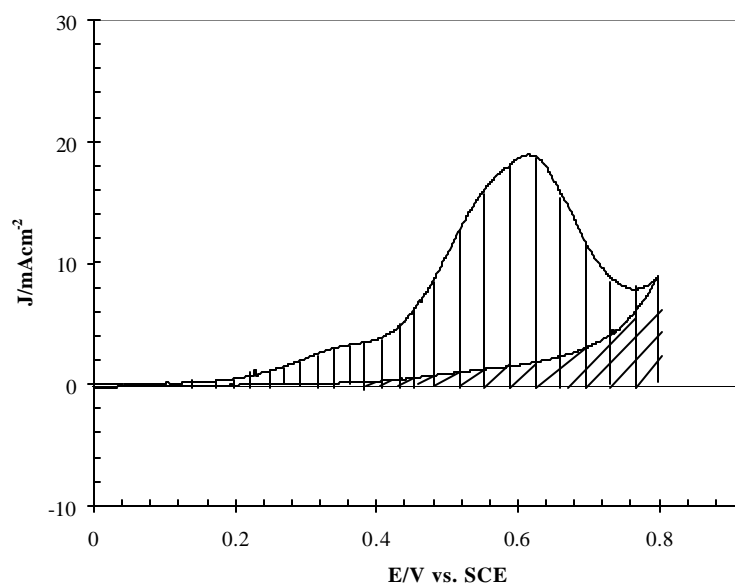
Por otro lado, en la Figura 3.6 se observa que para el concentrado de PbS, aun cuando la superficie del electrodo se renueva, el voltamperograma es prácticamente el mismo, lo que indica que el electrodo es reproducible, y esto se debe a la homogeneidad de la pasta.

### 3.2.2.1.2 Efecto de la composición en los Electrodo de Pasta.

Para determinar el efecto que existe de la composición de los electrodos de pasta de carbón, se construyeron electrodos con diferentes porcentajes de sulfuro de plomo: 15, 20, 25, 30 por ciento en peso de PbS reactivo analítico. Es importante mencionar que se ensayaron composiciones más altas, sin embargo existen problemas con la distribución de potencial dentro de la pasta, debido a que se evita la percolación de la corriente y se obtienen voltamperogramas muy resistivos. Con porcentajes menores de sulfuro de plomo en la pasta, se pierde el límite de detección.

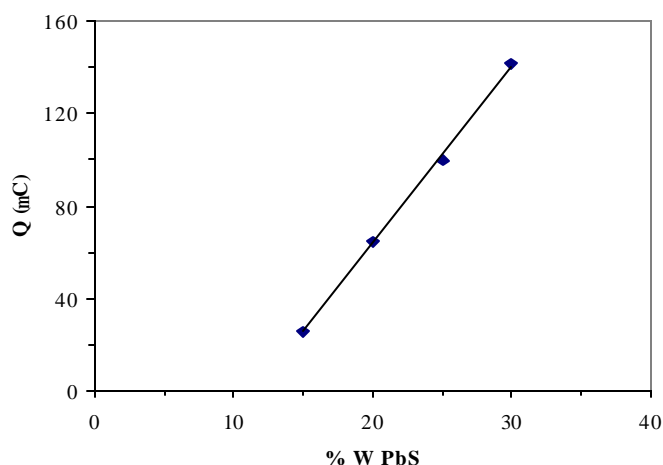
El barrido de potencial se inició en dirección positiva, a partir del potencial de circuito abierto (OCP), dentro del intervalo de potencial de 1.0 a  $-1.0 \text{ V vs. SCE}$ . Los voltamperogramas obtenidos en todo el intervalo de composición grafito-PbS, son similares al presentado en la figura 3.6. El análisis se realizó midiendo la carga asociada al pico de oxidación A de los

voltamperogramas obtenidos para cada una de las composiciones PbS/carbón. En la figura 3.7 se muestra la manera de cómo se evalúa la carga asociada al proceso de oxidación. En esta evaluación se considera que  $Q = \int i(t) dt$  y debido a que el barrido de potencial es constante, la escala de potencial es equivalente a una escala de tiempo,  $E = \nu \cdot t$ ; donde  $\nu$  se vuelve constante, por lo tanto si  $\nu$  es constante  $E$  es proporcional a  $t$  y el área bajo la curva voltamperométrica corresponde a la integral  $\int i dt$ . Esa área bajo la curva puede evaluarse de diferentes maneras, ya sea con un planímetro, por el método del “peso del papel”, o bien por un método de integración numérica, el cual ya incluido en el software del potencióstato utilizado en este trabajo.



*Figura 3.7 Área de la curva asociada a la oxidación de galena que se utiliza para determinar la carga*

En la Figura 3.8 se muestra la variación de la carga ( $Q$ ) asociada al pico de oxidación A, en función del por ciento en peso de sulfuro de plomo. En la sección de anexos, se explica como se determina el valor de la carga ( $Q$ ). Se observó que la variación es lineal, esto significa que la galena que reacciona en la interfase es directamente proporcional a la cantidad de especie electroactiva presente en la pasta. Esta constante de proporcionalidad es diferente de 1, la razón de este hecho es que la corriente de oxidación se debe solamente a las partículas de galena que se encuentran solo en la interfase CPE-electrolito, además de que el pico de oxidación A tiene involucrado un proceso de pasivación parcial como se verá mas adelante.

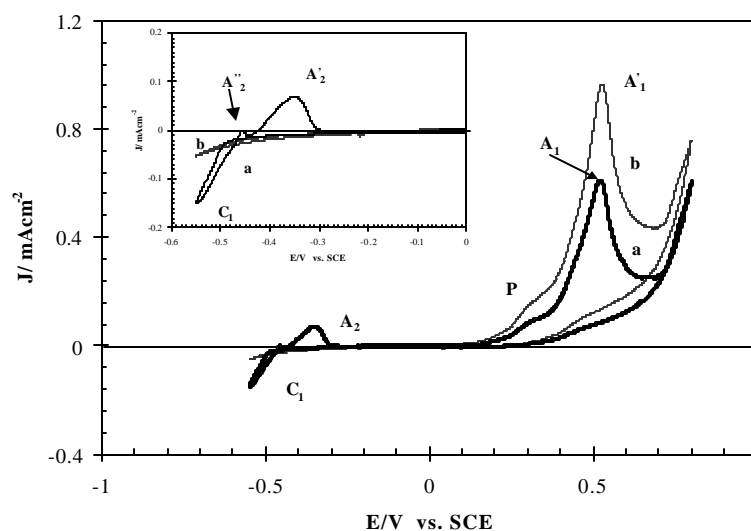


*Figura 3.8 La variación de la carga asociada con el proceso de oxidación PbS, reactivo analítico, con la cantidad de este presente en la pasta (% w). La carga asociada se midió determinando el área bajo la curva de los voltamperogramas respectivos, la velocidad del barrido de potencial empleada fue de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ,  $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ .*

### 3.2.2.1.3 Influencia de la dirección del barrido de potencial

En la Figura. 3.9 se presenta la respuesta voltamperométrica típica para un electrodo CPE-concentrado de galena, a una velocidad de  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$   $\text{pH} = 2$ , en soluciones de cloruros  $3.2 \text{ mM}$ . El barrido de potencial es iniciado a partir del OCP ( $0.04 \text{ V vs. SCE}$ ). Cuando el barrido de potencial es en dirección positiva (Figura 3.9a), se observa que en el intervalo entre  $0.04 \text{ V}$  y  $0.2 \text{ V vs. SCE}$ , la corriente registrada es muy pequeña, esto podría indicar la presencia de una película pasiva o bien un sobrepotencial de oxidación importante. Posteriormente la corriente se incrementa hasta formar un pico de oxidación  $A_1$ . Al invertir la dirección del barrido de potencial ( $E_\lambda = 0.8 \text{ V vs. SCE}$ ), la corriente disminuye, y siempre es menor que la corriente obtenida en el barrido de potencial directo. Esto podría deberse a una modificación de la superficie, dada la curvatura del retorno se podría decir que hay autoinhibición, es decir la formación de una película pasiva. Se registra una corriente muy pequeña, en un intervalo grande de potencial hasta  $-0.45 \text{ V vs. SCE}$  donde comienza a registrarse una corriente de reducción. Al invertir la dirección del barrido de potencial, la corriente de reducción registrada es mayor que la corriente asociada al barrido de potencial directo, esta respuesta es característica en procesos que involucran etapas de electrodeposición, también se observa un potencial de cruce ( $-0.466 \text{ V vs. SCE}$  y  $0.188 \text{ mAcm}^{-2}$ ). Siguiendo el barrido de potencial, se observa la formación de un pico de oxidación  $A_2$  donde la

corriente disminuye gradualmente, después de esta región, la corriente vuelve a ser muy pequeña hasta cerrar el ciclo. Esto es característico de un proceso de disolución metálico, que parece asociado al proceso de reducción antes descrito. En la ampliación de la región catódica (ver recuadro Figura. 3.9) se observa que, al invertir el barrido de potencial en  $-0.55$  V vs. SCE, un pequeño pico de oxidación ( $A''_2$ ) previo a la aparición del pico  $A_2$ . Este pico será discutido más adelante.



*Figura 3.9 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un contenido 20% (w/w) de concentrado de galena en soluciones de cloruros  $[Cl^-] = 3.2$  mM,  $pH = 2$ ,  $10$  mV.s<sup>-1</sup>. El potencial de barrido de potencial inició en diferentes direcciones: (a) dirección positiva, b) dirección negativa.*

Por otra parte, al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa (Figura 3.9b) se registra una corriente prácticamente de cero, en todo el intervalo de potencial de la zona catódica sea cuando el barrido de potencial es directo como en el inverso. Continuando con el barrido de potencial hacia la zona anódica, la corriente registrada aumenta hasta formar un pico de oxidación  $A_1'$ , la corriente baja y tiende a crecer ligeramente. Al invertir la dirección del barrido de potencial, la corriente disminuye y es menor que la corriente del barrido de potencial directo, esto, como ya se mencionó, se debe a modificaciones en la superficie. Finalizando el barrido de potencial, la corriente es prácticamente cero.

Cabe mencionar que los procesos de oxidación  $A_1$  y  $A_1'$  se presentan en los potenciales de  $0.512$  V vs. SCE y  $0.527$  V vs. SCE, respectivamente; estos valores de potencial de pico ( $E_{pa}$ ) son

similares, por lo tanto esto sugiere que la especie involucrada en esta etapa de oxidación, es la misma. Sin embargo, la magnitud de la densidad de corriente de pico de oxidación  $A_1'$  es mayor ( $9.65 \text{ mAcm}^{-2}$ ) que la correspondiente al pico  $A_1$  ( $6.12 \text{ mAcm}^{-2}$ ). Esto refleja que cuando el barrido de potencial se inicia en dirección negativa, existe una activación superficial de la galena, que favorece el proceso de oxidación. La oxidación de galena asociada al pico  $A_1'$  ó  $A_1$  corresponde a la oxidación de un sólido presente en la interfase, el proceso de oxidación dependerá de manera importante de la adsorción específica y no específica de iones (no electroactivos) en su superficie. Esta adsorción se modifica substancialmente con el potencial (comportamiento electrocapilar de interfaces electroquímicas) esa modificación podría solamente afectar las corrientes capacitivas, cuyas variaciones no son fácilmente detectables, en los voltamperogramas similares a los de la figura 3.9. Esta activación es muy común en los estudios de flocación de minerales y ha sido poco considerada en los estudios de oxidación electroquímica. De la descripción de los voltamperogramas presentados en la Figura 3.9, es evidente que la dirección inicial del barrido de potencial, influye en la respuesta voltamperométrica del sistema. Por un lado, cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, se observa en la zona catódica un proceso de reducción  $C_1$ , y un proceso de oxidación  $A''_2$ , posiblemente asociado al proceso de reducción  $C_1$ , mientras que en el barrido de potencial iniciado en dirección negativa, estas etapas no se observan. Lo anterior es indicativo de que el proceso de reducción  $C_1$  corresponde a la reducción de los productos formados durante la etapa de oxidación, y los picos oxidación  $A''_2$  y  $A'_2$ , están asociados al proceso de reducción  $C_1$ . La comparación de ambas Figuras (en ambas direcciones) sugiere como conclusión, de acuerdo a lo ya mencionado, que en el pico de oxidación efectivamente se forma  $\text{Pb(II)}$  (que podría estar en forma de cloro-complejo soluble o insoluble)

En los voltamperogramas de la Figura 3.9, se observa también que previo al pico de oxidación  $A_1$  y  $A_1'$ , la presencia de un pre-pico (P). Con el fin de determinar la naturaleza de las reacciones electroquímicas asociadas a estos picos, se procedió a realizar un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido de potencial.

La asignación de las reacciones electroquímicas asociadas a cada pico voltamperométrico serán discutida en la sección 3.2.3

### 3.2.2.1.4 Influencia de la velocidad de barrido de potencial

El estudio a diferentes velocidades de barrido de potencial, se realizó en soluciones de cloruros 3.2 mM, pH= 2, iniciando el barrido de potencial tanto en dirección positiva como en dirección negativa. En la Figura 3.10 se observa la influencia de la velocidad de barrido de potencial, cuando éste se inició en dirección positiva.

En las Figuras 3.10 y 3.11 se observa que, tanto en el barrido de potencial iniciado en dirección positiva como en el barrido de potencial iniciado en dirección negativa, el aumento de la velocidad de barrido de potencial hace que el pre-pico P sea más evidente. En la Figura 3.10, se observa también que el aumento de la velocidad de barrido de potencial, provoca un aumento en la densidad de corriente del proceso de reducción  $C_1$ , así como también la existencia del pico  $A''_2$ , lo que hace suponer que estos dos procesos están relacionados, y el hombro de oxidación  $A_2$ , se vuelve menos importante.

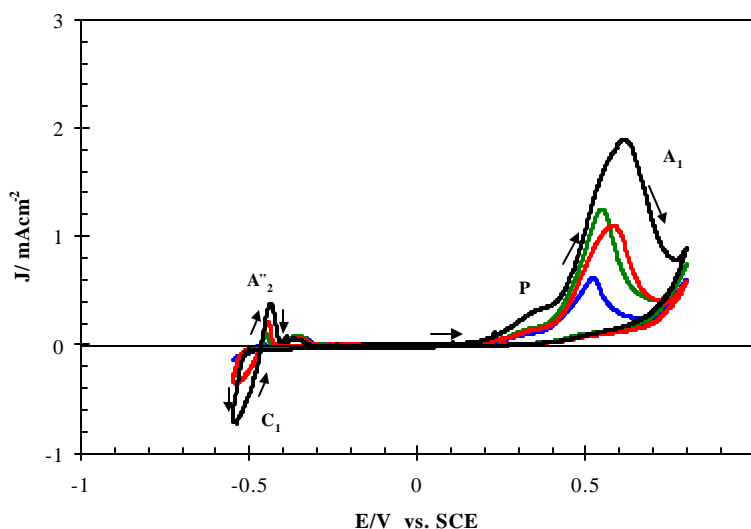


Figura 3.10 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un contenido 20% (w/w) de concentrado de galena  $[Cl] = 3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ . El potencial de barrido de potencial inició en dirección positiva, a diferentes velocidades de barrido de potencial: línea negra,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea roja,  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea verde,  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea azul,  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$ .

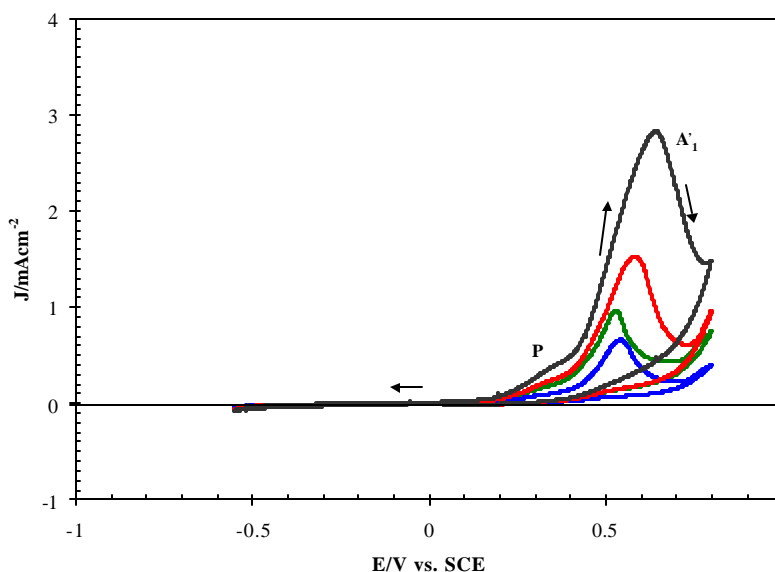


Figura 3.11 Voltamperograma típico obtenido en CPE con un contenido 20 % (w/w) de Concentrado de galena, en soluciones de cloruros  $[Cl^-]=3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=2$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa a diferentes velocidades de barrido de potencial: línea negra,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea roja,  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea verde,  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$ ; línea azul,  $0.01 \text{ Vs}^{-1}$ .

En la Figura 3.11, se presenta la variación del logaritmo de la densidad de corriente asociada al pico A contra la variación de la velocidad de barrido de potencial. Al ajustar los valores experimentales, se obtuvo una línea recta con una pendiente de 0.78, lo que indica que el proceso de oxidación de la galena es complejo y no puede ser asociado con procesos controlados por difusión, ya que una reacción electroquímica está controlada por un proceso de difusión cuando la pendiente que se obtiene es 0.5 [Bard, 1980; Pletcher, 1991], de acuerdo a la ecuación de Randles-Sevcik donde  $i_p$  en Amperes (A), está dada por la expresión:

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C_0 \nu^{1/2}$$

En la Tabla 3.2 se muestran las cargas asociadas con el proceso de oxidación de la galena (pico A y A') para dos casos: cuando el barrido de potencial se inició en dirección positiva (caso 1), y cuando se inició en dirección negativa (caso 2). Estas cargas se calcularon a partir del área de los picos A<sub>1</sub>' y A'.



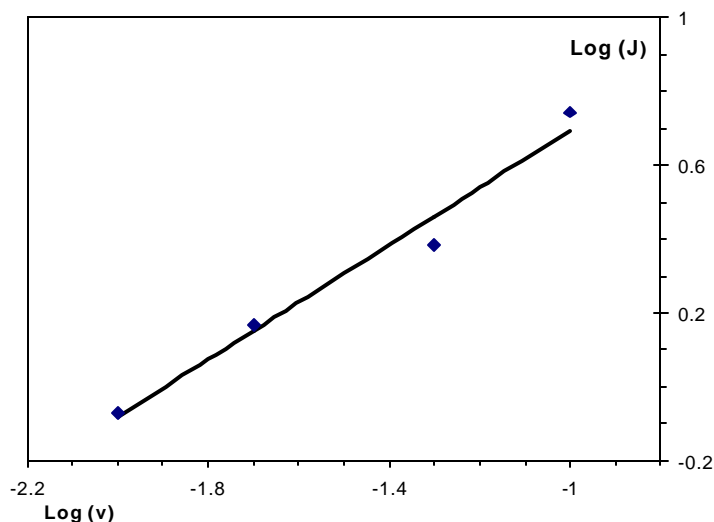


Figura 3.12 Variación de la densidad de corriente asociada con el proceso de oxidación del concentrado de galena (pico A) en función de la velocidad de barrido de potencial.  $[Cl^-] = 3.2$  mM, pH= 2.

A bajas velocidades (0.01 y 0.02 Vs<sup>-1</sup>) y cuando el barrido de potencial se inició en dirección negativa, (Tabla 3.2) la carga de la oxidación de la galena es mayor que cuando el barrido de potencial se inició en dirección positiva. Mientras que a velocidades de potencial altas, la relación se invierte. Lo anterior sugiere que si el barrido de potencial se inicia en dirección negativa hay una activación de la superficie de la galena que cambia la adsorción superficial de los iones presentes en la solución y esto favorece el proceso de disolución de la galena. Esta activación debe ocurrir con un determinado tiempo, si la velocidad de barrido de potencial es mayor que este tiempo, la activación no se observa.

**Tabla 3.2**

*Carga asociada con la oxidación del CPE-Galena concentrado (pico A y A') obtenidas a diferentes velocidades y direcciones del barrido de potencial.*

Velocidad de Barrido (Vs-1)	Q(μC)	
	Dirección positiva	Dirección negativa
0.01	1053	1609
0.02	917	1731
0.05	677	514
0.1	769	605

### 3.2.2.1.5 Comparación de los diferentes tipos de PbS

La comparación se realizó con el concentrado de galena obtenido por flotación, la galena natural y el sulfuro de plomo reactivo analítico. En la Figura 3.13 se muestra una comparación de los voltamperogramas típicos de cada una de las muestras. El barrido de potencial se inició en dirección negativa a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . En la Tabla 3.3 se reportan las cargas de oxidación para cada muestra. A pesar de las impurezas que están presentes en el concentrado de galena, su comportamiento voltamperométrico parece similar al de la sal de sulfuro de plomo. El pico de oxidación para estas dos muestras se observó al mismo potencial,  $0.6 \text{ V vs. SCE}$ . Esto sugiere que la cantidad de impurezas, como la pirita y la esfalerita, presentes en el concentrado de galena, es tal que no confieren interacciones galvánicas en el concentrado de galena. La corriente de la oxidación del concentrado (pico A) es menor que la obtenida en la oxidación de la sal de sulfuro de plomo. Esto parece estar asociado a la cantidad de sulfuro de plomo presente en la muestra del concentrado de galena, ver Tabla 3.3.

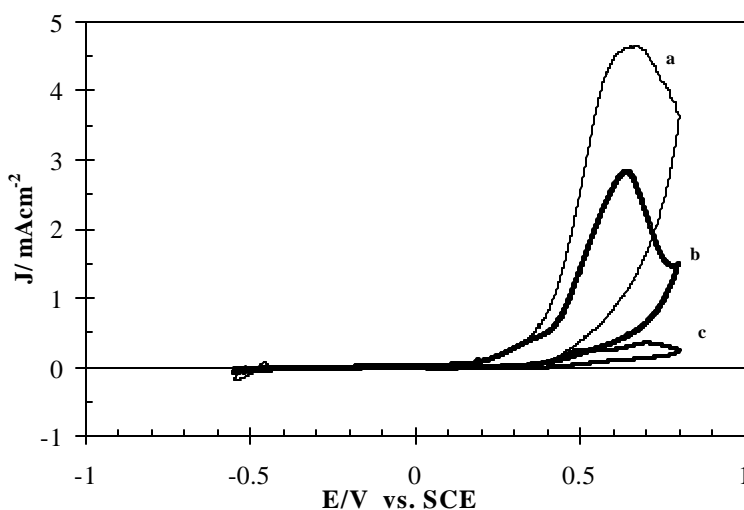


Figura 3.13 voltamperograma típico de CPE con diferentes muestras de galena: (a) galena AR, (b) concentrado de galena obtenido por flotación, (c) galena natural. La concentración de cloruros  $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa

Como se había mencionado anteriormente, estos resultados también indican que para los casos del concentrado de galena y la sal de sulfuro de plomo, el comportamiento voltamperométrico solamente depende de la cantidad de plomo presente en la muestra.

*Tabla 3.3 Comparación de las cargas asociadas con el proceso de oxidación de cada una de las muestras de sulfuro de plomo a diferentes velocidades de barrido de potencial*

Velocidad de Barrido (V.s <sup>-1</sup> )	Q(μC) PbS reactivo analítico (Pb,85.5%; S, 12.5%)	Q(μC) Concentrado de Galena (Pb,45.75%; S 14.8 %)	Q(μC) Galena Natural (Pb,84.9 %; S 12.07 %)
0.01	1011	504	439
0.1	605	303	48

Por lo tanto, el análisis de la respuesta de CPE-Galena concentrado puede ser usado para un análisis cuantitativo rápido de la composición de la galena. Por el contrario, aún cuando en la galena natural existe el mismo porcentaje de plomo que el que existe en el reactivo analítico (sulfuro de plomo) y el tamaño de partícula es igual, su oxidación es diferente. Esta diferencia es más evidente a bajas velocidades de barrido de potencial, Figura 3.14, lo que indica que el comportamiento voltamperométrico de la galena natural depende de la velocidad de barrido de potencial. Lo anterior hace pensar en un efecto cinético para la reactividad de la galena (probablemente debida a la presencia de antimonio, cobre y plata, ver tabla 3.1). Por lo tanto, en el caso de la galena natural, el comportamiento electroquímico sufre una alteración importante y parece estar relacionado con las impurezas presentes en la red cristalina de la galena natural. Este hecho debe modificar considerablemente la función trabajo de la galena. Para comprobar esto, se requeriría un estudio comparativo de galena natural con diferentes tipos de impurezas. Este tipo de estudios sale fuera del objetivo de este trabajo.

En esta sección se ha intentado mostrar los diferentes aspectos que se deben considerar en la caracterización electroquímica de minerales. A continuación se presenta un estudio sistemático del comportamiento electroquímico de un concentrado de galena, se eligió al concentrado debido, principalmente, a su aplicación industrial.

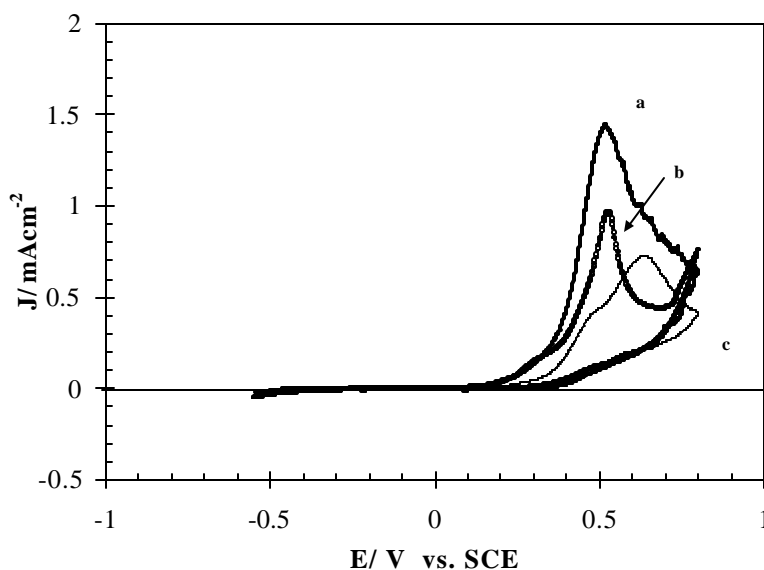


Figura 3.14 Voltamperograma típico de CPE con diferentes muestras de galena: (a) galena AR, (b) concentrado de galena obtenido por flotación, (c) galena natural. La concentración de cloruros  $[Cl^-] = 3.2 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$ ,  $10 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección negativa

### 3.2.3. Estudio electroquímico de un concentrado de galena

En la etapa de selección de condiciones experimentales se utilizaron soluciones de baja concentración de cloruros, 3.2 mM. Sin embargo, durante el estudio electroquímico, para conocer la influencia de la concentración de cloruros, primero se realizó un estudio electroquímico en ausencia de iones cloruros, para lo cual se emplearon soluciones de perclorato de sodio,  $pH = 2$ . Posteriormente, se emplearon soluciones con diferentes concentraciones de cloruros, desde 0.05 M a 3 M.

La mayoría de los estudios electroquímicos publicados sobre la galena en medio ácido son en ácido perclórico, [Paul, 1978; Nicol; 1984; Gardner, 1979; Sivenas, 1984; Johnson, 1978, Ahlberg, 1993]. Este ácido contiene más oxígeno [Pearson, 1966] (63.7 %) que cualquier otro ácido. Sin embargo, su capacidad oxidante depende en gran medida de la concentración y la temperatura. Por ejemplo el ácido anhídrico reacciona vigorosamente a temperatura ambiente, y muchas veces con agentes reductores, puede llegar a ser explosivo. Por el contrario cuando está hidratado (73.6 % en peso de ácido) es menos oxidante a temperatura ambiente y se vuelve un oxidante fuerte, arriba de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . El ion perclorato, no presenta propiedades oxidantes en

solución [Alhberg, 1993] y no forma complejos con el ion metálico proveniente de la disolución de sulfuros minerales.

### 3.2.3.1 Soluciones de Perclorato

En la Figura 3.15 se muestran dos voltamperogramas de los CPE concentrado de galena en soluciones de perclorato a  $\text{pH} = 2$  a diferentes direcciones de barrido de potencial, en el intervalo de potencial entre 1.0 y  $-1.0$  V vs. SCE. El voltamperograma 3.15a fue iniciado en dirección negativa; mientras que para el voltamperograma 3.15b, el barrido de potencial se inició en dirección positiva. Es importante hacer notar que la ausencia de cloruros en el medio, modifica el comportamiento voltamperométrico de la galena. En la Figura 3.15 no se observa el pico de oxidación  $A_1$  presente en la Figura 3.10, se observa solo un muro de oxidación que llega a un máximo en 1.0 V vs. SCE. Por lo tanto, será posible, observar, partiendo del estudio en soluciones de perclorato, las modificaciones que surgen en el proceso de oxidación al incorporar los iones cloruro. De esta manera en esta primera sección se estudian las etapas involucradas en el proceso de oxidación de la galena, en el medio de perclorato.

En el voltamperograma iniciado en dirección negativa (Figura 3.15a) se observa un proceso de reducción, con una magnitud de corriente pequeña (D en el voltamperograma 3.15a). Este proceso se favoreció energéticamente cuando el barrido de potencial se invirtió (la corriente de reducción fue mayor en el barrido de potencial inverso que en el barrido de potencial directo). Al continuar el barrido de potencial se observa un pequeño pico de oxidación (pico E), que como se discutirá más adelante, está asociado con el proceso de reducción, D. Conforme el barrido de potencial es más positivo, se observa un incremento en la corriente de oxidación (A) el cual no alcanza su punto máximo dentro del intervalo de potencial en estudio. El pequeño proceso de reducción D, obtenido en el barrido de potencial directo se relacionó a la reducción de la galena, esta reacción será discutida más adelante.

En el voltamperograma iniciado en dirección positiva (Figura 3.15b) el proceso de oxidación  $A'$  tiene una densidad de corriente menor. El barrido de potencial se invierte en 1.0 V vs. SCE y se continúa el barrido de potencial hacia la región catódica, en donde aparecen nuevos procesos de oxidación-reducción:  $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$  y  $E'$  (dentro del intervalo  $-0.4$  y  $-1$  V) que no se

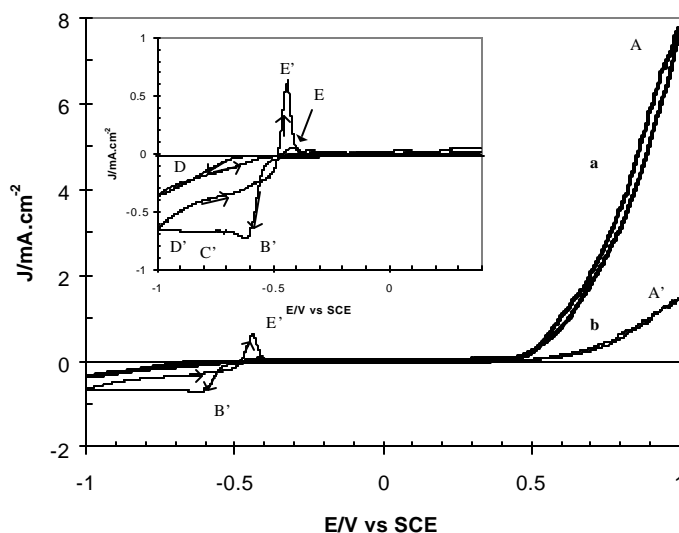


Figura 3.15 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en diferentes direcciones: (a) dirección negativa (—), (b) dirección positiva (—)

observaron cuando el barrido de potencial se inició en dirección negativa; por lo tanto estos nuevos procesos corresponden a la reducción-oxidación de las especies químicas producidas durante el proceso de oxidación de la galena. De la evaluación de las áreas bajo la curva que representa el proceso de oxidación (ver anexo) se obtiene para el proceso A, una carga de  $977 \mu\text{C}$  y para el proceso de oxidación A',  $168 \mu\text{C}$ . Esta gran diferencia entre la magnitud de cargas y densidades de corrientes para el proceso de oxidación de la galena, no se debe a la oxidación de los productos formados durante la reducción (D) ya que el valor de la carga del proceso catódico es solamente de  $-49 \mu\text{C}$ , esta diferencia podría atribuirse a la activación superficial del electrodo que induce el barrido de potencial catódico.

Con el fin de identificar la naturaleza de las especies producidas (solubles o insolubles) en los procesos de oxidación y reducción de la galena, las voltamperometrías en perclórico, se realizaron con y sin agitación de la solución. En la Figura 3.16 y 3.17 se muestran comparaciones de los voltamperogramas obtenidos, en los cuales el barrido de potencial fue iniciado en ambas direcciones, negativa y positiva, respectivamente. Cuando el barrido de potencial se efectuó en la dirección negativa, Figura 3.15, la densidad de corriente asociada con el proceso de reducción de galena (D) fue de  $0.38 \text{ mAcm}^{-2}$  en las soluciones sin agitar y  $0.51 \text{ mAcm}^{-2}$ , para el caso de las soluciones agitadas, lo anterior señala que existe un proceso de difusión de las especies químicas

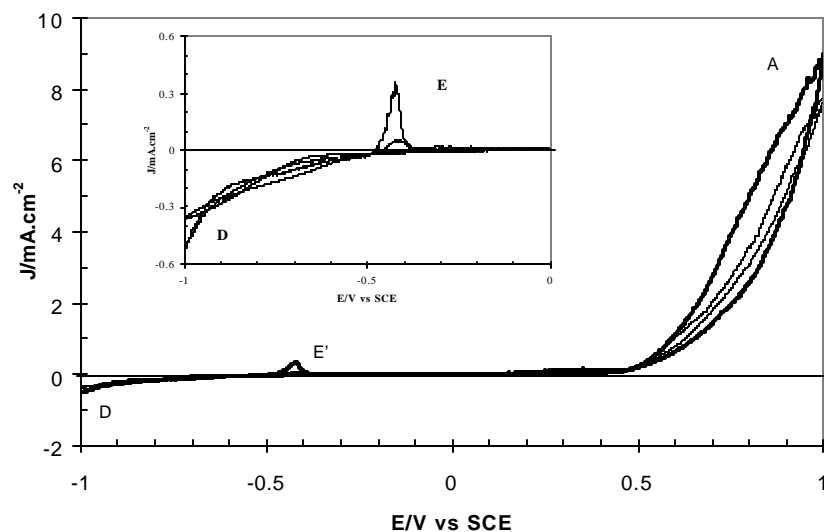


Figura 3.16 Voltamperogramas cíclicas obtenidos para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección negativa. Efecto de agitar la solución: con agitación (—), sin agitación (---)

a la interfase, que afecta las reacciones de reducción. Este último proceso de reducción fue asociado con el pico de oxidación E (ver Figura 3.16), la cual se incrementó cuando la solución fue agitada. La carga del proceso de oxidación A, se incrementó ligeramente de  $977 \mu\text{C}$  en las soluciones sin agitación a  $1079 \mu\text{C}$  en soluciones agitadas. Esto sugiere que cuando la superficie de la galena se activa, el proceso de oxidación ya no está controlado por difusión.

Sin embargo, cuando el barrido de potencial se inició en dirección positiva (Figura 3.17), la agitación favorece la oxidación A', como se puede ver con los valores de las cargas  $298 \mu\text{C}$  en soluciones agitadas y  $168 \mu\text{C}$  en soluciones sin agitar. En las soluciones agitadas no se observan los procesos de oxidación-reducción B', C', D' y E' (Figura 3.17) como es el caso de los voltamperogramas de las soluciones sin agitar. Esto sugiere que cuando el potencial de oxidación aplicado es 1.0 V, las especies que se producen durante la oxidación son especies solubles y se eliminan de la interfase cuando la solución se agita, por lo que no son detectadas en el barrido de potencial inverso. Además se observa, también, que con la eliminación de los productos de la interfase, la oxidación de la galena se incrementa. Este hecho indica que la acumulación de los productos formados en el proceso de oxidación en la interfase provoca la disminución de la

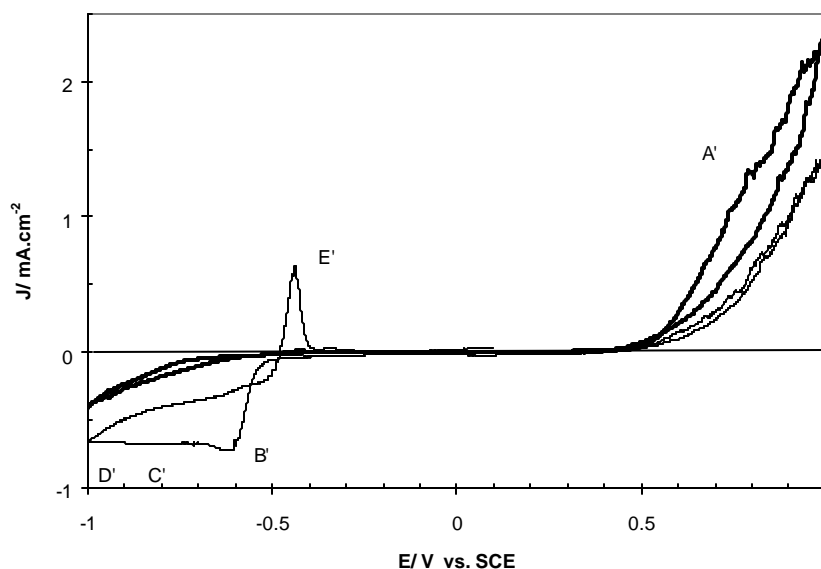


Figura 3.17 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para un CPE-galena en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}= 2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección positiva. Efecto de agitar la solución: con agitación (—), sin agitación (---)

disolución de la galena. Pritzker y Yoon [Pritzker, 1988] observan también una disminución de la disolución de la galena con la presencia de los productos de oxidación, que atribuyen a la presencia de iones  $\text{Pb(II)}$  solubles.

### 3.2.3.1.1 Procesos de reducción en la galena

Para identificar los procesos de reducción en la galena se realizó un estudio voltamperométrico, en dirección negativa, a diferentes potenciales de inversión catódicos, como se observa en la Figura 3.18. Cuando el  $E_{\lambda} > -0.6 \text{ V}$ , solamente se observa un proceso de reducción que parece no estar asociado a ningún proceso de oxidación. Sin embargo, cuando  $E_{\lambda} \leq -0.8 \text{ V}$ , se observa un proceso de activación, ya que la corriente de reducción es menor para el barrido de potencial directo que para el barrido de potencial inverso. Este proceso de activación (D en la Figura 3.18) se presenta debido a que se requiere un alto sobrepotencial negativo para iniciar la reacción de reducción de la galena, y una vez que esta reducción se inicia, el proceso se acelera. Cuando se lleva a cabo la reducción de la galena, aparece el pico de oxidación E, que corresponde a la oxidación de los productos de reducción correspondientes.

El proceso de reducción puede ser atribuido a la reducción de la galena de acuerdo a la ecuación (3.12).





El potencial de equilibrio,  $E^*$ , asociado con la reacción (3.12) fue calculado de las constantes termodinámicas de solubilidad correspondientes [Smith, 1976] y  $E^0$  [Bard, 1985], considerando las condiciones químicas específicas:  $\text{pH} = 2$ . Este valor de  $E^*$  es similar al valor calculado a partir de los datos reportados por Sivenas y Foulkes (-0.55 V vs. SCE) [Sivenas, 1984].

En este trabajo, los potenciales de equilibrio se evaluaron tomando en cuenta el potencial normal correspondiente ( $E^0$ ) para cada reacción y considerando también que las especies solubles formadas sobre la interfase, que no están presentes en el seno de la solución, tienen una concentración de  $10^{-6}$  M. Esta convención se utiliza con frecuencia cuando se consideran procesos de corrosión de metales o lixiviación de minerales [Pourbaix, 1977]. En el anexo 1 se presentan los valores de las constantes de equilibrio y potenciales utilizados para calcular los potenciales condicionales. Asimismo, el procedimiento para evaluarlas a través de las energías libres de Gibbs.

Fue necesario un sobrepotencial más negativo que  $-0.20$  V, con relación al potencial de equilibrio para que se efectuara el proceso de reducción asociado a la reacción (3.12). Una vez que el proceso de reducción empezó, el proceso requiere menor energía, lo que explica el proceso de activación que se observa y el sobrecruce de la rama anódica y catódica. La reducción de la galena está controlada por la difusión de las especies químicas a la interfase (protones) de acuerdo a la ecuación (3.12). Por lo tanto la oxidación (pico E en la Figura 3.17) corresponde a la oxidación del  $\text{Pb}(0)$  a  $\text{Pb}(\text{II})$ .

Las diferencias en las densidades de corriente, con y sin agitación del pico E, se deben a la eliminación del ácido sulfhídrico formado en la interfase durante la reacción (3.12). Solamente ocurre la reacción de oxidación del plomo metálico a  $\text{Pb}^{2+}$  en las soluciones agitadas (ver pico E de la Figura 3.16). En las soluciones sin agitar, el ácido sulfhídrico permanece en la interfase donde reacciona con el  $\text{Pb}^{2+}$ , para formar sulfuro de plomo, el cual pasiva rápidamente la superficie del electrodo, y hace que el proceso de oxidación, disminuya, (ver pico E', en la Figura 3.16), estas reacciones de oxidación corresponden a la misma reacción 3.12. Considerando que el

intervalo de la reducción del hidrógeno en los electrodos pasta de carbón es alto, se descarta que la pasivación sea debida al hidrógeno.

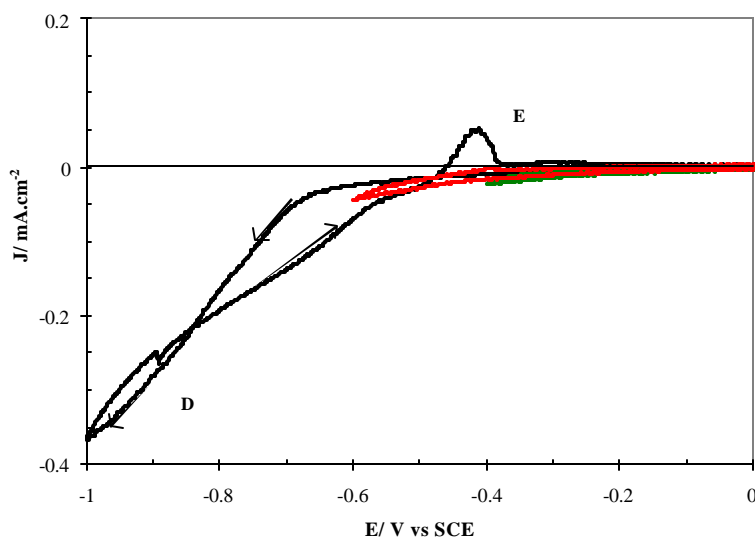


Figura 3.18. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección negativa a diferentes potencial de inversión catódico ( $E_{-1}$ ): -0.4 V (línea verde), -0.6 V (línea roja), -1.0 (línea negra).

### 3.2.3.1.2 Procesos de oxidación de galena

Para evaluar el proceso de oxidación de la galena, se realizó un estudio de voltamperometría en donde el barrido de potencial se inició en dirección positiva, cambiando los límites de potencial anódico,  $E_{+\lambda}$  (Figuras 3.19 y 3.20). Para  $E_{+\lambda} \leq 0.2 \text{ V}$  (Figura 3.19a) no se observa ningún proceso de oxidación. El proceso de oxidación A' comienza a 0.2 V, y se observa un proceso de reducción B' (Figura 3.19b). Con el fin de comparar la variación del proceso de reducción, en la Figura 3.19 se incluye un voltamperograma iniciado en dirección negativa (Figura 3.19c). Esta comparación muestra una superposición entre el proceso de reducción de la galena (D') y el proceso asociado con el pico B'.

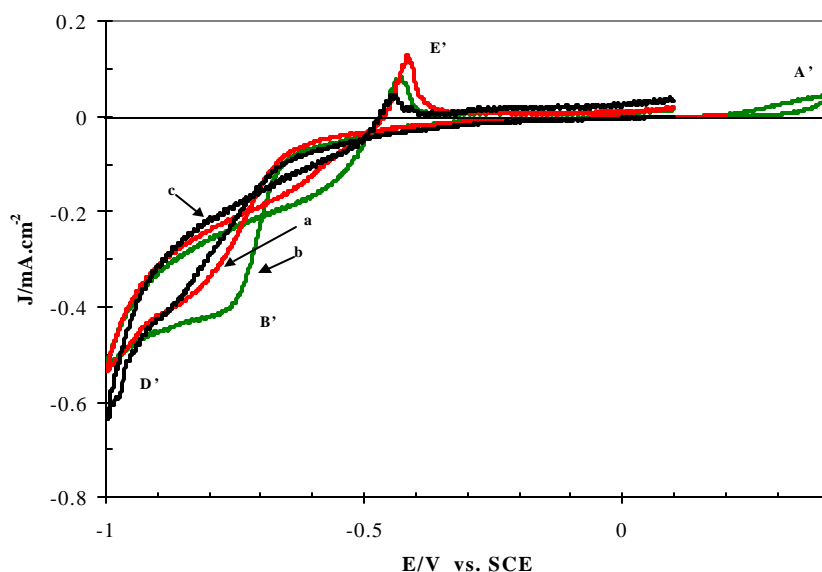


Figura 3.19. Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició dirección positiva a diferentes potenciales de inversión,  $E_1$  (a): 0.2 V (línea roja), (b) 0.4 V (línea verde). La comparación del proceso de reducción se hace con el voltamperograma iniciado en dirección negativa (c) (línea negra)

Cuando el potencial de inversión llega a 0.6 V (Figura 3.20b) se observan los procesos de oxidación (A') y de reducción (B'). Al aumentar  $E_{+\lambda}$  a 0.8 V (Figura 3.20c) la oxidación de la galena se modifica, ya que el pico de reducción B', asociado con la reducción de los productos correspondientes, se desplaza hacia potenciales menos negativos y el pico se vuelve más fino. En potenciales más negativos se observan otros procesos superpuestos, (pico C'). Se observa, también, que se incrementa la densidad de corriente del pico E'. La presencia de diferentes etapas en la reducción de los productos formados durante el proceso de oxidación, indica que la oxidación ocurre al menos en dos etapas, cuando  $E_{+\lambda} < 0.6 \text{ V}$ , PbS se oxida para formar una capa de azufre, y conforme el potencial se incrementa, el azufre alcanza estados de oxidación más altos.

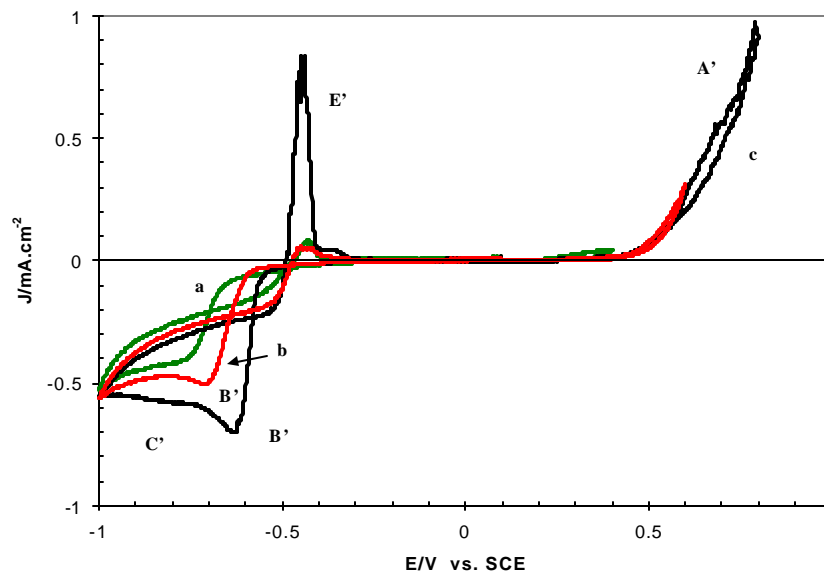


Figura 3.20 Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva, y se varió el potencial de inversión: (a) 0.4 V (línea verde), (b) 0.6 V (línea roja), (c) 0.8 V (línea negra).

### 3.2.3.1.2.1 Oxidación de la galena a potenciales bajos

A fin de determinar en donde ocurre el cambio en la oxidación de la galena, se realizó un estudio a diferentes potenciales de inversión anódicos (en incrementos de 20 mV) en un pequeño intervalo de potencial, entre 0.52 a 0.58 V. Se fijó un límite catódico  $E_{-l}$  para evitar la reducción de la galena (-0.65 V). En la Figura 3.21 se observa un proceso de oxidación arriba de 0.52 V correspondiente a la oxidación de la galena, (pico A') y en el barrido de potencial inverso se observa un proceso de reducción. El proceso de reducción se modifica, dependiendo del  $E_{+l}$ . Cuando el potencial  $E_{+l} \leq 0.56 \text{ V vs. SCE}$  (Figura 3.21 a-c) se observa el proceso de reducción de las especies formadas durante la oxidación, mientras que a  $E_{+l} \geq 0.58$ , el pico catódico B' se observa más claramente (Figura 3.21d). Al potencial de inversión  $E_{+l}$  de 0.54 V, la carga de oxidación, 21.42  $\mu\text{C}$ , es muy cercana a la carga del proceso de reducción, 22.42  $\mu\text{C}$ . Por lo tanto la reacción que ocurre en potenciales  $E \leq 0.54 \text{ V}$  podría asociarse a:

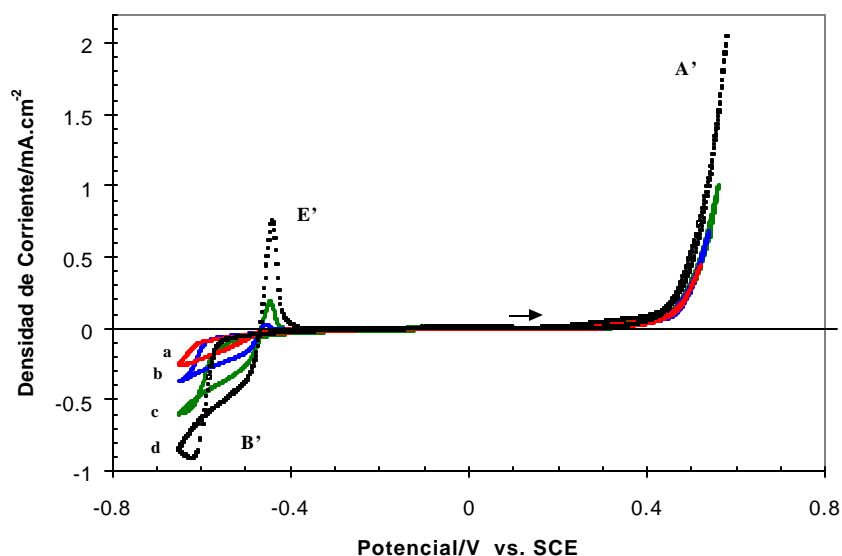


Figura 3.21 Voltamperometrías cíclica obtenidas para CPE-galena, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva, el potencial de inversión se cambió en intervalos pequeños: (a) 0.52 V (línea roja), (b) 0.54 V (línea azul), (c) 0.56 (línea verde), (d) 0.58 V (línea negra).  $E_{.1}$  se fijó en  $-0.65 \text{ V}$ , para evitar la reducción de la galena.



La reacción para el pico de reducción B', es:



Los valores de  $E^*$  se calcularon considerando las constantes termodinámicas de solubilidad [Smith, 1976] y  $E^0$  [Bard, 1985]. Los valores de  $E^*$  para la ecuación (3.13) son similares al valor calculado a partir de los datos reportados por Nicol et al. [Nicol, 1984] ( $-0.08 \text{ V vs. SCE}$ ). El valor determinado para la ecuación (3.14) es muy cercano al valor calculado a partir de los datos reportados por Sivenas et al. [Sivenas, 1984] ( $-0.546 \text{ V}$ ).

Es importante hacer notar que los potenciales experimentales de los procesos 3.13 y 3.14 difieren de los respectivos  $E^*$ . Como ya lo han mencionado otros autores [Paul, 1978; Ahlberg, 1973; Sivenas, 1984], la oxidación de un sulfuro metálico requiere de un alto sobrepotencial. En este trabajo se encontró que la oxidación de la galena comienza a 0.54 V y que el potencial correspondiente  $E^*$  es de  $-0.043 \text{ V}$ , entonces el sobrepotencial requerido para la oxidación es de

0583 V vs. SCE, mientras que el sobrepotencial requerido para la reducción del  $\text{Pb}^{2+}$ , es menor ya que,  $E^* = -0.547$  V y experimentalmente se encontró que la galena se reduce en  $-0.624$  V, (el sobrepotencial requerido es sólo de  $-0.077$  V).

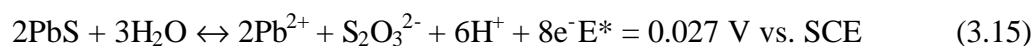
El azufre formado sobre la superficie de la galena cuando el barrido de potencial se inició en dirección positiva, no se reduce al invertir el barrido de potencial, siempre y cuando el  $E_{-1} \geq -0.65$  V. Al mismo tiempo, conforme el proceso de reducción de plomo es más importante (proceso B'), el proceso de oxidación asociado al pico E' es también mayor, y corresponde a la reacción inversa de la ecuación 3.14. Este proceso (E') se caracteriza por un pico de oxidación estrecho, y está modificado por la presencia del  $\text{H}_2\text{S}$  (ecuación 3.12) formado en la interfase durante el proceso de reducción de la galena (comparar la línea verde de la Figura 3.20 con la línea negra de la Figura 3.21). La corriente de oxidación asociada con el pico E' in la Figura 3.20b (línea roja) es pequeña en comparación con la correspondiente en la Figura 3.21 (línea negra), donde se evita la reducción de la galena y por lo tanto sólo se observa la oxidación de  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 3.2.3.1.2.2 Oxidación de la galena a potenciales altos

El cambio en el proceso de oxidación de la galena, observado arriba de 0.6 V, es quizá debido a la oxidación del azufre a otras especies con estados de oxidación mayores. Existen diferentes especies químicas con estados de oxidación mayores, por ejemplo, el tiosulfato, tetrionato, sulfito y sulfato. La identificación apropiada de estas especies no es fácil debido a la química compleja del sistema S- $\text{H}_2\text{O}$ .

En muchos estudios de sulfuros metálicos, se ha reportado que, durante la disolución anódica, las especies químicas que generalmente se forman son tiosulfato y sulfato [Habashi, 1973]. Gardner y Woods [Gardner, 1979] informaron que a potenciales altos, la formación de tiosulfato durante la disolución de la galena en ácido perclórico.

La reacción involucrada en la disolución de la galena a  $E_{\lambda} \geq 0.6$  V puede ser descrita como sigue:



El valor de  $E^*$  para la ecuación (3.15) es similar al valor evaluado a partir de los datos de Gardner, 0.036 V vs. SCC [29]. La reacción (3.15), para que se efectúe, requiere también de un alto sobrepotencial. Al parecer la formación del tiosulfato comienza a 0.6 V. Este sobrepotencial alto, puede provocar que el tiosulfato formado en la interfase se oxide a sulfatos (ecuación 3.16), porque el  $E^*$  de la ecuación (3.16), es menos positivo que el sobrepotencial requerido para la reacción (3.15):



Para probar nuestra hipótesis, se diseñaron experimentos de voltamperometría cíclica con los electrodos de pasta de carbono pero en ausencia del mineral de galena, en soluciones de tiosulfato de sodio 0.05 M con perclorato de sodio 1 M, pH= 2. El voltamperograma se inició en dirección negativa a partir del potencial a circuito abierto (OCP) correspondiente. Para propósitos de comparación, el voltamperograma correspondiente a la reducción del tiosulfato se muestra superpuesto con el voltamperograma del CPE-galena concentrado iniciado en dirección positiva con el potencial de inversión positivo de 0.6 V (Figura 3.22). El pico de reducción de tiosulfato aparece en potenciales cercanos a donde aparece el pico de reducción B', que corresponde a la reducción de los productos de la oxidación de la galena. No obstante, que la distinción del tiosulfato en la red de la galena no es clara, la corriente de reducción del voltamperograma *a* contribuye al decaimiento en la corriente del pico B, que se observa en la figura 3.22b. Desafortunadamente la correspondencia entre ambos (sobre todo en corriente asociada) no es muy clara, ya que en el pico B' también se encuentra asociada la reducción de los iones  $\text{Pb}^{2+}$ . Sin embargo, parece indicar que efectivamente el pico de reducción B', también incluye la reducción de tiosulfato. En el estudio electroquímico de la esfalerita, esto se discutirá más claramente, ya que el  $\text{Zn}^{2+}$  producido durante la oxidación, no se reduce en la zona de potencial en donde se reduce el tiosulfato (ver Capítulo 4).

Para  $E_{+\lambda} > 0.8 \text{ V}$  (fig 3.20) se observa un cambio brusco en el comportamiento de la oxidación de la galena, probablemente debido a la presencia de tiosulfato y sulfato adsorbido a la

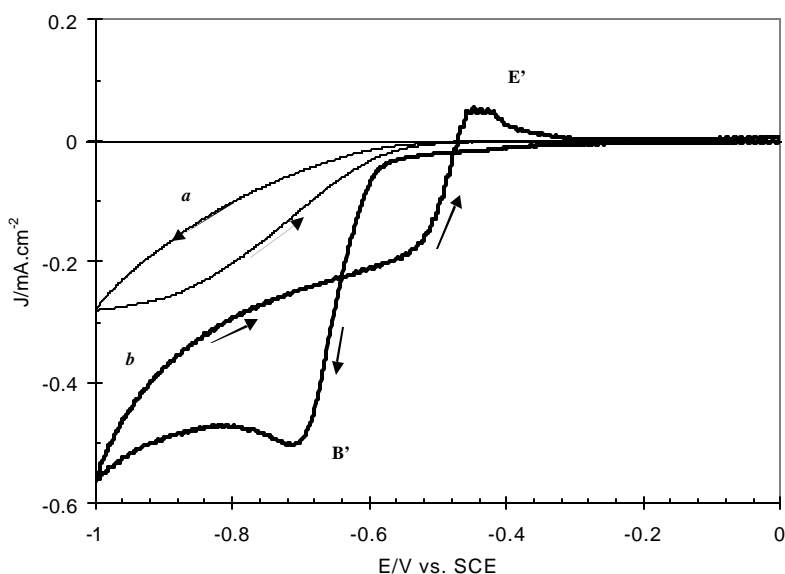


Figura 3.22 Comparación de un voltamperograma obtenido en CPE, en ausencia de mineral, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.05 M (línea delgada), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Voltamperograma del EPC-Galena (línea negra) en soluciones de  $\text{NaClO}_4$ , el potencial de barrido de potencial se inicio en dirección positiva y se invirtió en 0.6 V.

interfase. Además, la generación de  $\text{Pb}^{2+}$  en el proceso de oxidación podría inducir a la precipitación de  $\text{PbS}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbSO}_4$ . La formación de estos precipitados podría provocar la pasivación de la galena, la cual sería detectada por una disminución abrupta de la corriente de oxidación. Esto no es observado en los voltamperogramas de las Figuras 3.19 y 3.20, por lo que puede establecerse que estas especies insolubles no son formadas en la interfase, o si se forman no permanecen en la interfase.

Por lo tanto, la reacción que modifica bruscamente el proceso de reducción (pico B') que se observa en el barrido de potencial inverso en la Figura 3.20, podría deberse a los niveles altos de  $\text{Pb}^{2+}$  en la interfase. Por otro lado, la reducción del tiosulfato está asociada, también al pico C'. Esta hipótesis podría ser corroborada por otras técnicas.

### 3.2.3.2 Soluciones de cloruros

El comportamiento de la galena en soluciones de cloruros es complicado por el número de posibles reacciones competitivas y por la formación de productos sólidos que pueden quedar adheridos en la interfase [Kuhn, 1979]. Para determinar cuales son las reacciones electroquímicas



que ocurren con los electrodos CPE-galena en las soluciones de cloruros se diseñaron experimentos de voltamperometría cíclica.

En la Figura 3.23 se comparan voltamperogramas de CPE-galena obtenidos en soluciones de perclorato y cloruros, el intervalo de potencial es entre 1.0 y  $-1.0$  V a una velocidad de barrido de potencial de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva a partir de  $0.05$  V vs. SCE, potencial a circuito abierto. La comparación muestra que la presencia de cloruros favorece la oxidación de la galena (Figura 3.23b), ya que, para iniciar la oxidación, se requiere un menor potencial en el medio de cloruros que en el de perclorato (Figura 3.23a).

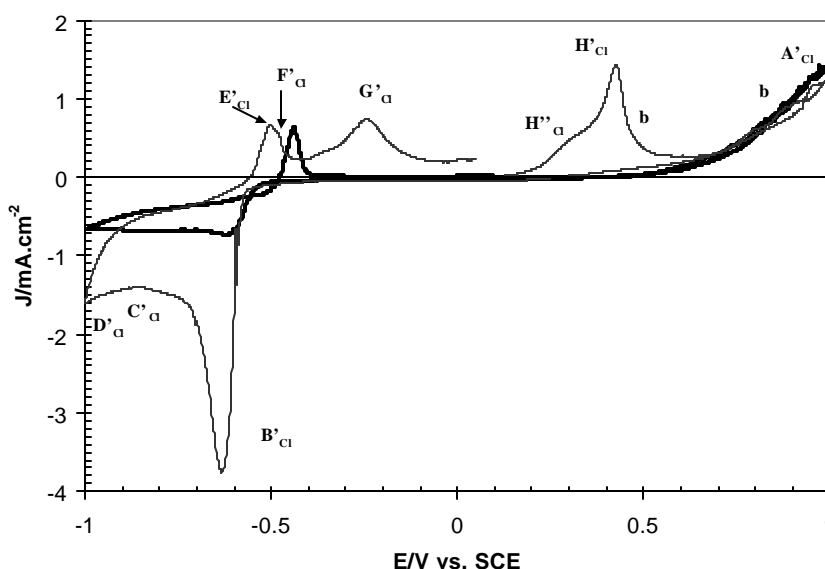


Figura 3.23 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ , el barrido de potencial se inició en dirección positiva, en la presencia de diferentes soluciones: (a)  $\text{NaClO}_4$   $1 \text{ M}$  (línea negra), (b)  $\text{NaCl}$   $1 \text{ M}$  (línea delgada).

Sin embargo, la forma del pico que representa el proceso de oxidación (picos  $H''_{Cl}$  y  $H'_{Cl}$ ) indica que se trata de un proceso complicado, el cual parece estar asociado a una pasivación de la galena. Esta pasivación se rompe al mismo potencial donde ocurre la oxidación de la galena en soluciones de perclorato. Cuando el potencial se invirtió, aparece un pico catódico muy estrecho (Figura 3.23b), asociado a la reducción de una especie adsorbida al electrodo. Cuando el potencial de barrido de potencial se invierte nuevamente hacia la dirección positiva, se observan 3 picos anódicos ( $E'_{Cl}$ ,  $F'_{Cl}$ , y  $G'_{Cl}$ ) en los potenciales  $-0.503$ ,  $-0.479$  y  $-0.240$  V, respectivamente. Al realizar la comparación de los voltamperogramas del medio de cloruros con el medio de

perclorato, se observa también que en el medio de cloruros proporciona una mejor diferenciación de los procesos de reducción.

### 3.2.3.2.1 Influencia de la dirección inicial del barrido de potencial

En la Figura 3.24, se presenta la respuesta voltamperométrica típica para un electrodo CPE-concentrado de galena, a diferentes direcciones iniciales de barrido de potencial, a velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2$ , en soluciones de cloruros 1 M. En el barrido de potencial iniciado en dirección positiva (Figura 3.24a) con respecto al potencial de reposo ( $0.05 \text{ V vs. SCE}$ ), se observa que a partir de  $0.2 \text{ V vs. SCE}$ , comienza un proceso de oxidación, que alcanza un máximo en  $0.426 \text{ V vs. SCE}$ , pico  $\text{H}'_{\text{Cl}}$  después del cual la corriente desciende; y se observa una pasivación, que se rompe a partir de  $0.68 \text{ V}$ , y se presenta otro proceso de oxidación que crece sin que exista un pico. Al invertir el barrido de potencial ( $E_{+1} = 1.0 \text{ V}$ ) la corriente inversa es mayor que la corriente del barrido directo, hasta  $0.932 \text{ V}$ , en donde se observa un cruce de potencial, y la corriente del barrido inverso es menor que la corriente obtenida en el barrido directo. Se registra una corriente muy pequeña durante un amplio intervalo de potencial, hasta  $-0.5 \text{ V}$  donde comienza a ocurrir una corriente de reducción, donde se forma el pico  $\text{B}'_{\text{Cl}}$ . La forma de este pico es característica de la reducción de una especie adsorbida en la interfase. Se observa también otro proceso de reducción superpuesto,  $\text{C}'_{\text{Cl}}$  posterior al proceso de reducción  $\text{B}'_{\text{Cl}}$ . Al invertir el barrido de potencial ( $E_{+1}$ ) en  $-1.0 \text{ V}$ , se observa la formación de dos picos de oxidación superpuestos,  $\text{E}'_{\text{Cl}}$ ,  $\text{F}'_{\text{Cl}}$ , después del pico  $\text{F}'_{\text{Cl}}$ , la corriente desciende sin llegar a 0, se observa una ligera pasivación que se rompe para dar paso a la formación del pico  $\text{G}'_{\text{Cl}}$ , con un  $E_p = 0.24 \text{ V}$ , después la corriente desciende y se hace constante hasta cerrar el ciclo.

Por otra parte, al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa, Figura 3.24b, se observa un proceso de reducción  $\text{D}_1$ , que corresponde a la reducción de la galena, como ya se mencionó en secciones anteriores.

El barrido de potencial se invierte en  $-1.0 \text{ V}$ , la corriente del barrido inverso es menor que la corriente del barrido directo, y se observa un potencial de cruce en  $-0.65 \text{ V}$ , la corriente continua aumentando y ocurre un proceso de oxidación, que coincide con el pico de oxidación  $\text{F}'_{\text{Cl}}$ , del voltamperograma 3.24a, ( $-0.475 \text{ V}$  y  $-0.480 \text{ V}$ , respectivamente), lo que sugiere que la

especie química que se oxida en ambos casos es la misma. Después de este pico máximo en  $-0.475$  V, la corriente disminuye casi a cero, hasta aproximadamente  $0.2$  V, en donde comienza a ocurrir un proceso de oxidación parecido, en forma, al observado en el voltamperograma 3.24a, a un potencial de pico ligeramente más anódico ( $0.46$  V para voltamperograma 3.24a y  $0.426$  V para 3.24b).

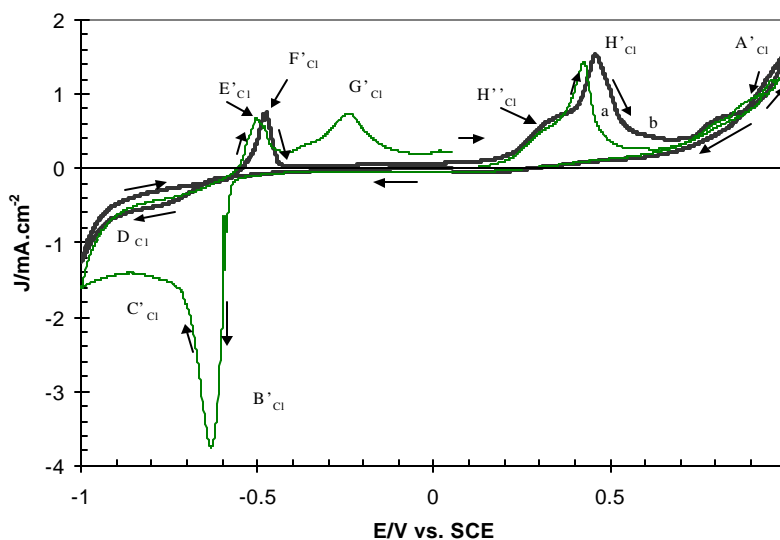


Figura 3.24 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El potencial se inició en diferentes direcciones. (a) Dirección positiva (línea verde), (b) dirección negativa (línea negra)

Después de este pico de oxidación, ocurre un descenso de la densidad de corriente, observándose una ligera pasivación, que se rompe después de  $0.7$  V. Al continuar el barrido de potencial se registra otro proceso de oxidación que no alcanza un máximo. Al invertir el potencial en  $1.0$  V, la corriente que se registra en el barrido directo es menor a la corriente del barrido inverso. En  $0.88$  V se observa un cruce de potencial, después del cual la corriente del barrido inverso se vuelve menor a la corriente obtenida en el barrido directo.

De la descripción de los voltamperogramas presentados en la Figura 3.24, es evidente que la dirección del barrido de potencial, influye en la respuesta voltamperométrica del sistema. Por un lado, cuando el barrido de potencial es iniciado en dirección positiva, se observa que en la zona catódica Figura 24b ocurren varios procesos de reducción incluyendo la reducción de la galena observada en el voltamperograma 3.24b, (pico  $D'_{Cl}$ ).

La desaparición del pico  $B'_{Cl}$  cuando la voltamperometría se inició en dirección negativa, (Figura 4.24) indica que este pico corresponde a la reducción de las especies formadas durante el proceso de oxidación de la galena. Se observa, también, que los picos de oxidación  $E'_{Cl}$  y  $G'_{Cl}$ , están relacionados con la formación de los picos de reducción  $B'_{Cl}$  y  $C'_{Cl}$ .

### 3.2.3.2.2 Influencia de la agitación

Con el fin de identificar la naturaleza de las especies producidas (solubles o insolubles) en los procesos de oxidación y reducción de la galena en soluciones de cloruros, se realizaron voltamperometrías cíclicas, con soluciones agitadas. En las Figuras 3.25 y 3.26 se muestran comparaciones de los voltamperogramas obtenidos, a diferentes direcciones iniciales de barrido. En la Figura 3.25 se comparan un voltamperograma típico, obtenido en soluciones sin agitar, Figura 3.25a, con el voltamperograma correspondiente en soluciones con agitación, Figura 3.25b; el barrido de potencial de ambos, fue iniciado en dirección positiva. En las soluciones agitadas se observa que la densidad de corriente del proceso de oxidación  $H'_{Cl}$ , disminuye con la agitación, la superficie se pasiva observándose una disminución del proceso de oxidación  $A'_{Cl}$ .

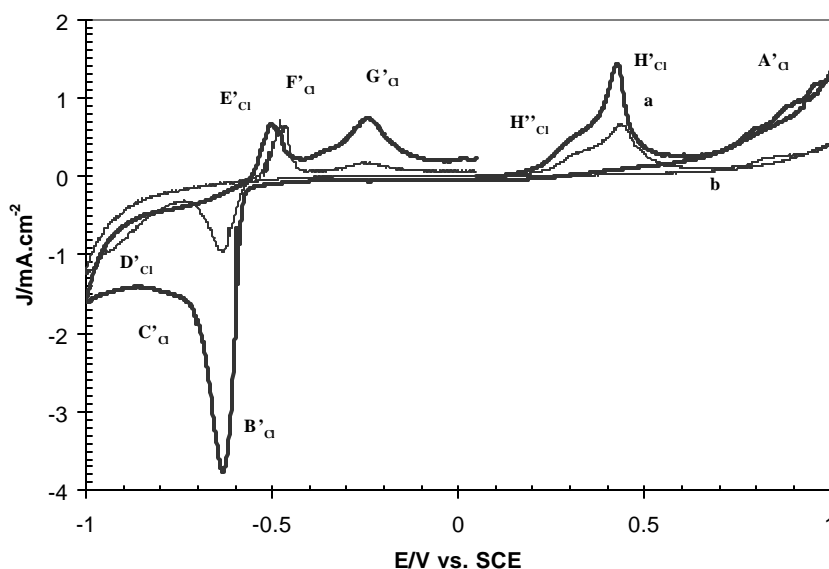


Figura 3.25 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $pH=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El potencial se inició en dirección positiva, (a) Sin agitar la solución; (b) Con agitación.

Asimismo, el proceso de reducción  $B'_{Cl}$ , se observa con una corriente de reducción asociada, más pequeña y no ocurre el proceso de reducción  $C'_{Cl}$ . Al invertir el barrido de potencial en  $-1$  V vs. SCE, se observa el proceso de oxidación  $F'_{Cl}$ . El proceso de oxidación  $G'_{Cl}$ , se registra con menor intensidad. Lo anterior sugiere que la cantidad oxidada de galena en el barrido directo es mucho menor cuando la solución se agita. Esto indica que se forma una película pasiva menos porosa y más difícil de oxidar sobre la superficie de la galena, cuando la solución se agita. En el caso de proponer que la capa pasiva formada fuera  $PbCl_{2(s)}$ , a través de  $PbCl_{2(ac)}$ , la agitación favorecería el proceso de oxidación, ya que retiraríamos ésta de la interfase. Sin embargo, el pico de oxidación  $H_{Cl}$  con agitación muestra un efecto contrario así como una corriente más pequeña en la región de  $A'_{Cl}$ . La única alternativa para explicar esta pasivación podría estar asociado a una capa de azufre elemental compacta sobre la superficie de galena, formada simultáneamente con los clorocomplejos de plomo.

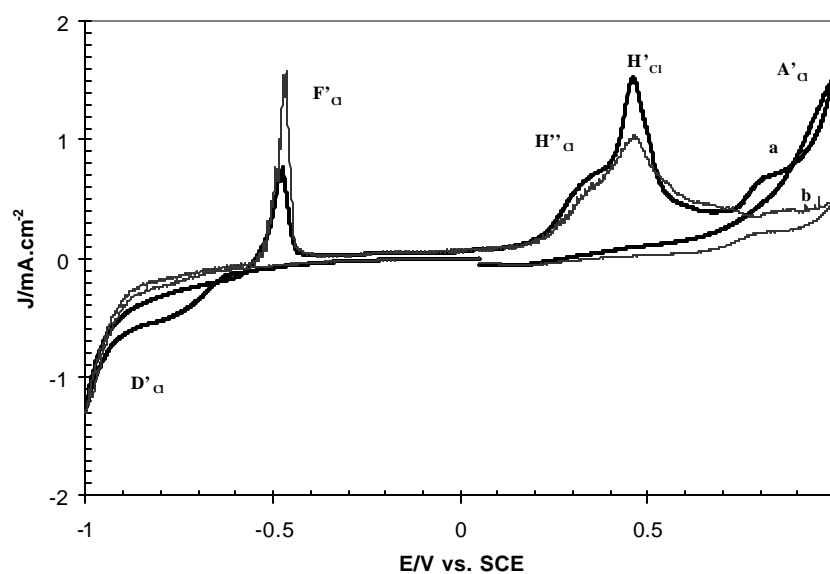


Figura 3.26 Voltamperometrías cíclicas obtenidas para CPE-galena a  $pH=2$ , velocidad de barrido de potencial  $0.1$   $Vs^{-1}$ . El potencial se inició en dirección negativa, (a) Sin agitar la solución; (b) Con agitación.

Por otro lado, cuando el barrido de potencial se inició en dirección negativa, (Figura 3.26), se observa que el proceso de reducción cambia cuando la solución se agita, la carga asociada a este proceso de reducción, es de  $2.82$   $mCcm^{-2}$  para el caso de las soluciones agitadas y de  $3.99$   $mCcm^{-2}$  para solución sin agitar. Esto sugiere que con la agitación se retira de la interfase una especie que contribuye al proceso de reducción, muy probablemente los iones plomo

provenientes de la disolución no oxidativa de la galena (reacción 3.1), dejando sólo el proceso de reducción de la galena. Este proceso de reducción está asociado con la oxidación (pico  $F'_{Cl}$ ) la cual se incrementó cuando la solución fue agitada, la carga asociada es de  $0.36 \text{ mCcm}^{-2}$ , en soluciones sin agitar y de  $0.60 \text{ mCcm}^{-2}$ , en soluciones agitadas. Esto podría estar en contradicción con lo propuesto con el procedo de reducción asociado. Sin embargo es necesario recordar que durante la oxidación del Pb metálico formado en el proceso de reducción en soluciones sin agitar, la presencia de ácido sulfihídrico hace que dicha oxidación no sea completa ya que se pasiva la superficie.

Para determinar los procesos que ocurren en cada uno de los picos anódicos y catódicos que se observan en los voltamperogramas en el medio de cloruros y la correlación entre ellos, se realizó un estudio a diferentes potenciales de inversión positivos.

### 3.2.3.2.3 Influencia del potencial de inversión anódico ( $E_{+1}$ ) sobre la oxidación de la galena

En la Figura 3.27 se observan los voltamperogramas obtenidos, iniciando el barrido de potencial en dirección positiva y variando el potencial de inversión en el intervalo entre 0.116 y 0.668 V, el límite de potencial catódico se estableció en  $-1.0 \text{ V}$ . En la Figura 3.27a cuando el potencial de inversión anódico es de 0.116 V se observa un proceso de reducción (pico  $D'$ ) asociado con la reducción de la galena. Los picos de oxidación  $E'_{Cl}$  y  $F'_{Cl}$ , corresponden a la oxidación de la especie de  $Pb^0$ , producida durante el proceso de reducción, y presentan magnitudes de corrientes muy cercanas ( $0.649$  y  $0.652 \text{ mAcm}^{-2}$ ). Los picos de oxidación  $E'_{Cl}$  y  $F'_{Cl}$  están asociados a la oxidación de  $Pb(0)$  para formar tanto sulfuro de plomo como cloruro de plomo sólido en la interfase. Más adelante se darán más argumentos cuantitativos y cualitativos que confirman esta hipótesis.

En los voltamperogramas de las Figuras 3.27b,c, el potencial se invirtió en 0.23 y 0.36 V, respectivamente, y se observa que comienza el proceso de oxidación  $H'_{Cl}$ . Los productos de esta oxidación provocan un cambio en el proceso de reducción (pico  $D'_{Cl}$ , Figura 3.27b) y aparece un pico nuevo ( $B'_{Cl}$ , en la Figura 3.27c).

La forma del proceso de reducción se modifica conforme el potencial de inversión se vuelve más positivo (Figura 3.27c), aparentemente esto se debe a la presencia de varias etapas de reducción,

por ejemplo, la reducción de la galena, pico  $D'_{Cl}$  y la reducción de los productos que se formaron en el proceso de oxidación (pico  $C'_{Cl}$  y  $B'_{Cl}$ ). También se modifican las densidades de corrientes de los picos  $E'_{Cl}$  y  $F'_{Cl}$ .

Cuando se aumenta el potencial de inversión a 0.36 V (Figura 3.27c), la densidad de corriente del pico  $E'_{Cl}$  aumenta ( $1.02 \text{ mAcm}^{-2}$ ) mientras que la correspondiente al pico  $F'_{Cl}$  disminuye ( $0.48 \text{ mAcm}^{-2}$ ). La relación de las densidades de corriente de  $E'_{Cl}/F'_{Cl}$  es de 0.5, esto contrasta con las densidades de corriente obtenidas para esos mismos picos cuando el potencial de inversión fue de 0.116 V.

En potenciales de inversión arriba de 0.43 V (Figura 3.27d), el proceso de oxidación cambia, formando un producto insoluble, que se adhiere a la superficie de galena sin oxidar. Este producto modifica las etapas de reducción, volviendo el pico de reducción  $B'_{Cl}$  más estrecho y aumentando la densidad de corriente catódica. Así mismo, la densidad de corriente del pico  $E'_{Cl}$ , continúa en aumento ( $1.31 \text{ mA cm}^{-2}$ ) y el pico  $F'_{Cl}$  permanece relativamente sin cambios ( $-0.554 \text{ mAcm}^{-2}$ ). Esta gran diferencia en los valores de densidad de corriente y la proximidad de los picos ( $E'_{Cl}$  y  $F'_{Cl}$ ) hacen que se vean superpuestos. También la densidad de corriente del pico  $G'_{Cl}$  aumenta ( $0.162 \text{ mAcm}^{-2}$ ), Figura 3.27d.

En la Figura 3.27e, se observa que el pico de oxidación  $H'_{Cl}$  se incrementa con el aumento del potencial de inversión, este aumento es a un máximo determinado, y luego disminuye rápidamente. Este comportamiento es característico de un proceso de pasivación parcial (la corriente no cae hasta cero). Lo anterior podría indicar que el producto insoluble formado es poroso, este producto podría ser  $PbCl_{2(s)}$ , el cual se reduce en el pico  $B'_{Cl}$ . La densidad de corriente del pico de reducción  $B'_{Cl}$  se incrementa con el aumento del potencial de inversión ( $E_{+λ}$ ), Figura 3.27, lo que indica una mayor oxidación de galena.

Este proceso de oxidación-reducción, modifica los procesos de oxidación correspondientes a los picos  $E'_{Cl}$ ,  $F'_{Cl}$  y  $G'_{Cl}$ , ya que la formación de estos picos depende el potencial de inversión.

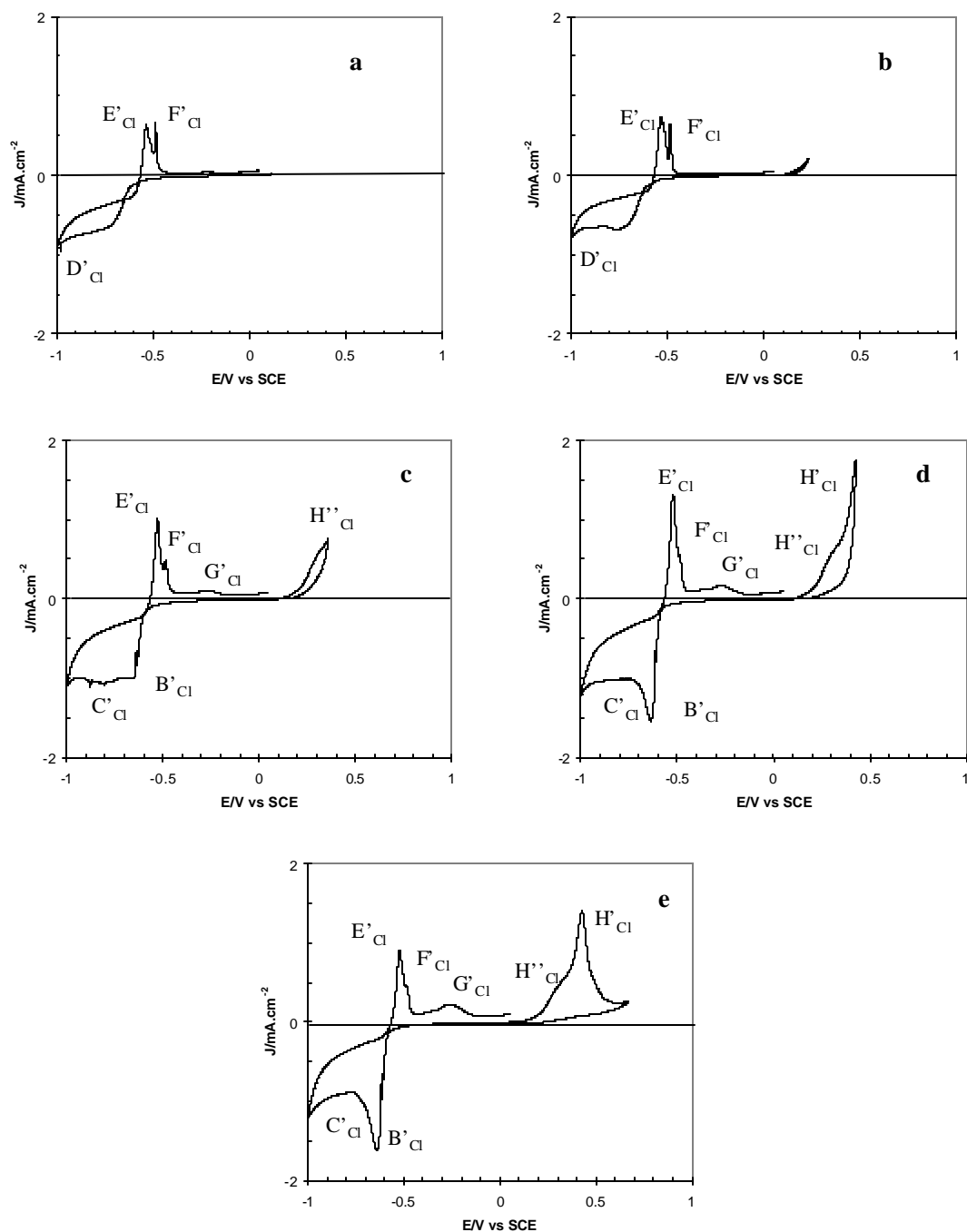


Figura 3.27 Voltamperogramas cíclicos para CPE-galena en 1 M NaCl a  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , el barrido de potencial se inició en dirección positiva, a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.116 V, (b) 0.23 V, (c) 0.36 V, (d) 0.43 V, (e) 0.668 V



Es importante mencionar que cuando la solución se agita (Figura 3.25 y 3.26), la pasivación de la superficie de galena es mayor, ya que la corriente asociada al proceso  $A'_{Cl}$  disminuye considerablemente (comparar Figura 3.25, 3.26 y 3.27). Esto indica que al retirar la especie soluble formada inicialmente en la oxidación de la galena, la capa formada sobre la superficie de la galena es más pasiva, probablemente menos porosa, (ver más arriba).

### 3.2.3.2.3 Influencia del potencial de inversión catódico ( $E_{-1}$ ) en la reducción de los productos de oxidación de la galena

Para establecer si existen correlaciones entre los picos  $E'_{Cl}$ ,  $F'_{Cl}$  y  $G'_{Cl}$ , se diseñó un estudio de voltamperometría cíclica estableciendo como límite anódico 1.0 V para producir los productos de la oxidación. El potencial de inversión catódico se varió en el intervalo de  $-0.544$  a  $-0.78$  V (Figura 3.28).

De la Figura 3.28 se determinó que el pico  $F'_{Cl}$  está asociado con los productos formados en el proceso de reducción que ocurre en potenciales menos negativos que  $-0.6$  V vs. SCE, mientras que el pico  $E'_{Cl}$  aparece cuando el potencial de reducción es más negativo que  $-0.6$  V vs. SCE. Debido a que los procesos de reducción que ocurren a potenciales menos negativos que  $-0.6$  V vs. SCE están asociados a la reducción de  $PbCl_{2(s)}$  (pico  $B'_{Cl}$ ), entonces la oxidación asociada al pico  $F'_{Cl}$  correspondería a la oxidación de  $Pb(0)$  a  $PbCl_{2(s)}$ , mientras que el pico  $E'_{Cl}$  está asociado a la formación de  $PbS$ , ya que aparece cuando se forma  $H_2S$  en la interfase durante el proceso de reducción de la galena. En las ecuaciones 3.18 y 3.19 se describen cuantitativamente estos procesos (ver más adelante). El pico  $G'_{Cl}$  está relacionado a la reducción del pico  $B'_{Cl}$  para  $E_{-1} < -0.6$  V vs. SCE

Por los voltamperogramas realizados en soluciones agitadas (Figura 3.25) se observa que el pico de oxidación  $E'_{Cl}$  desaparece, esto confirma que al agitar la solución se retira el  $H_2S$  formado durante el proceso de reducción y la reacción 3.18 no se lleva a cabo.

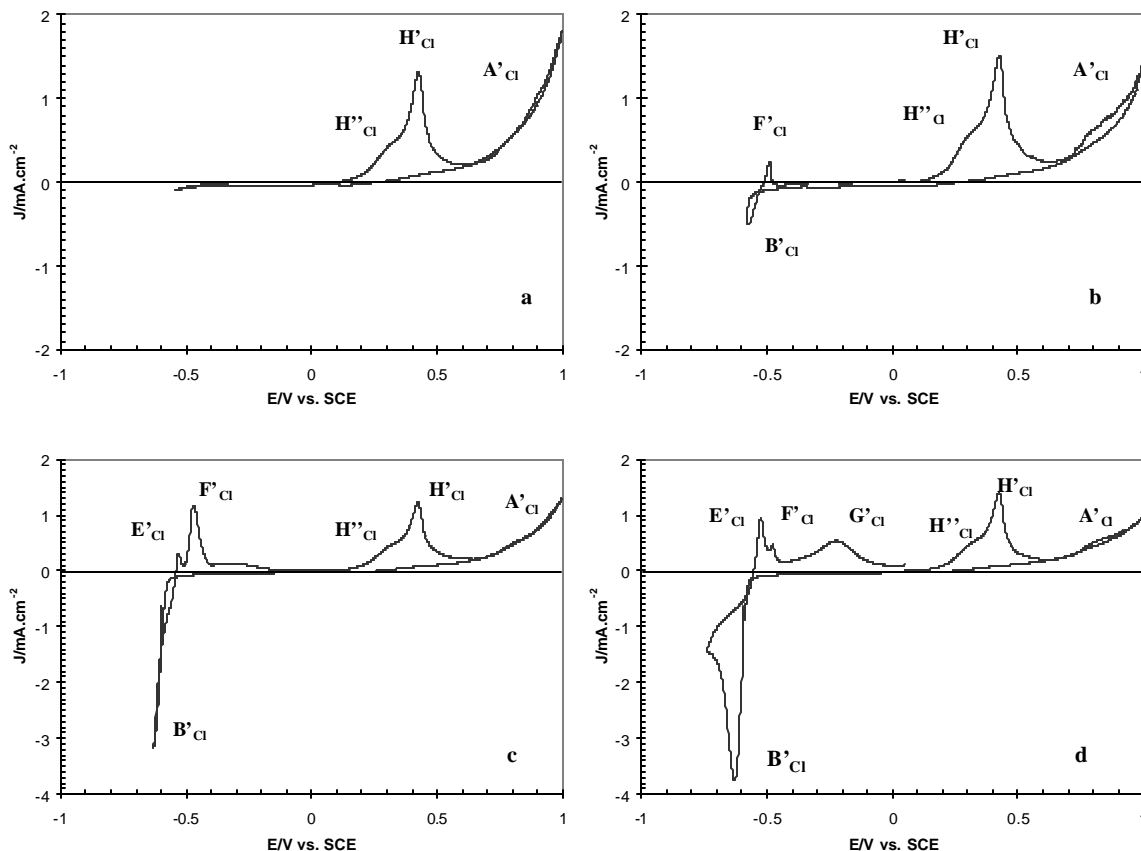


Figura 3.28 Voltamperogramas cíclicos para CPE-galena in 1 M NaCl a  $\text{pH} = 2$ , velocidad de barrido de potencial  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva, el potencial de inversión positivo se fijó en 1 V y se varió el límite de potencial catódico: (a)  $-0.544 \text{ V}$ , (b)  $-0.58 \text{ V}$ , (c)  $-0.63 \text{ V}$ , (d)  $-0.74 \text{ V}$ .

El pico  $\text{C}'_{\text{Cl}}$  podría estar asociado con la reducción de especies de azufre en estados de oxidación mayores (por ejemplo tiosulfato) como se propone con los resultados obtenidos en el medio de perclorato.

Se observa también que la agitación no favorece la oxidación de la galena como sucede en las soluciones de perclorato, ya que el pico de oxidación  $\text{H}'_{\text{Cl}}$  aparece a potenciales más positivos que en las soluciones sin agitar ( $0.445 \text{ V}$  en soluciones agitadas y  $0.427 \text{ V}$  en soluciones sin agitar).

El pico  $\text{B}'_{\text{Cl}}$  se observa en el mismo potencial que en voltamperogramas realizados en soluciones sin agitar ( $-0.642 \text{ V}$  en soluciones agitadas y  $-0.641 \text{ V}$  en soluciones sin agitar). Sin

embargo la densidad de corriente obtenida es pequeña ( $-0.52 \text{ mAcm}^{-2}$ ) comparada a las observadas en soluciones sin agitar ( $-1.62 \text{ mAcm}^{-2}$ ). La disminución importante de la corriente de reducción  $B'_{Cl}$  cuando se agita la disolución, se debe a que la capa pasivante formada con la agitación es más compacta (menos porosa) provocando una disminución importante de la reoxidación de la galena a potenciales más altos, (disminución del proceso  $A'_{Cl}$ ), dejando una cantidad de productos insolubles en la interfase, susceptible de ser reducidos en  $B'_{Cl}$ , durante el barrido inverso de potencial. La variación de la concentración cloruros en el sistema corroboró la existencia de este mecanismo. El pico de oxidación  $H'_{Cl}$  fue similar a los voltamperogramas efectuados en soluciones sin agitación de 2 M de cloruros y en las agitadas de 1 M. En ambos casos las cargas asociadas, fueron cercanas ( $1.45 \text{ mCcm}^{-2}$  en 2 M sin agitación, y  $1.29 \text{ mCcm}^{-2}$  con agitación 1 M), como puede verse en la Figura 3.29, mientras que las corrientes asociadas con el pico  $B'_{Cl}$  son más pequeñas que las que se observa en los voltamperogramas obtenidos en las soluciones de NaCl 1 M sin agitar. Así mismo la disminución importante de la corriente asociada al proceso  $A'_{Cl}$  en el voltamperograma obtenido en la solución 2 M de NaCl sin agitar.

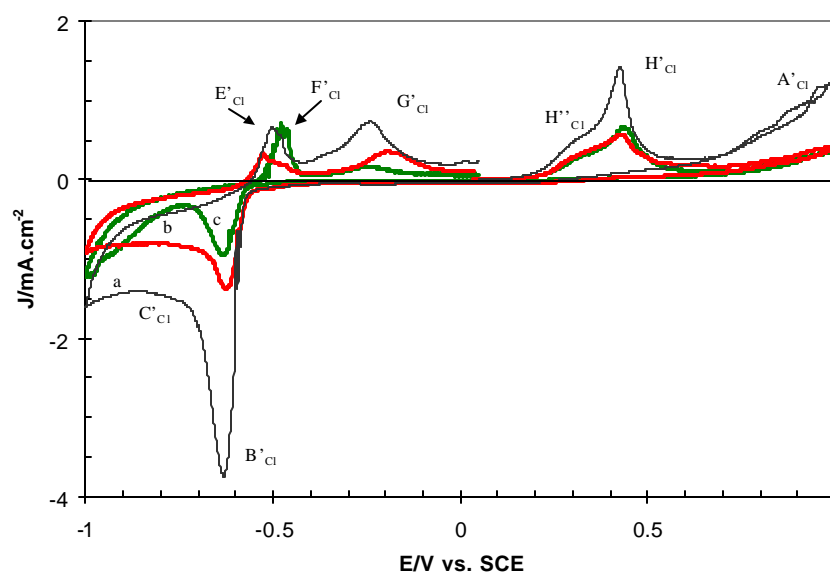


Figura 3.29 voltamperogramas cíclicos para CPE-galena en  $\text{pH}=2$ , velocidad de barrido de potencial de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ , en presencia de diferentes concentraciones de cloruros: (a) línea negra NaCl 1 M, sin agitación; (b) línea roja, NaCl 2 M, sin agitación; (c) línea verde, NaCl 1M con agitación.

El pico  $F'_{Cl}$  se observó en el mismo potencial tanto en las soluciones agitadas ( $-0.488 \text{ V vs. SCE}$ ) como en las soluciones sin agitar ( $-0.487 \text{ V}$ ). Sin embargo, en las soluciones agitadas el pico de corriente  $F'_{Cl}$  se incrementó, de  $0.47 \text{ mAcm}^{-2}$  en soluciones sin agitar a  $0.79$

$\text{mAcm}^{-2}$  en las soluciones agitadas. La desaparición del pico  $E'_{\text{Cl}}$  en los voltamperogramas realizados en soluciones agitadas, permitió una mejor observación del pico  $F'_{\text{Cl}}$ .

De las observaciones realizadas, se determinaron las reacciones de los picos  $H'_{\text{Cl}}$ ,  $E'_{\text{Cl}}$ ,  $F'_{\text{Cl}}$ ,  $B'_{\text{Cl}}$  y  $D'_{\text{Cl}}$ . El potencial de equilibrio ( $E^*$ ) para cada reacción fue evaluado a partir de constantes termodinámicas [Smith, 1976; Bard, 1985]. La concentración de las especies formadas en la interfase fue considerada como  $1 \times 10^{-6}$  M, de acuerdo a lo ya explicado anteriormente (Ver anexo)

Pico  $D'_{\text{Cl}}$ . Esta señal corresponde a la reducción de la galena cuando el barrido de potencial se inició en dirección negativa.

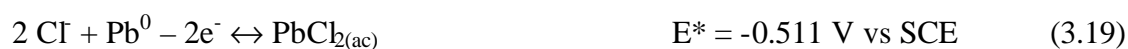


Pico  $E'_{\text{Cl}}$ . Este representa la oxidación del plomo metálico que se obtuvo en la reacción de reducción de la galena y se observa solamente en las soluciones de cloruros sin agitar, donde el ácido sulfhídrico no se eliminó de la interfase.



La presencia de los iones cloruros disminuyen considerablemente el sobrepotencial que se requiere para que la oxidación de la galena se efectúe, en comparación con el requerido en el medio de percloratos.

Pico  $F'_{\text{Cl}}$ . Como se observa en la Figura 3.26, la siguiente reacción existe tanto en las soluciones agitadas como en las soluciones sin agitar. En soluciones agitadas esta reacción predomina, ya que el ácido sulfhídrico se elimina de la interfase, y todo el plomo presente reacciona con los iones cloruros.

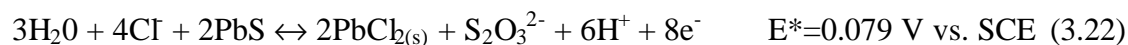


Pico  $H'_{Cl}$ . Experimentalmente la oxidación de la galena comienza en  $E > 0.23$  V vs. SCE. La reacción que lo representa es:



Esta diferencia en el potencial indica que se requiere de un sobrepotencial muy importante para que la oxidación de la galena inicie.

Pico  $H'_{Cl}$



La identificación de las zonas de potencial experimentales, donde ocurren estas reacciones es complicada tanto por la alta solubilidad intrínseca del  $PbCl_2$  (como una especie neutra 1 mM [Smith, 1976]), como por la naturaleza del precipitado  $PbCl_{2(s)}$  formado en la interfase.

Para  $E \geq 0.36$  V, el  $PbCl_{2(ac)}$  se incrementa en la interfase, provocando la formación de  $PbCl_2$  precipitado sobre la superficie de la galena. La naturaleza de las reacciones químicas involucradas requiere de un sobrepotencial menor para que la reacción (3.21) se lleve a cabo. En la región de potencial  $E^*$  donde el  $PbCl_2$  se forma como producto de la oxidación de la galena, la transformación simultánea del sulfuro a tiosulfato ocurre con el potencial de equilibrio similar a las reacciones (3.21) y (3.22).

A partir de lo anterior es posible establecer que el pico  $H'_{Cl}$  corresponde a la ocurrencia simultánea de las reacciones (3.21) y (3.22).

El pico  $B'_{Cl}$  está asociado con la reacción (3.19).



### 3.3 Conclusiones

Inicialmente, se realizó un estudio voltamperométrico, con el fin de explorar, de manera general, diferentes aspectos que deben ser considerados en un estudio electroquímico de minerales. Los aspectos que se consideraron en este esquema general fueron la naturaleza del sulfuro de plomo, la composición mineral/grafito de los electrodos de pasta de carbón y parámetros como el intervalo de electroactividad.

Después de este estudio exploratorio se llevó a cabo el estudio electroquímico del - concentrado de galena. La identificación de los procesos de oxidación y de reducción se realizó analizando la influencia del potencial de inversión, tanto anódico como catódico.

La utilización de los electrodos de pasta de carbono (CPE) evitó los problemas asociados al pulido, como cuando se utilizan electrodos masivos, o electrodos encapsulados con resinas epóxicas. Se obtuvo reproducibilidad en los voltamperogramas, cuidando dos aspectos: la preparación del electrodo, que debe ser una pasta perfectamente homogénea, y el potencial a circuito abierto.

Se encontró que la galena, en medio de perclorato de sodio, forma diferentes productos de oxidación, dependiendo del potencial impuesto. Cuando el potencial es menor que 0.56 V, se forma Pb(II) y azufre elemental. A potenciales mayores a 0.56 V, el azufre se oxida a tiosulfato y sulfatos. Se observó, también, que cuando el potencial de barrido se inicia en dirección negativa, se produce una activación superficial de la galena, y el proceso de oxidación es más intensivo.

En el medio de cloruros, la galena se reduce a plomo metálico y H<sub>2</sub>S. Es importante mencionar que el medio de cloruros permitió diferenciar con mayor claridad el proceso de reducción que el medio de perclorato de sodio.

La oxidación de la galena se favorece en el medio de cloruros, ya que se requiere de menor potencial para su oxidación, que la requerida en el medio de perclorato de sodio. El plomo reacciona con los iones cloruros formando un cloro-complejo, que debido a su alta solubilidad intrínseca (1 mM) primero se forma PbCl<sub>2(ac)</sub>. El PbCl<sub>2(ac)</sub> es soluble, pero cuando se alcanza una concentración crítica de cloruros en la interfase, precipita como PbCl<sub>2(s)</sub> y se adhiere a la

superficie del electrodo, formando una capa pasiva, la cual se rompe a potenciales cercanos al de oxidación de la galena en ausencia de cloruros. Al parecer la naturaleza de esta capa pasiva es una función de la agitación y de la concentración de los cloruros de la solución electrolítica.

## Capítulo 4: Esfalerita

### 4.1 Antecedentes

La esfalerita es el mineral más común de los minerales de zinc, y el principal a partir del cual se extrae este metal; en su ocurrencia y modo de origen está íntimamente relacionada con la galena. Tiene una estructura cúbica con un parámetro de red ( $a$ ) de  $5.41 \text{ \AA}$ , su conductividad eléctrica es baja, debido a su amplia brecha energética ( $4\text{eV}$ ). [Abramov, 1997; Shuey, 1975]

La disolución del sulfuro de zinc puede ocurrir de tres maneras: no oxidativa, oxidativa o reductora. En la disolución química no oxidativa, no hay un cambio de los estados de oxidación, existe una transferencia de iones a través de la doble capa eléctrica y ocurre en sólidos con estructura iónica. Cuando el sólido es de estructura covalente, se presentan transferencias de electrones y es cuando ocurre una disolución oxidativa o reductora. En el proceso de disolución oxidativa, las reacciones que ocurren son de naturaleza redox, ya que comprenden la reducción del oxidante y la oxidación del mineral; lo cual es similar a un proceso de corrosión.

Para describir los fenómenos que se presentan en este tipo de procesos, en algunos estudios cinéticos de lixiviación, se ha aplicado el modelo de potencial mixto. Este modelo supone que las muestras son eléctricamente conductoras y que a las reacciones de oxidación y reducción, les corresponde un potencial de equilibrio; el potencial donde la corriente es la misma para las dos reacciones es el mixto y cambia conforme se desarrolla la reacción [Li, 1992]. Sin embargo, cuando el mineral es de baja conductividad eléctrica, o con una brecha de banda energéticamente amplia, como es el caso de la esfalerita, se emplea el modelo de semiconductor.

#### *4.1.1 Procesos de disolución de esfalerita*

Para las disoluciones oxidativas de la esfalerita, existen estudios tanto de oxidación química [Zhang, 1988; Warren, 1985; Verbaan, 1986; Suni, 1989; Bobeck, 1985] como biológica [Choi, 1992; Fowler, 1999] y empleando diversas técnicas. Algunos de estos estudios han sido orientados, principalmente, hacia el mecanismo de disolución [Crundwell, 1987; Majima, 1981] con muestras de mineral de diferentes concentraciones de hierro en la estructura de la esfalerita

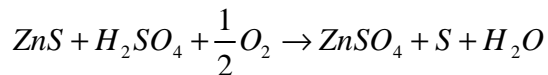


[Palencia, 1991; Tozawa, 1987; Crundwell, 1988] y en diferentes medios [Ngoc, 1990; Lochmann, 1995; Corriou, 1998; Scott, 1978; Van Weert, 1995].

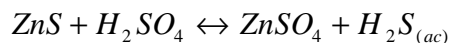
#### 4.1.1.1 En medio de sulfatos

En soluciones de sulfato férrico, la velocidad de disolución de zinc, disminuye con el tiempo y la conversión de la reacción es baja (menos del 30%) [Lochmann, 1995]. Esta disminución de la velocidad se atribuye a que la formación de azufre elemental sobre la superficie de la esfalerita, causa una pasivación; la adición de un tensoactivo aumentó el porcentaje de extracción de zinc. La función del tensoactivo es que disminuye la tensión interfacial, y por lo tanto el azufre se dispersa fácilmente por agitación.

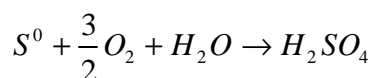
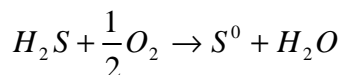
Cominco Ltd. And Sherritt Gordon Mines Ltd, [Peters, 1992] desarrollaron un proceso de lixiviación de esfalerita en soluciones de ácido sulfúrico diluido a 150 °C y oxígeno a presión. La reacción que ocurre es la siguiente:



En otro estudio [Corriou, 1988], realizado a alta presión y temperatura, en medio de ácido sulfúrico, se demostró la reacción sucede en dos etapas: en la primera, el sulfuro de zinc se disuelve de acuerdo a la siguiente reacción.



En la segunda etapa se oxida el ácido sulfhídrico:



La reacción estaba controlada por la oxidación del ácido sulfihídrico. Adicionando carbón activado, se aceleró la disolución del zinc, debido a que extraía el ácido sulfihídrico.

En un estudio [Tozawa, 1987] realizado con muestras de zinc con diferentes contenidos de hierro, (de 1.65 a 8.61 %) utilizando presión y temperatura altas, en medio de ácido sulfúrico, demostró que la velocidad de extracción de zinc es afectada por la acción oxidativa del ion férrico. Estos iones son producidos por la oxidación de iones ferrosos, que provienen del hierro contenido en la esfalerita y que se producen durante la oxidación de la esfalerita.

Un estudio realizado por Crundwell *et al.* [Crundwell, 1987], demostró que la disolución no oxidativa de la esfalerita en ácido sulfúrico, sigue un mecanismo de transferencia de carga iónica. Sin embargo, cuando la esfalerita contiene impurezas, la velocidad de reacción inicial se inhibe porque ocurre una reacción de transferencia de electrones que es lenta y posteriormente se lleva a cabo la reacción de disolución no oxidativa. En otro estudio realizado en soluciones de sulfato férrico [Scott, 1978] con diferentes tipos de esfalerita, se encontró que no era posible explicar el proceso de oxidación de la esfalerita aplicando, únicamente, el mecanismo por disolución no oxidativa. Al parecer ocurre tanto el proceso de disolución oxidativa como no oxidativa. Se encontró también que el mecanismo de disolución es dependiente del tipo de esfalerita.

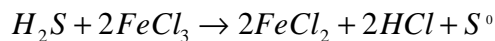
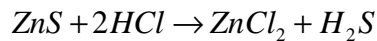
#### 4.1.1.2 En medio de cloruros

Otro medio utilizado en el estudio de la cinética de disolución de esfalerita es el medio de cloruros. Se ha encontrado que existe una similitud entre las reacciones de los sistemas de cloruros y de sulfatos [Dutrizac, 1992], y que los valores de propiedades termodinámicas como la energía libre, la entalpía y la entropía de ambos sistemas, son muy cercanos [Zhang, 1988]. La ventaja que ofrece el uso de cloruros sobre el medio de sulfatos es que a presión y temperatura ambiente, las velocidades de reacción son relativamente más rápidas.

En medio de ácido clorhídrico, Majima *et al.* [Majima, 1981], encontraron que la velocidad de disolución de la esfalerita está controlada por una reacción química en la superficie de la esfalerita, y que es, de primer orden con respecto a la actividad del ion hidrógeno. Este estudio se realizó, con y sin la adición de NaCl a las soluciones de ácido clorhídrico. También se

encontró, que existe un marcado efecto del contenido de hierro en la esfalerita, y que la adición de cloruro de sodio a las soluciones de ácido clorhídrico mejoraba notablemente la velocidad de disolución.

Otro agente oxidante que se ha utilizado con frecuencia en la disolución de sulfuros metálicos, es el cloruro férrico. En un estudio cinético realizado por Dutrizac con soluciones de cloruro férrico y ácido clorhídrico [Dutrizaac, 1978], se utilizaron dos tipos de electrodos: uno fue preparado con esfalerita en polvo, formando pastillas que fueron sinterizadas. El otro, fue un electrodo masivo de esfalerita. En el intervalo de temperatura entre 25 y 100 °C, la lixiviación sigue una cinética lineal y tiene asociada una energía de activación de 10 Kcal /mol. Analizando el residuo de lixiviación encontraron que el ion sulfuro se oxidó como azufre elemental; y la reacción era por control químico. La presencia de  $\text{CuCl}_2$  aumentó la velocidad de disolución y ésta se retardó por la presencia de cloruro ferroso. También observaron una ligera disminución de la disolución con el cloruro de zinc. La concentración de HCl afectó la velocidad de disolución cuando la concentración era mayor a 2 o 3 M, al parecer existe una reacción directa del HCl con la esfalerita para producir cloruro de zinc, de acuerdo a la siguiente reacción:



A concentraciones de ácido clorhídrico menores de 1 M, la disolución estaba controlada por la concentración del ion férrico.

Zhang *et al.* [Zhang, 1988], reportan que la velocidad de lixiviación depende, principalmente, de la concentración del cloruro férrico, y en menor medida de la concentración de ácido clorhídrico, y que la cinética de la reacción electroquímica está controlada por la transferencia de carga en la superficie.

La observación experimental del aumento en las velocidades de disolución de la esfalerita con la adición de iones cloruros, lo han reportado también otros autores. Warren *et al.* [Warren, 1985] atribuyen este aumento a que el ion cloruro reacciona de manera directa con el mineral, siguiendo una reacción de naturaleza electroquímica, proponiendo un mecanismo electroquímico.

Así mismo, determinaron que la presencia del ion ferroso en la solución, retarda la velocidad de disolución.

Otro estudio, realizado por Bobeck *et al.* [Bobeck, 1985], de la disolución de la esfalerita en soluciones de cloruro férrico, indica que la velocidad de disolución se ve favorecida con la agitación hasta una determinada velocidad de agitación (300 rpm). En este intervalo, el control es por difusión de iones a través de la capa líquida alrededor de la partícula. El modelo cinético que ellos proponen indica que el proceso de disolución está controlado por dos etapas. Durante la etapa inicial de la lixiviación, el proceso está controlado principalmente, por la velocidad de la reacción del ion férrico con el sulfuro, en la interfase azufre-sulfuro. En la última etapa, es más importante el transporte de iones a través de la capa de azufre. A bajas concentraciones de ión férrico encontraron que el control de la disolución es por la reacción en la interfase (la reacción del ión férrico con el sulfuro de la esfalerita). A altas concentraciones de ión férrico, la velocidad de disolución se ajusta a un modelo cinético mixto. El hecho de que la velocidad de disolución se favorece con la presencia de hierro en la esfalerita, lo atribuyen a interacciones galvánicas o catalíticas.

#### *4.1.1.3 Influencia de la concentración de Fe en la disolución de la esfalerita*

Para analizar la influencia del contenido de hierro en la estructura de esfalerita, Palencia y Dutrizac [Palencia, 1991] realizaron un estudio de lixiviación de 15 muestras de esfalerita, cuyo contenido de hierro variaba de 0.04 a 14.7 %. La lixiviación se efectuó entre 20 y 90 °C, en soluciones de sulfato férrico y cloruro férrico. Para ambos sistemas encontraron que la velocidad de lixiviación de la esfalerita se incrementó linealmente con el contenido de hierro presente en la muestra. A 80 °C la relación entre la velocidad de lixiviación para la esfalerita con 0.04 % de Fe y la de 12.5 fue de 11, para el sistema de lixiviación con 0.3 M Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>1.5</sub>-0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y de 37 para el sistema de FeCl<sub>3</sub>-0.3 M HCl. y la reacción de lixiviación pareció estar controlada por transferencia de carga en la superficie de la esfalerita.

#### *4.1.2 Estudios electroquímicos*

En la investigación de la oxidación de la esfalerita, con técnicas electroquímicas se puede citar los estudios realizados por Ahlberg *et al.* [Ahlberg, 1994], donde utilizaron dos muestras de

esfalerita con diferentes contenidos de hierro, y soluciones de cloruros, percloratos y sulfatos. La esfalerita con menor contenido de hierro (0.8 %) no presentó respuesta electroquímica. La muestra con mayor contenido de hierro (8.2 %) siguió un proceso de transferencia de dos electrones a bajos potenciales, mientras que a potenciales altos, el total de electrones transferidos fue de 6. A partir de las energías de activación, que fueron obtenidas como función del potencial, determinaron que el control de la reacción depende del potencial impuesto. A bajos potenciales el control era cinético, mientras que a potenciales altos observaron una transición a un control por difusión. En medio de cloruros, la reacción electroquímica fue la más importante en la cinética de disolución de la esfalerita.

Otro estudio realizado con técnicas electroquímicas, pero en donde la oxidación de la esfalerita se realizó bacteriológicamente, es el reportado por Choi *et al.* [Choi, 1993]. Ellos encontraron que la disolución de la esfalerita sigue un control por difusión en estado sólido, esto fue establecido a partir de mediciones cronopotenciométricas y cronoamperométricas. Además, las cronopotenciometrías las realizaron también a diferentes temperaturas, y calcularon una energía de activación de  $21.3 \text{ KJmol}^{-1}$ , valor que sugiere una oxidación del concentrado de esfalerita, controlada por difusión en el estado sólido. El mecanismo de extracción de zinc a partir del concentrado de flotación por lixiviación bacteriológica, lo explicaron siguiendo la estructura semiconductor del sulfuro de zinc. En la interfase, entre el semiconductor (ZnS) y la solución biolixivante, existen varias especies iónicas, las cuales tienen diferentes niveles de energía y cuando la energía libre de los electrones en el sistema redox de las soluciones de biolixiviación, es más alta que los niveles de energía de Fermi en el sólido semiconductor (ZnS), es cuando comienza la disolución de la esfalerita. Otro estudio de lixiviación de ZnS, realizado químicamente y bacteriológicamente [Fowler, 1999] reporta que en la lixiviación química se tienen dos mecanismos de control: uno es la reacción en la superficie de la esfalerita y otro es la difusión de los iones ferrosos a través de la capa de azufre elemental, que se forma en la superficie de la esfalerita. En el caso de la biolixiviación, la bacteria oxida la capa de azufre por lo que la velocidad de lixiviación se favorece con la presencia de las bacterias.

#### ***4.1.3 Estudios de caracterización superficial***

Buckley *et al.* [Buckley, 1989] con espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X, determinaron que durante la lixiviación de la esfalerita, se forma una capa de sulfuro deficiente

en metal. Asimismo, determinaron que en la superficie de la esfalerita ocurre una reacción de transferencia de carga y que la velocidad de esta reacción, podría depender de la concentración de hierro en la esfalerita. Crundwell [Crundwell, 1988] demostró que la presencia del orbital *d* del hierro en la esfalerita, crea una distancia de banda estrecha, lo que favorecería la transferencia de electrones.

De lo anterior se puede observar que la utilización de un agente oxidante en la lixiviación de la esfalerita es de gran importancia en cualquier proceso para la producción de zinc, tanto en operación como en desarrollo. Un oxidante como el ión férrico sirve para aumentar el potencial anódico en la superficie del mineral, y de esta manera se facilita la disolución de la esfalerita. Cuando la conductividad del mineral es suficiente para permitir un proceso dependiente del potencial, el agente oxidante podría ser sustituido por un potencial aplicado externamente.

En esta investigación se realizó un estudio del comportamiento electroquímico de la esfalerita, sustituyendo al agente oxidante por la aplicación de un potencial externo. El agente complejante utilizado para mantener el catión en solución, fueron soluciones de iones cloruros, NaCl, a pH= 2. Asimismo se determinó la influencia de la concentración de los iones cloruros. Sin embargo, para poder establecer esta influencia, se realizó también un estudio del comportamiento electroquímico de la esfalerita en soluciones de perclorato de sodio, pH= 2. Es bien conocido que en este medio se puede evitar la formación de complejos, ya que el ión perclorato es estable en solución y a temperatura ambiente no posee propiedades oxidantes [Pearson, 1979]. De esta manera, el estudio realizado, en soluciones de perclorato, fue considerado como referencia, para poder observar con claridad el comportamiento de la esfalerita cuando se incorporaban los iones cloruros.

## **4.2 Resultados y discusión**

### ***4.2.1 Caracterización de las muestras de esfalerita***

Las muestras de mineral fueron donadas por diferentes personas. La muestra de esfalerita natural fue donada por el Dr. Alejandro López Valdivieso de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. La muestra de concentrado de esfalerita fue proporcionada por Servicios Industriales

Peñoles. Mientras que el sulfuro de zinc, reactivo analítico fue utilizado directamente del proveedor (marca Aldrich). La composición química de las muestras de mineral y del compuesto químico se reporta en la tabla 4.1 El polvo de grafito sintético marca Alfa Aesar, Johnson Matthey, malla -200, pureza de 99.999.

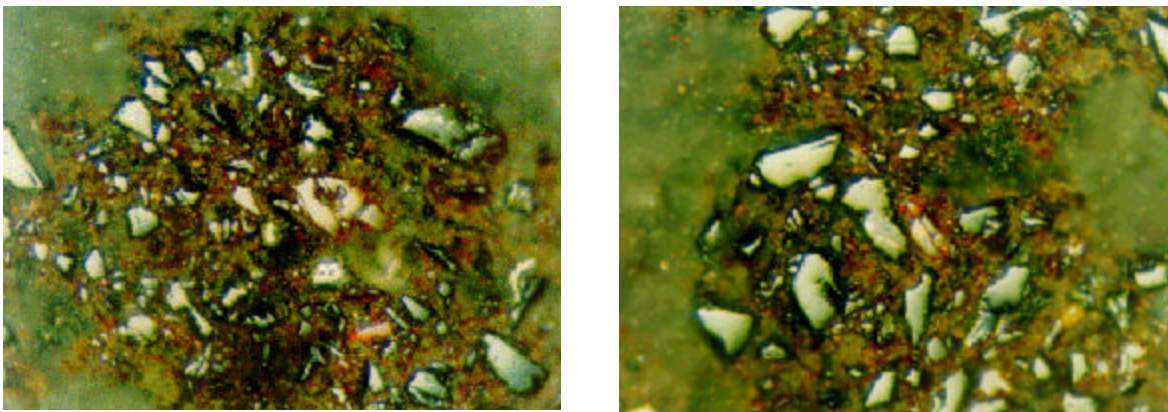
*Tabla 4.1 Composición química de las muestras de Esfalerita*

Muestra	% Zn	% S	Tamaño de malla	Impurezas (%)
Esfalerita natural	66	22	-200	Fe 0.43, Pb 0.15
ZnS concentrado de flotación	53.8	27.2	-200	Fe 13.8, Pb 0.28
ZnS, R. A.	66.3	32.5	-400	Na, Ca, Mg, (trazas)

Una reconstrucción mineralógica utilizando los valores del análisis químico, reportó que el concentrado está constituido por 72.54 % de esfalerita, 7.65 % de Fe en la esfalerita, 13.23 % de pirita y 0.32 % de galena.

#### 4.2.1.1 Análisis mineralógico

Con el objeto de conocer las especies presentes en la muestra de esfalerita se llevó a cabo un estudio mineralógico, empleando un microscopio petrográfico.



— 0.5 mm

*Figura 4.1 Fotomicrografía de la muestra del concentrado de esfalerita.*

### *Concentrado de Esfalerita*

Se trata de un concentrado pulverizado muy fino de color gris rojizo-ocre, por los brillos y densidad corresponde a un concentrado de minerales metálicos. En la observación microscópica se aprecian partículas monominerales y mixtas de forma euhedral a anhedral, se observan también partículas fracturadas de bordes difusos y alterados por óxidos de Fe, estas partículas corresponden a esfalerita, pirita y óxidos e hidróxidos de Fe, muy escasa galena y no se aprecian otros minerales. La esfalerita se presenta en partículas monominerales y mixtas con pirita. La presencia de pirita no es muy abundante y se presenta en partículas monominerales y mixtas, en otras partículas de pirita se aprecian alteraciones por óxidos e hidróxidos de Fe. La galena es escasa y se presenta en partículas monominerales de euhedrales a subhedrales. Se trata, principalmente, de un concentrado de esfalerita.

#### *4.2.1.2 Análisis por Rayos-X*

Adicionalmente al análisis mineralógico, se efectuó un análisis de rayos-x de las muestras de esfalerita, utilizando un difractómetro Siemens D500 con ánodo de cobre. La identificación de los compuestos fue comparando con archivos J.C.P.S del International Centre for Diffraction Data.

Con el estudio de Rayos X realizado a las tres muestras de sulfuro de zinc: natural, concentrado y sintética, (Figura 4.2) se encontró que la fase mineralógica presente es, principalmente, ZnS. En los tres casos se determinó que se trata de sistemas cúbicos. Sin embargo, al analizar el parámetro de red, se encontró que para la muestra natural y sintética, el parámetro es el mismo (5.406 Å), el que coincide con el reportado en la literatura para la esfalerita, 5.41 Å [Shuey, 1975]. Sin embargo, el parámetro de red calculado para la muestra del concentrado de esfalerita fue de 5.44 Å. Haciendo una ampliación del difractograma presentado en la Figura 4.2, entre 25 y 30 de la escala de  $2\theta$ , (Figura 4.3), se observa un desplazamiento del pico correspondiente al concentrado de esfalerita. Este desplazamiento podría deberse a la presencia de impurezas en la red cristalina de las muestras del concentrado.



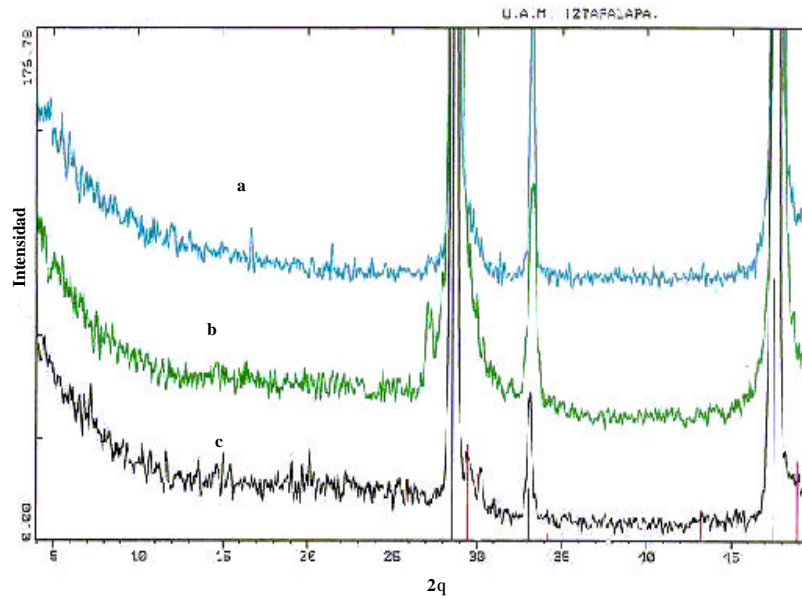


Figura 4.2 Difractograma de las muestras de esfalerita: (a) línea azul, concentrado de esfalerita; (b) línea verde, esfalerita natural; (c) línea negra sintética

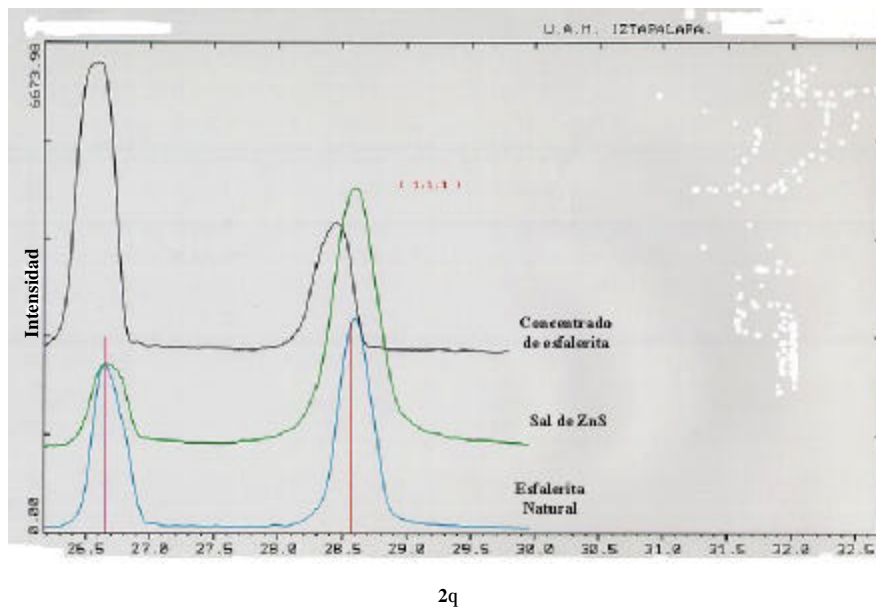


Figura 4.3 Ampliación del difractograma de la figura 4.2, en el intervalo entre 26 a 30 2θ

#### 4.2.1.3 Análisis por Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el objeto de corroborar lo obtenido por el análisis de rayos X, se llevó a cabo un estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM), pero en este caso se realizó, además, una

separación de tamaños de partículas, con el propósito de verificar que las muestras tuvieran la misma constitución, independientemente del tamaño de partícula. En la Figura 4.4 se presentan las micrografías obtenidas, y en la Tabla 4.2 los resultados del microanálisis. En esta tabla se puede observar que sin importar el tamaño de las partículas, la composición de Fe, S y Zn son las mismas. Esto indica que el Fe se encuentra como impureza dentro de la red de la esfalerita proveniente del concentrado, confirmando lo establecido con el desplazamiento del parámetro de red detectado, por Rayos-X, en el estudio del concentrado. Así mismo, estos resultados descartan la posibilidad de la aparición de pirita dentro del concentrado de esfalerita analizado.

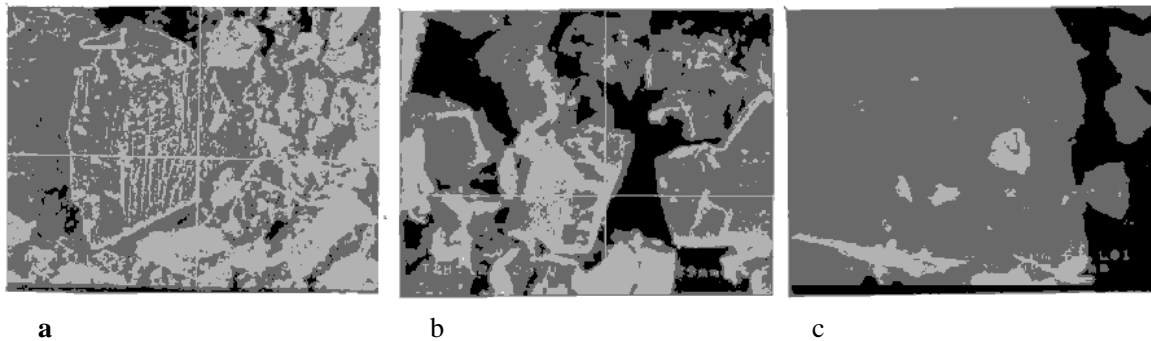


Figura 4.4 Micrografías obtenidas por SEM del concentrado de esfalerita. El análisis se realizó a partículas de diferentes tamaños: a) 40  $\mu\text{m}$ ; b) 20  $\mu\text{m}$ ; c) 5  $\mu\text{m}$ .

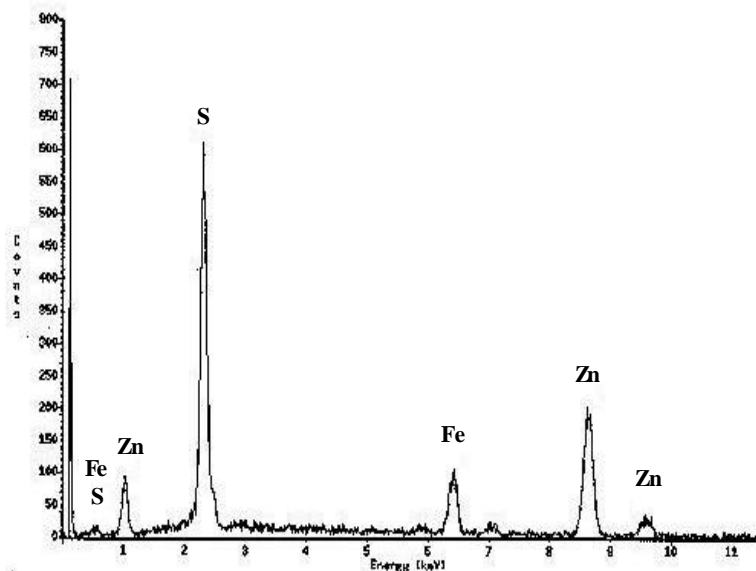


Figura 4.5 Microanálisis del cristal mostrado en la figura 4.4, concentrado de esfalerita.

*Tabla 4.2 Análisis de microsonda por SEM, Utilizando EDX de partículas de diferentes diámetros del concentrado de esfalerita.*

<b>Elemento (%w)</b>	<b>5 mm</b>	<b>20 mm</b>	<b>40 mm</b>
Zn	55.66	65.69	74.16
S	32.25	21.79	15.3
Fe	12.09	12.52	10.54

## **4.2.2 Comportamiento electroquímico de la esfalerita**

### *4.2.2.1 En medio de percloratos*

Para conocer el comportamiento de la esfalerita en el medio de cloruros, primero se consideró necesario conocer el comportamiento electroquímico sin la interferencia de cloruros, para lo cual los primeros experimentos se realizaron en soluciones de perclorato de sodio, a pH= 2.

Las propiedades conductoras de algunos de los sulfuros metálicos, permiten su aplicación en la construcción de electrodos masivos empleados comúnmente en la realización de estudios electroquímicos; sin embargo, no todos los sulfuros metálicos, como por ejemplo la esfalerita, son buenos conductores [Shuey, 1975] y en consecuencia no es posible realizar los experimentos electroquímicos con electrodos masivos. Para mejorar su conductividad, se mezcló la esfalerita en polvo con pasta de carbono.

Con el objetivo de determinar si el comportamiento electroquímico es afectado por el origen de la muestra, se realizó la comparación de los voltamperogramas de tres muestras diferentes: esfalerita sintética, esfalerita natural, esfalerita proveniente de un proceso de flotación. Los electrodos de pasta de carbono, se construyeron siempre, utilizando 40 % (w/w) de muestra por 60 % w de grafito. En la figura 4.6 se muestran los voltamperogramas obtenidos del ZnS sintético, Figura 4.6a (línea café) y la esfalerita natural, Figura 4.6b (línea verde), obtenido en dirección positiva, a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . En ninguno de los dos voltamperogramas se observan procesos de oxidación, (esto se comprueba al comparar el correspondiente voltamperograma del CPE-libre de mineral, Figura 4.6c). El barrido de potencial en la zona

anódica se invierte en 1 V vs. SCE, el barrido de potencial se continúa hacia la zona catódica en donde sí se observa un proceso de reducción.

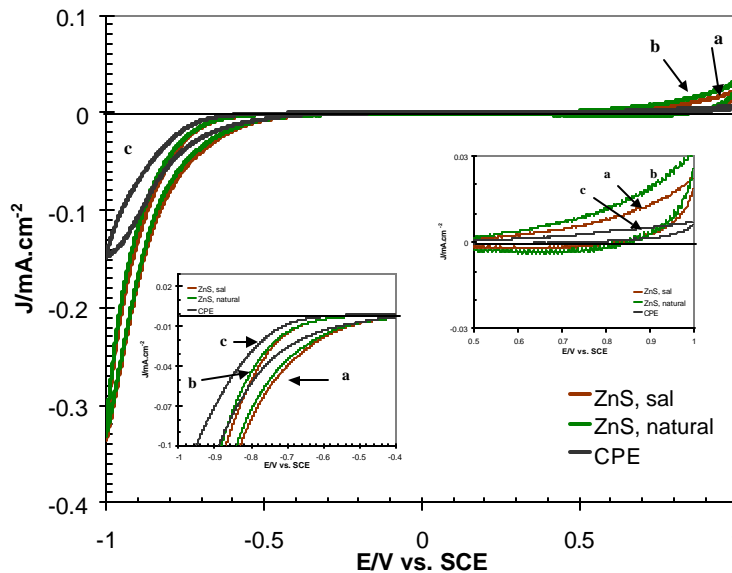


Figura 4.6 Voltamperograma cíclico típico obtenido en CPE con diferentes muestras de esfalerita, la cantidad de muestra fue en todos los casos de 40 % (%w), inmerso en  $NaClO_4$  1 M,  $pH=2$ . El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva,  $\nu = 0.1 V s^{-1}$ . (a) Línea café: sulfuro de zinc, sintético; (b) Línea verde: esfalerita natural; (c) línea negra CPE sin mineral.

En la figura 4.7a y 4.7b, se observan respectivamente los voltamperogramas obtenidos para el concentrado de esfalerita y la esfalerita natural. El concentrado de esfalerita que contiene 13.8 % de Fe presenta un proceso de oxidación importante, asociado a la oxidación de la esfalerita, mientras que en el caso de la esfalerita natural que contiene solamente el 0.43 % de Fe, no se observa ningún proceso de oxidación, en este intervalo de potencial en estudio. Esto se comprobó con el CPE libre de mineral (Figura 4.7c). Este comportamiento, también ha sido observado por otros autores. En un estudio electroquímico realizado por Ahlberg y Ásbjörnsson [Ahlberg, 1994] se compara muestras de esfalerita con contenidos diferentes de hierro (0.8 % y 12.3 %), la muestra de menor contenido de hierro, no presentó actividad electroquímica.

Palencia-Pérez et al. [Palencia, 1991], en un estudio químico, reportan que la velocidad de disolución de la esfalerita depende de la presencia de pequeñas impurezas de hierro, dentro de la estructura de la esfalerita. Ellos obtuvieron incrementos en las constantes de velocidad hasta de 37 veces cuando el contenido de hierro en la muestra de esfalerita varió de 0.04 % a 12.5 %.

Debido a los resultados electroquímicos obtenidos sobre los tres tipos de ZnS, se decidió llevar a cabo el estudio sistemático con la muestra del concentrado de esfalerita. Además de que este tipo de materiales son los de mayor aplicación industrial.

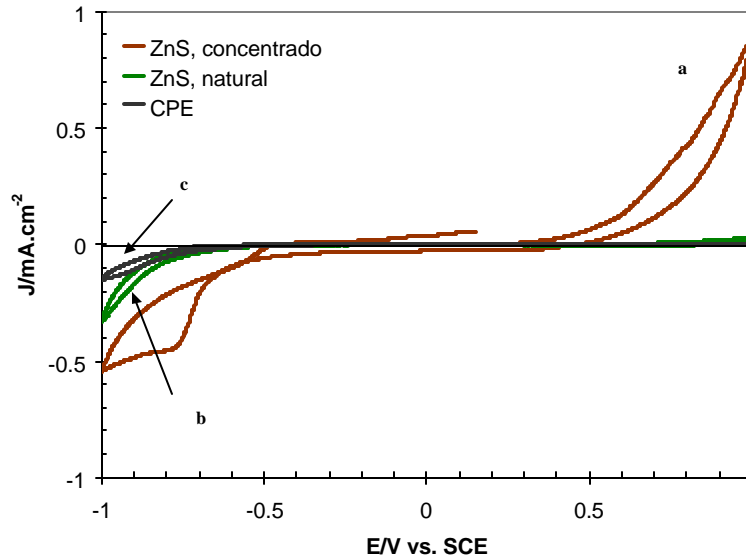


Figura 4.7 Voltamperograma cíclico típico obtenido en CPE- con diferentes muestras de esfalerita, siempre en un 40 % (% w) de muestra, inmerso en  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH} = 2$ . El potencial de barrido fue iniciado en dirección positiva,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . (a) Línea café: concentrado de esfalerita; (b) línea verde: ZnS natural; (c) línea negra: CPE sin mineral.

#### 4.2.2.1.1 Estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión anódicos

Con el fin de caracterizar, de una manera cualitativa, los procesos involucrados en la disolución del concentrado de esfalerita en medio de perclorato de sodio a  $\text{pH} = 2$ , se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión ( $E_{+?}$ ), en donde el barrido de potencial se inició en dirección positiva.

En la figura 4.8 se muestran las voltamperometrías obtenidas en potenciales de inversión menores a 0.6 V ( $0.3 \leq E_{+?} \leq 0.6 \text{ V vs. SCE}$ ). Cuando el potencial de inversión es de 0.3 V, (Figura 4.8a) no se observa ningún proceso de oxidación, por lo que el proceso de reducción que se observa, en el barrido inverso, se atribuye a la reducción del medio. Al aumentar el potencial de inversión a 0.5 V vs. SCE, (Figura 4.8b) se observa que comienza a ocurrir un proceso de oxidación, y la forma del pico de reducción cambia; cuando el potencial se invierte en 0.6 (Figura 4.8d) comienza la formación del pico de reducción del pico C.

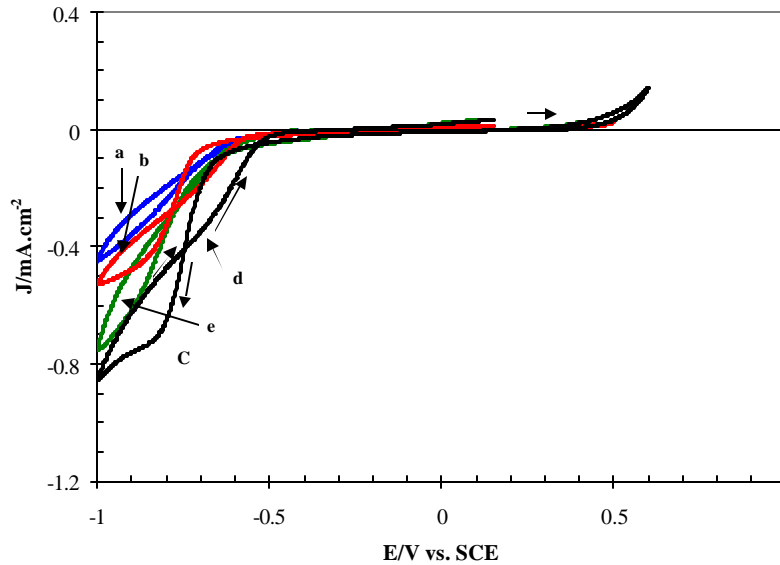


Figura 4.8. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el CPE-concentrado de esfalerita, en medio de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ ,  $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$  a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.3 V (línea azul); (b) 0.4 V (línea verde); (c) 0.5 V (línea roja); (d) 0.6 V (línea negra).

Cuando el potencial de inversión aumenta, el proceso de oxidación se vuelve más importante. En la figura 4.9 se muestra un grupo de voltamperogramas típicos para el electrodo de CPE-concentrado de esfalerita en  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{pH}=2$ ; en potenciales de inversión arriba de 0.7 V, ( $0.7 \text{ V} \leq E_{\tau} \leq 1 \text{ V}$ ).

En la Figura 4.9 se observa también que, durante el barrido de potencial directo, existe un proceso de oxidación, que aumenta con el aumento del límite de potencial de inversión anódico. En el barrido de potencial inverso, la corriente desciende a cero durante un amplio intervalo de potencial, aproximadamente entre 0.45 V y  $-0.4$  V, y al continuar con el barrido de potencial hacia la región negativa, se observa un proceso de reducción, en donde la corriente del barrido de potencial directo es mayor que la corriente del barrido de potencial inverso; esta respuesta es particular para la reducción de especies libres en solución [Greef, 1993; Pletcher, 1991]. La forma del proceso de reducción se modifica con el potencial de inversión. A potenciales mayores de 0.7 V, el pico de reducción C se hace más evidente.

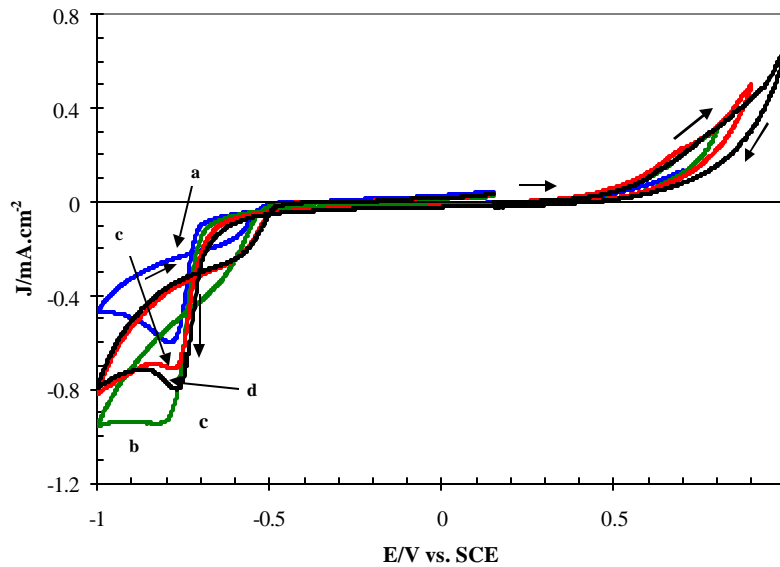


Figura 4.9. Voltamperometrías típicas, obtenidas para el CPE-concentrado de esfalerita, en medio de  $\text{NaClO}_4$  1 M,  $\text{pH}=2$ ,  $v=0.1 \text{ V s}^{-1}$ ; a diferentes potenciales de inversión: (a) línea azul, 0.7 V; (b) línea verde, a 0.8 V; (c) línea roja, 0.9 V; (d) línea negra, 1 V

Para conocer de una manera cuantitativa, la cantidad de esfalerita oxidada, se determinaron las cargas asociadas a la oxidación voltamperométrica de la esfalerita, en función del potencial de inversión anódico ( $E_{7+}$ ), Figura 4.10. Las cargas fueron evaluadas de la integración de la corriente de los voltamperogramas presentados en las Figuras 4.8 y 4.9, medición comienza y termina en el potencial a circuito abierto.

En esta figura se observa que la carga de oxidación del concentrado de esfalerita, en potenciales de inversión menores a 0.5 V, no presenta variación con el potencial de inversión. Sin embargo, se observa una transición entre 0.5 V vs. SCE y 0.7 V vs. SCE, en el comportamiento observado para los procesos de reducción asociados a la oxidación voltamperométrica de la esfalerita. Arriba de 0.7 V, la carga asociada al proceso de oxidación, varía linealmente, con el potencial de inversión, indicando una modificación del proceso de oxidación, con respecto a lo observado en potenciales  $E_{+1}$  menores.

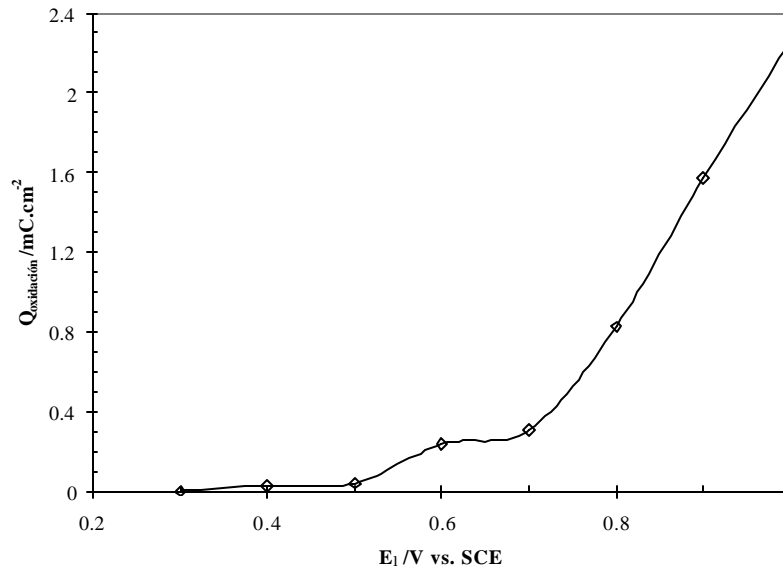


Figura 4.10 Variación de la carga de oxidación voltamperométrica de la esfalerita con el potencial de inversión anódico, en una solución de  $NaClO_4$ , 1 M. Las cargas fueron calculadas a partir de los voltamperogramas de las figuras 4.8 y 4.9.

#### 4.2.2.1.2 Influencia de la agitación

Con el fin de identificar la naturaleza de las especies producidas (solubles o insolubles) durante el proceso de oxidación y reducción de la esfalerita, se realizaron voltamperometrías en soluciones agitadas. En la Figura 4.11 se comparan los voltamperogramas de CPE-concentrado de esfalerita, inmersos en soluciones  $NaClO_4$  0.05 M, obtenidos para una solución agitada, Figura 4.11a y sin agitar, Figura 4.11b, cuando el barrido de potencial se inició en dirección positiva.

En el voltamperograma realizado en soluciones sin agitar, Figura 4.11b, se observa, que el proceso de oxidación es mayor, en comparación al voltamperograma obtenido en las soluciones agitadas, (Figura 4.11a ).

Cuando la solución se agita, no se observa el proceso de reducción C (Figura 4.11a) que aparece en el caso de las soluciones sin agitar. Esto sugiere que cuando el potencial aplicado es de 1.0 V, las especies que se producen durante la oxidación son especies solubles y se eliminan de la interfase, cuando la solución se agita, por lo que no son detectadas en el barrido de potencial inverso.



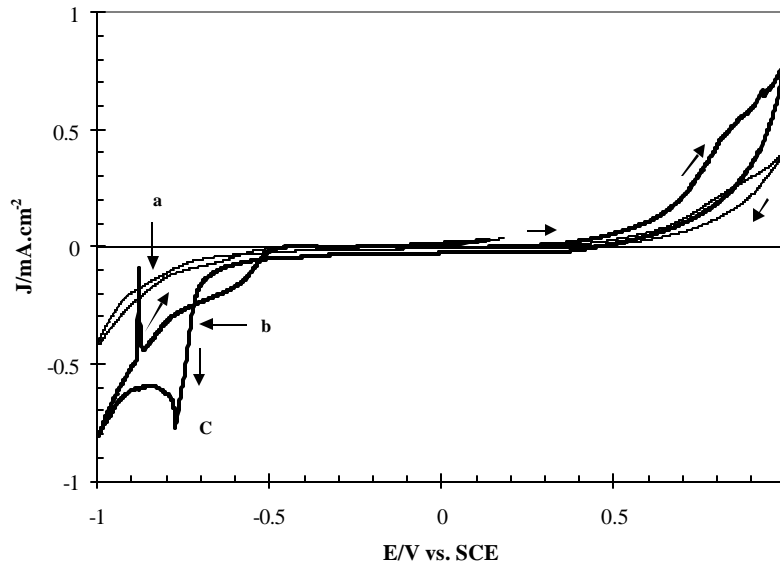


Figura 4.11 Voltamperogramas obtenidos para CPE-concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH}=2$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. Influencia de la agitación: (a) solución con agitación; (b), solución sin agitación.

Además, se observa que con la eliminación de los productos de la interfase, la oxidación de la esfalerita disminuye, esto significa que se eliminan especies electroactivas de la superficie y por lo tanto el mecanismo con agitación y sin agitación son, al menos, parcialmente distintos. Los valores de las cargas asociados al proceso de oxidación son de  $2.76 \text{ mCcm}^{-2}$  para las soluciones sin agitar y  $1.53 \text{ mCcm}^{-2}$ , para las soluciones agitadas. Sin embargo, esta disminución no se observa cuando el potencial de inversión es menor a  $0.8 \text{ V vs. SCE}$ , como se muestra en la figura 4.12.

Al comparar las cargas ( $Q$ ) asociadas al proceso de oxidación de la esfalerita, en función del potencial de inversión, tanto para soluciones agitadas como para soluciones sin agitar (Figura 4.13); se confirma que cuando  $E_r = 0.8 \text{ V vs. SCE}$ , no existe una influencia de la agitación en el proceso de oxidación. Este hecho sugiere que en potenciales menores de  $0.8 \text{ V vs. SCE}$ , el proceso de oxidación es muy lento, es decir, que la oxidación está controlada por transferencia de carga y no se ve afectado por fenómenos de transferencia de masa.

Por otra parte a potenciales arriba de  $0.8 \text{ V vs. SCE}$ , se esperaría que no hubiera limitaciones por transferencia de carga, y que el proceso de oxidación estuviera controlado por

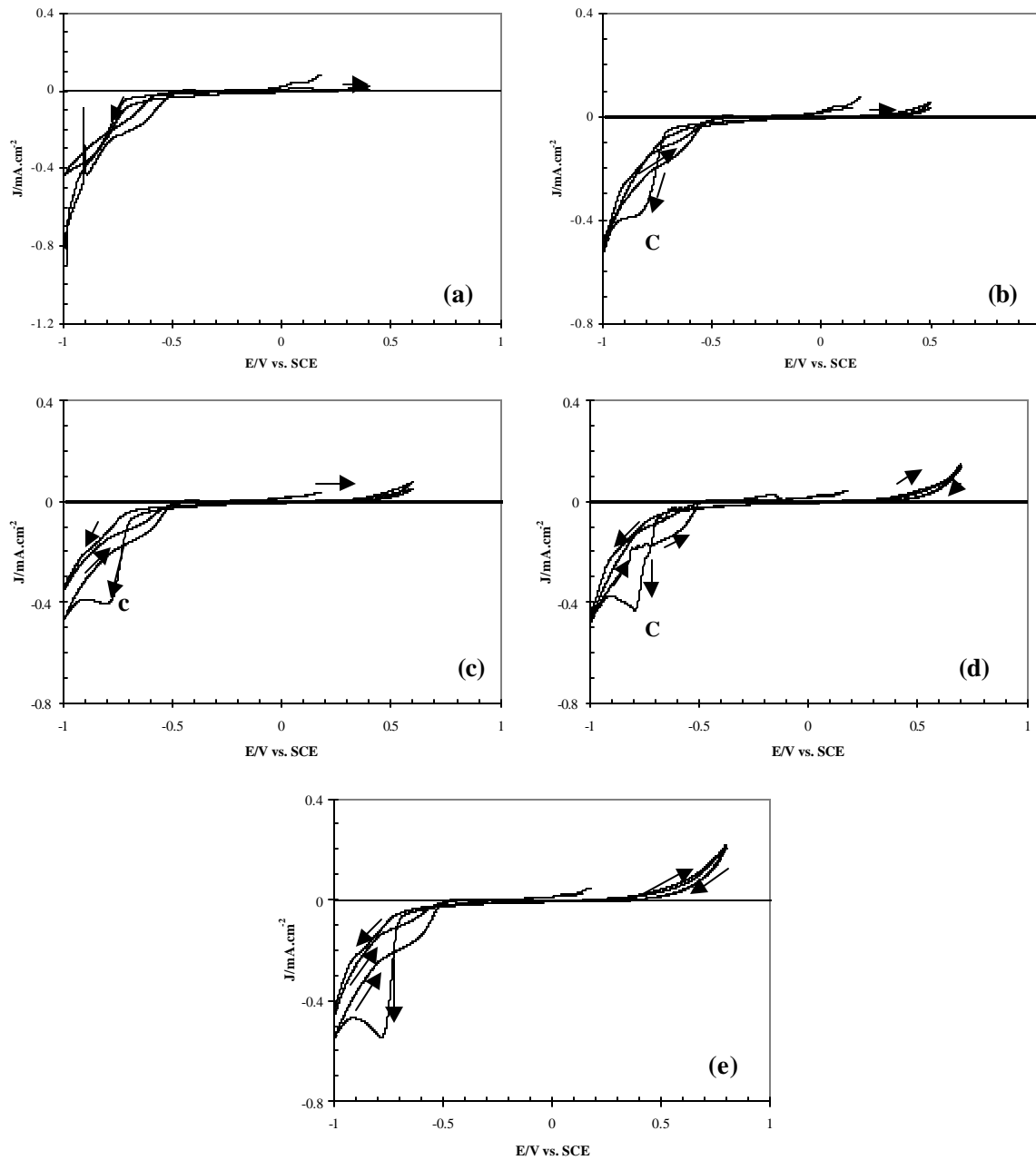


Figura 4.12. Voltamperogramas obtenidos para CPE-concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH} = 7$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , el barrido de potencial fue iniciado en dirección positiva. Influencia de la agitación: línea delgada, solución sin agitación; línea gruesa solución con agitación; a diferentes potenciales de inversión: (a) 0.4 V vs. SCE, (b) 0.5 V vs. SCE; (c) 0.6 V vs. SCE, (d) 0.7 V vs. SCE, (e) 0.8 V vs. SCE.

transferencia de masa, y que al agitar la solución la cantidad de esfalerita oxidada fuera mayor. Sin embargo, en la Figura 4.13, se muestra una disminución de la cantidad de esfalerita oxidada cuando la solución se agita en potenciales superiores a 0.8 V vs. SCE. Este comportamiento indica la presencia de un proceso adicional, al parecer sin la agitación existe en la interfase una

especie que se oxida a potenciales mayores a 0.8 V, proporcionando un aumento en la carga (Q). Cuando se agita la solución esta especie es retirada de la interfase, disminuyendo la cantidad de carga (Q) asociada al proceso de oxidación. Esta especie debe estar asociada al proceso de reducción en el pico C, el cual desaparece cuando la solución se agita.

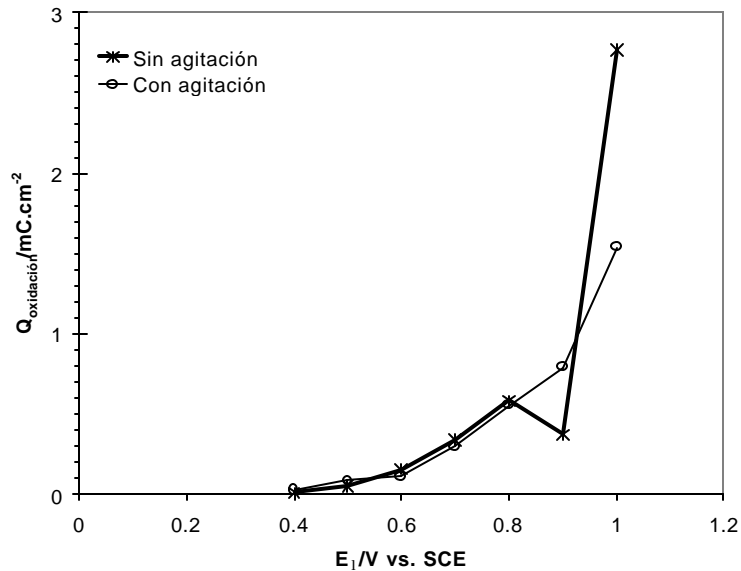
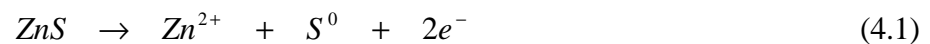


Figura 4.13. Influencia de la agitación de la solución electrolítica en el proceso de oxidación de la esfalerita. Comparación de las cargas asociadas al proceso de oxidación cuando la solución de  $\text{NaClO}_4$ , 0.05 M, fue agitada, (O), y en soluciones sin agitar (\*).

#### 4.2.2.1.3 Reacciones de oxidación de la esfalerita

De las observaciones anteriores, las etapas de oxidación de la esfalerita pueden ser representadas por las ecuaciones siguientes:

En  $E \leq 0.6$  V vs. SCE

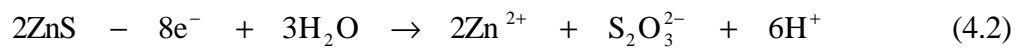


$$E' = -0.201 + 0.030 \log[\text{Zn}^{2+}] = -0.381 \text{ V vs. SHE} = -0.62 \text{ V vs. SCE}$$

La formación de la capa de azufre, permite confirmar que el proceso está controlado por la transferencia de carga, y es independiente de la agitación. (Figura 4.13)

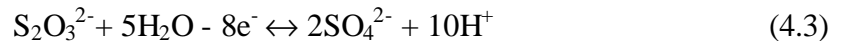
El comportamiento del azufre bajo condiciones de una lixiviación oxidativa, no se conoce muy bien, algunos estudios reportan que adicionalmente al azufre elemental se forma sulfato, pero también se mencionan como especies intermedias al tiosulfato y sulfito [Lotens, 1987; Habashi, 1995]. La transición que se observa en el proceso de oxidación de la esfalerita a  $E_{+1} \geq 0.6$  V vs. SCE. (Figura 4.8, 4.9 y 4.10), probablemente se debe a la oxidación del azufre a estados de oxidación más altos, como la formación de tiosulfato y sulfato:

$E \geq 0.6$  V vs. SCE



$$E' = -0.671 + 0.007 \log[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{Zn}^{2+}]^2 + 0.044\text{pH} = -0.893 \text{ V vs. SHE} = -1.13 \text{ V vs. SCE}$$

Probablemente el  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  se oxide a la especie  $\text{SO}_4^{2-}$ , especie que no es electroactiva.



$$E' = 0.155 + 0.007 \log\left[\frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]}\right] + 0.074\text{pH} = 0.008 \text{ V vs. SHE} = -0.23 \text{ V vs. SCE}$$

El tiosulfato es, probablemente, la especie química que se oxida, a potenciales altos, a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Al ser retirado el tiosulfato de la interfase, por agitación de la solución, no se efectúa la oxidación a sulfato, lo que explicaría la disminución en carga que se observa en la figura 4.13, a potenciales altos.

Para probar la formación de tiosulfato, se diseñaron experimentos de voltamperometría cíclica en soluciones de tiosulfato 0.05M con ácido perclórico 1 M, y empleando electrodos de pasta de carbono pero en ausencia de esfalerita. El voltamperograma se inició en dirección negativa, a partir del OCP. Para propósitos de comparación, el voltamperograma correspondiente a la reducción del tiosulfato se muestra superpuesto con el voltamperograma del CPE-concentrado de esfalerita iniciado en dirección positiva con el potencial de inversión positivo de 0.6 V vs. SCE (Figura 4.14). El pico de reducción del tiosulfato aparece en potenciales cercanos a donde aparece el pico de reducción C, que es la reducción de los productos de oxidación de la

esfalerita. Con estos voltamperogramas se puede establecer que el azufre inicialmente producido, durante la reacción de oxidación de la esfalerita, cambia a estados de oxidación más altos; y que bien pueden ser una mezcla de especies de tiosulfato y sulfato.

Con el estudio voltamperométrico se determinó que en potenciales de inversión menores de 0.8 V, la agitación parece no afectar el proceso de oxidación, probablemente debido a que la reacción de oxidación en esta región ocurre más lentamente.

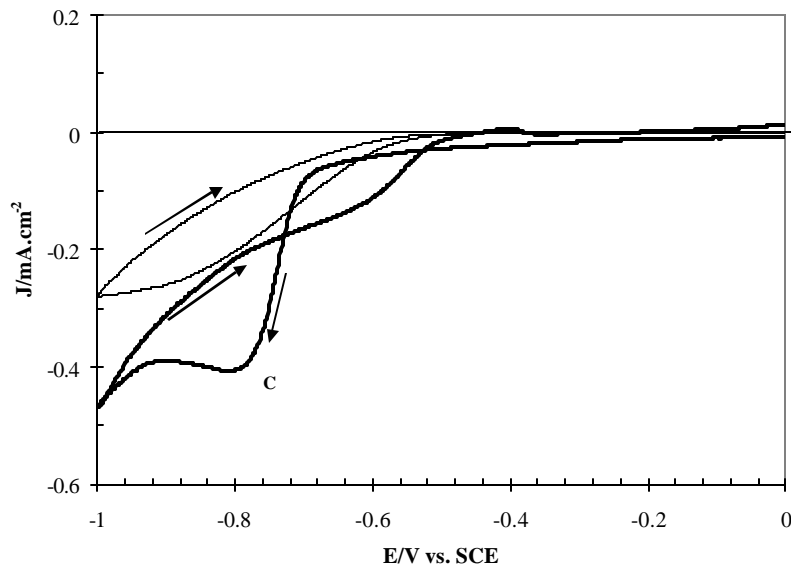


Figura 4.14. Comparación de un voltamperograma obtenido en CPE, en ausencia de esfalerita, en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1 M y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.5 M (línea delgada), el barrido de potencial se inició en dirección negativa a  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . Voltamperograma del EPC-Esfalerita (línea negra) en soluciones de  $\text{NaClO}_4$ , el potencial se inició en dirección positiva y se invirtió en 0.6 V vs. SCE.

En estos estudios voltamperométricos, siempre existe una competencia entre la velocidad con la que se modifican las propiedades energéticas de la superficie y la velocidad con la que ocurren los procesos, por lo que es necesario utilizar una técnica que permita tener condiciones energéticas fijas de la interfase electrodo-electrolito. Con tal propósito, se diseñó un estudio de cronoamperometría.

#### 4.2.2.1.4 Estudio Cronocoulombimétrico

En la cronoamperometría, a través de un pulso de potencial (figura 15a) se imponen las condiciones energéticas de la interfase electrodo-electrolito, y se registra la evolución de la

corriente que pasa por la celda durante el tiempo del pulso (figura 15b). Generalmente existen procesos que se manifiestan a tiempos largos de perturbación. Sin embargo, como la corriente disminuye en función del tiempo se tiene poca precisión en los procesos a tiempos largos. Por esta razón resulta interesante analizar la carga ( $Q$ ) que pasa por la celda en función del tiempo, la cual se estima calculando el área bajo la curva de los transitorios  $I$  vs.  $t$ .

$$Q(t) = \int_0^t i(t) dt \quad (4.4)$$

A las curvas de  $Q(t)$  se les conoce como curvas cronocoulombimétricas. El empleo de la cronocoulombimetría,  $Q(t)$ , en lugar de la cronoamperometría,  $I(t)$ , ofrece, experimentalmente la ventaja de que al crecer la señal con el tiempo, se tiene menos ruido para evaluar procesos a tiempos altos que con respecto a la cronoamperometría. También es posible distinguir las contribuciones de la doble capa y las reacciones en el electrodo de especies adsorbidas [Bard, 1980]. En la figura 4.15 se muestran los datos obtenidos, a potencial constante, de corriente en función del tiempo, a los diferentes valores de potencial que se señalan en la figura. A partir de estos valores de densidad de corriente en función del tiempo, se calcularon los cronoamperogramas que se muestran en la figura 4.17 y 4.18.

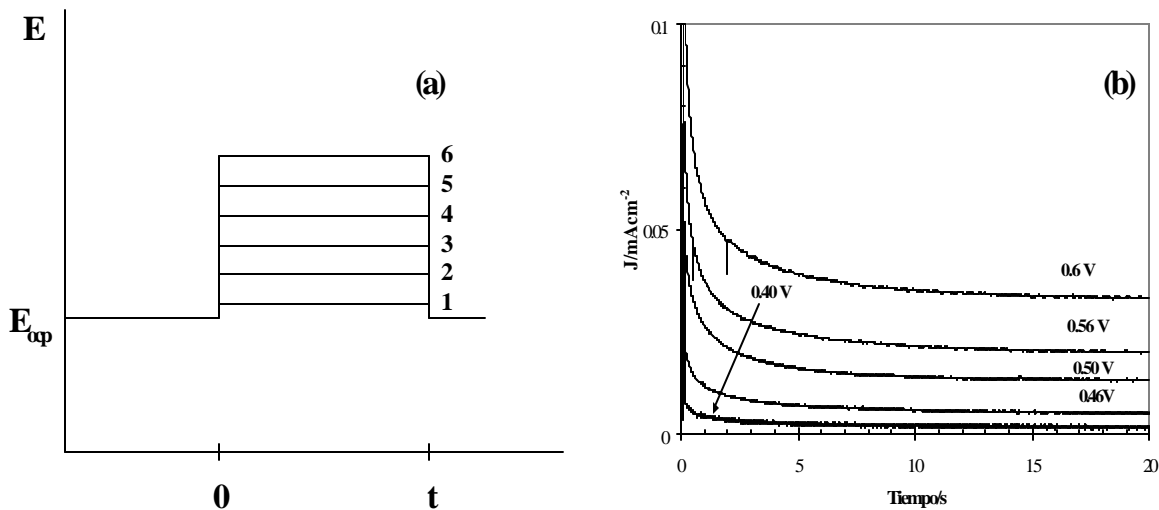


Fig. 4.15 (a) Esquema de la cronoamperometría, las líneas 1 a 6 representan el pulso de potencial impuesto. (b) Datos de Corriente vs. Tiempo, a diferentes potenciales, a  $pH=2$ , la concentración de  $NaClO_4$ ,  $0.05 M$

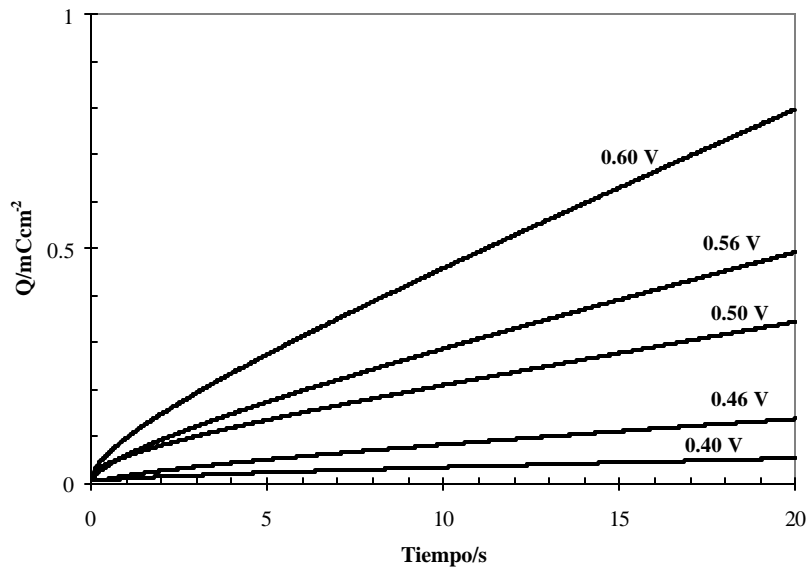


Figura 4.16 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronocoulometrías se realizaron en soluciones de  $\text{NaClO}_4$  0.05 M,  $\text{pH} = 2$

En las Figuras 4.16 y 4.17 se presentan las curvas cronocoulombimétricas construidas a partir de las curvas  $I$  vs.  $t$  (cronoamperometrías) obtenidas al imponer diferentes pulsos de potencial a la interfase CPE-concentrado de esfalerita en una solución de 0.05 M  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{pH} = 2.0$ .

Para todos los potenciales el valor de la carga ( $Q$ ) aumenta con el tiempo de electrólisis. Así mismo, se observa que para potenciales impuestos menores o iguales a 0.6 V vs. SCE (Figura 4.16), la carga asociada al proceso de oxidación de esfalerita aumenta conforme el potencial impuesto se incrementa. Sin embargo, para pulsos de potencial mayores de 0.60 V vs. SCE (Figura 4.17) ocurre un comportamiento caótico, es decir, que a un tiempo fijo, la Carga  $Q$  sube o baja, indistintamente con el potencial. Las pendientes diferentes que se observan en estos cronocoulombigramas, se deben a la naturaleza o espesor de la capa de producto que se forma en la superficie. En este caso, la marcada diferencia que se observa en el comportamiento cronocoulombimétrico a partir de 0.6 V, coincide con lo encontrado en la voltamperometría cíclica en que a partir de 0.6 V, ocurre otro proceso de disolución.

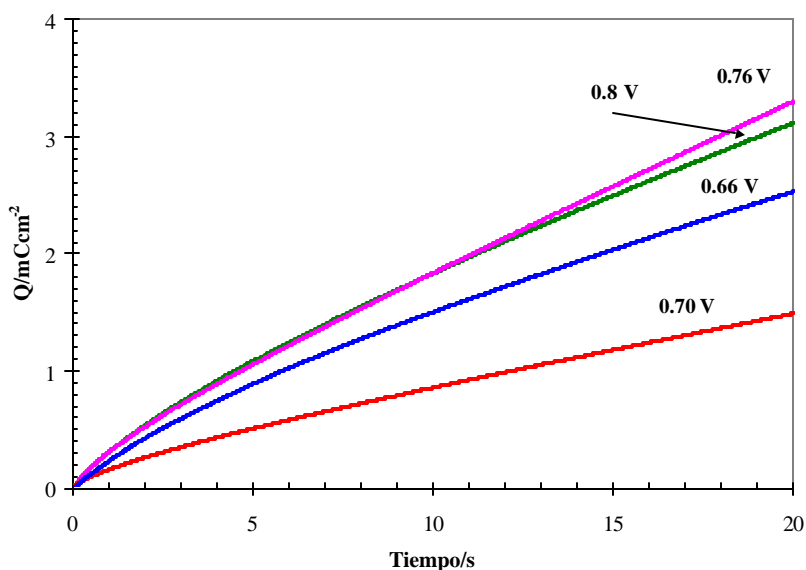


Figura 4.17 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a pulsos de potencial mayores a 0.6 V. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de  $NaClO_4$  0.05 M,  $pH=2$ .

Con los resultados obtenidos del estudio voltamperométrico, se propuso que el proceso de disolución ocurre en dos etapas, en la primera, existe la formación de azufre elemental y durante la segunda, este azufre se oxida y produce una mezcla de tiosulfatos y sulfatos. Siguiendo esta propuesta, se realiza una representación esquemática del proceso disolución de la esfalerita, que se muestra en la figura 4.18.

La formación de la película de azufre comienza a una corriente  $i_1$ . Un segundo proceso ocurre a una corriente  $i_2$ , que es la disolución de la capa de azufre por una reacción de transferencia de carga. Si la película no se disuelve, o sea, si  $i_1 > i_2$ , entonces la película de azufre se incrementará con el tiempo, y el proceso estará limitado por la difusión de los iones a través de la capa de azufre, lo cual generalmente se ajusta a modelos de cinética parabólica.

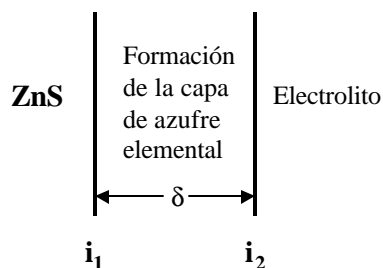


Figura 4.18 Un diagrama esquemático del proceso de disolución de esfalerita.



El espesor de la capa de azufre que se forma puede determinarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{dd}{dt} = (i_1 - i_2) \frac{M}{nFr} \quad (4.5)$$

Donde:

$d$  = espesor de la película.

$M$  = Peso molecular del compuesto que forma la película.

$r$  = densidad del compuesto

$n$  = número de electrones

$i_1$  = corriente a la cual se forma la película

$i_2$  = corriente a la cual se disuelve la película

Para el caso en que  $i_1 = i_2$ ,  $\frac{dd}{dt} = 0$ , e indica que el espesor de la película es constante, y se ajusta a una cinética lineal.

Si en potenciales bajos, la  $i_2$  es tan pequeña que puede ser despreciable, entonces el espesor de la película se relaciona con la carga total que pasa de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$d = \frac{M}{nFr} \int_0^t i(t) dt = \frac{M}{nFr} Q \quad (4.6)$$

Con el fin de determinar si las cronocoulombimetrías, siguen un comportamiento parabólico, se graficó  $Q^2$  en función del tiempo, figuras 4.19a y 4.19b.

En las figuras, 4.19a y 4.19b, se observa que a tiempos largos existe una desviación del comportamiento parabólico. Esta desviación sugiere que el proceso depende de las dos etapas, la parte parabólica y la lineal. La aplicación de modelos mixtos que consideran ambas etapas, ha sido reportada en estudios de disolución de minerales [Zhu, 1993; Preece, 1986] y en oxidación de metales a altas temperaturas [Kofstad, 1988; Hycok, 1959].

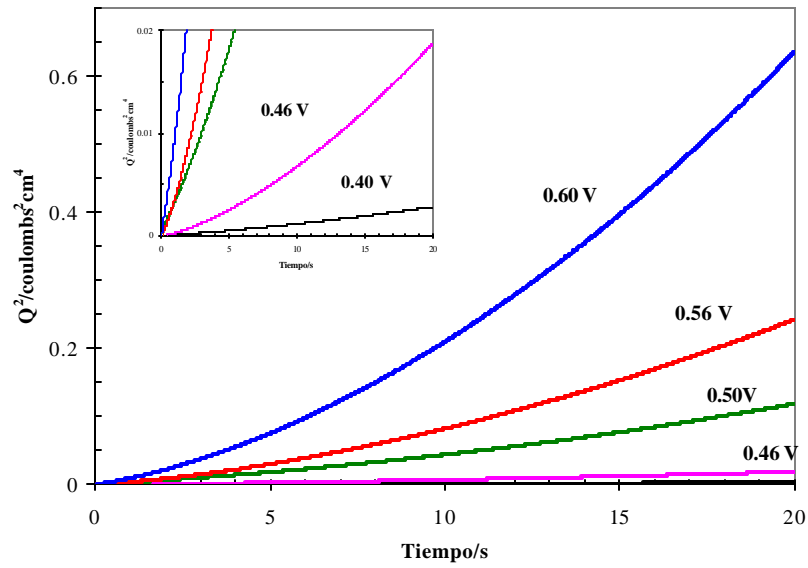


Figura 4.19a Gráfica parabólica, para  $Q^2$  vs.  $t$ , a  $E < 0.6$  V vs. SCE

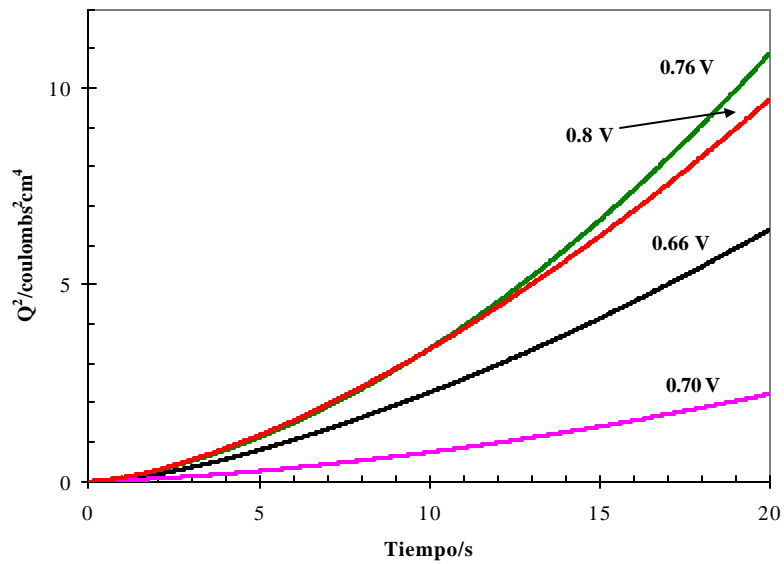


Figura 4.19b Gráfica parabólica, para  $Q^2$  vs.  $t$ , a  $0.6 < E < 0.8$  V vs. SCE

4.2.2.1.4.1 Modelo parabólico lineal.

La velocidad de formación de la película, es inversamente proporcional a su espesor, y está descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k_p}{d} \tag{4.7}$$

$k_p$ , es la constante de velocidad parabólica.

El espesor de la película,  $d$ , se calcula por la integración de la ecuación (4.5), se supone que  $i_2$  es constante con respecto al tiempo.

$$d = \frac{M}{nF\mathbf{r}} \int (i_1 - i_2) dt = \frac{M}{nF\mathbf{r}} (Q - k_1 t) \quad (4.8)$$

sustituyendo (4.8) en (4.7) se obtiene:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{K_p}{Q - k_1 t} \quad (4.9)$$

donde  $K_p = \frac{nF\mathbf{r}k_p}{M}$

De la integración de la ecuación (4.9) se obtiene que la cantidad de carga total que pasa, como en función del tiempo es:

$$Q = \frac{K_p}{K_l} \ln \frac{K_p}{K_p - K_l(Q - K_l t)} \quad (4.10)$$

Debido a que la variación en la cantidad de Q asociada a la oxidación de la esfalerita en función del t, presenta un comportamiento mixto, se realizó la aplicación de la ecuación 4.10, para evaluar las constantes de velocidad parabólica y lineal.

#### 4.2.2.1.4.2 Evaluación de las constantes $K_p$ y $K_l$

Con la ayuda de un método numérico no lineal (SIMPLEX), se calculó la carga Q con la ecuación (4.10), proporcionando valores iterativos a las constantes de velocidad parabólica ( $K_p$ ) y lineal ( $K_l$ ). Los valores de la constante de velocidad parabólica o de formación de la película compacta  $K_p$  ( $mC^2 \cdot cm^{-4} \cdot s^{-1}$ ) y de la constante de velocidad lineal (disolución de capa compacta) o de formación de la película porosa  $K_l$  ( $mC \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ) fueron determinados a partir de los valores de Q, calculados del mejor ajuste a la curva de los valores experimentales.

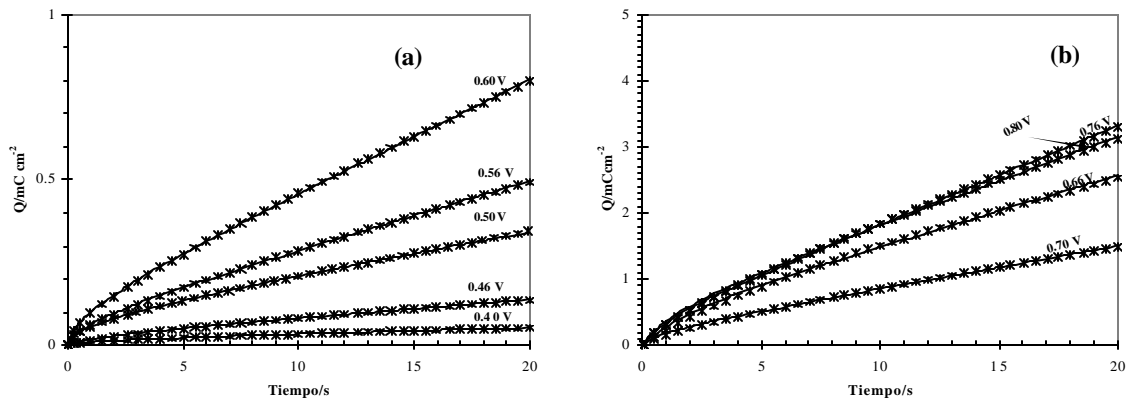


Figura 20. Comparación de las cronocoulombimetrías experimentales con la calculadas por la ecuación (4.10). Línea continua corresponde a valores estimados y (\*) a los valores experimentales. (a)  $E < 0.6$  V. (b)  $E > 0.6$  V vs. SCE.

En las figuras 4.20 a y b, se comparan las cronocoulombimetrías experimentales con las calculadas y se observa que existe una buena correlación, por lo que se propone que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación de la esfalerita es parabólico-lineal. Primero se forma una capa intermedia pasivante de azufre elemental y simultáneamente se disuelve esa capa pasiva formándose el tiosulfato y el sulfato. Los valores de las constantes de velocidad de formación de la capa compacta  $K_p$  y la capa porosa  $K_i$ , se muestran en la tabla 4.3.

La figura 4.21 muestra la variación de la constante parabólica ( $K_p$ ) de formación de la película pasiva, así como de la constante de velocidad de disolución lineal de esta película pasiva ( $K_i$ ) para varios potenciales impuestos, dentro del intervalo de 0.4 y 0.6 V (Figura 4.21a). Se observa que los resultados son congruentes con lo obtenido en el estudio de voltamperometría cíclica: al aumentar el potencial de oxidación, aumenta la cantidad de azufre elemental formado (un azufre elemental reducible electroquímicamente) así como también, su disolución. Sin embargo, comparando los valores de las constantes de velocidad, se observa que los valores de la constante parabólica (Tabla 4.3), la velocidad con la que se forma la película compacta de azufre, son siempre menores a los valores de la constante de velocidad lineal, la velocidad de disolución de la capa compacta. Esto sugiere que en este intervalo de potencial, ( $E < 0.6$  V) la formación de la película de azufre es la etapa que limita la oxidación de la esfalerita, es decir que se tiene un control por difusión.

Tabla 4.3, Variación de las constantes de velocidad  $K_p$  y  $K_l$ , en función del potencial de oxidación.

E/V vs. SCE	$K_p$ ( $\text{mC}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ )	$K_l$ ( $\text{mCcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
0.40	$0.37 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-3}$
0.46	$1.51 \times 10^{-4}$	$5.57 \times 10^{-3}$
0.50	$1.74 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-2}$
0.56	$1.62 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-2}$
0.60	$3.94 \times 10^{-3}$	$3.44 \times 10^{-2}$
0.66	$4.40 \times 10^{-2}$	$10.81 \times 10^{-2}$
0.70	$1.31 \times 10^{-2}$	$6.50 \times 10^{-2}$
0.76	$4.77 \times 10^{-2}$	$15.0 \times 10^{-2}$
0.80	$6.3 \times 10^{-2}$	$13.4 \times 10^{-2}$

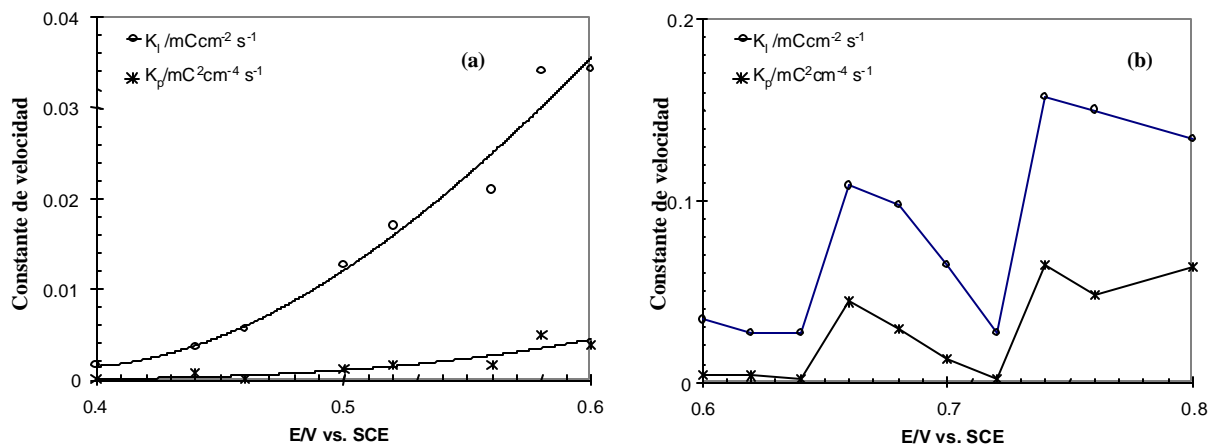


Figura 4.21. Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$  (O) y lineal,  $K_l$  (\*) en función del potencial impuesto. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (a)  $0.4 \leq E \leq 0.6$ . (b)  $0.6 \leq E \leq 0.8$ .

Los datos obtenidos para potenciales de oxidación mayores a 0.6 V, se muestran en la Figura 4.21b, donde las constantes de velocidad parabólica ( $K_p$ ) y lineal ( $K_l$ ) se grafican en función del potencial impuesto. De esta figura, es evidente que el proceso de oxidación está regido por diferentes etapas. En potenciales entre 0.6 V y 0.64 V, no se observa influencia del potencial de oxidación. Sin embargo, para potenciales entre 0.66 y 0.72 V, la velocidad disminuye con el incremento del potencial. Este mismo comportamiento se observa, también, en potenciales mayores de 0.76, después de ocurrir una transición entre 0.72 V y 0.74 V.

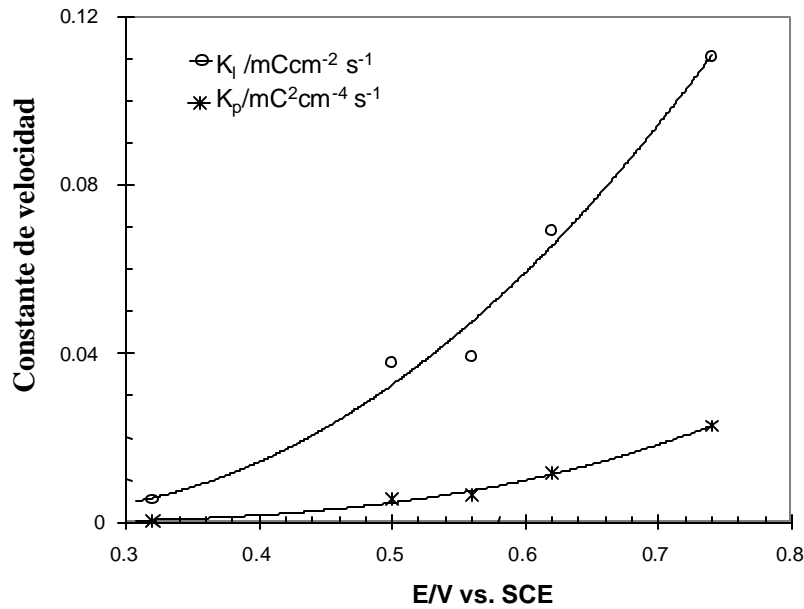


Figura 4.22 Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$ , (○) y lineal,  $K_l$  (\*) en función del potencial impuesto, cuando se agitó la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10).

En la Figura 4.22 se muestra la variación de las constantes de velocidad parabólica y lineal ( $K_p$  y  $K_l$ ), obtenidas usando un electrodo estacionario en soluciones agitadas. Se observa que al agitar la solución, los valores de las constantes de formación  $K_p$ , y de disolución  $K_l$ , aumentan, con el incremento del potencial. Se observa una mayor influencia de la agitación sobre la constante de velocidad lineal ( $K_l$ , la velocidad de disolución de la capa de azufre). Lo anterior es congruente con lo que podría esperarse, pues al agitar la solución, se retira de la interfase, la capa porosa externa. Sin embargo, al comparar los valores de  $K_p$  y  $K_l$ , los valores correspondientes a la constante de velocidad de formación de azufre ( $K_p$ ), son menores que los valores de la constante de velocidad lineal. Por lo tanto, el control por difusión, muy probablemente se debe a la difusión de los iones zinc a través de la capa de azufre formada. Es importante hacer notar que cuando  $E > 0.6$  V vs. SCE, con agitación, no se observa el comportamiento caótico para ambas constantes; probablemente se debe a que se tienen menos puntos experimentales.

#### 4.2.2.2 Estudio voltamperométrico en soluciones de cloruros

En la figura 4.23 se comparan los voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE-esfalerita, soluciones de  $\text{NaClO}_4$  1M, y en medio de  $\text{NaCl}$  1M y 3 M, el intervalo de potencial es de 1.0 y  $-1.0$  V, a una velocidad de barrido de potencial de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El barrido de potencial se inició en dirección positiva a partir del potencial de corriente nula ( $0.09 \text{ V vs. SCE}$  para el voltamperograma en medio de cloruros, y de  $0.15 \text{ V vs. SCE}$ , para el voltamperograma en medio de perclorato). En esta figura se observa que el voltamperograma de la esfalerita en medio de cloruros, presenta una densidad de corriente de oxidación menor, que en soluciones de perclorato. A partir de la carga asociada a la oxidación, calculada por la integración de la curva voltamperométrica correspondiente (ver anexo), se obtuvo que en medio de  $\text{NaClO}_4$  1 M, es de  $3.14 \text{ mC cm}^{-2}$ , mientras que para  $\text{NaCl}$  la carga es de  $1.69 \text{ mC cm}^{-2}$ . En la figura 4.23, también, se compara un voltamperograma obtenido a altas concentraciones de cloruros (3 M). En este caso, la carga asociada al proceso de oxidación es menor que para el caso de las soluciones de cloruros 1 M,  $1.4 \text{ mC cm}^{-2}$ . Esta diferencia en los valores de las cargas de oxidación, sugiere que durante la oxidación de la esfalerita, en el medio de cloruros, se modifica la interface pasivando la oxidación. Se observa, también, que el voltamperograma realizado en soluciones de cloruros 3 M, presenta un proceso de reducción distinto, no se observa la formación del pico C, característico de la reducción de especies químicas en solución, confirmando la modificación importante del proceso de oxidación en presencia de cloruros. Lo anterior lleva a realizar, primero, un estudio de caracterización de la oxidación del concentrado de esfalerita a una baja concentración de cloruros, 0.05 M. Después de esta caracterización, en donde también se proponen las reacciones de oxidación de la esfalerita, se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes concentraciones de cloruros.

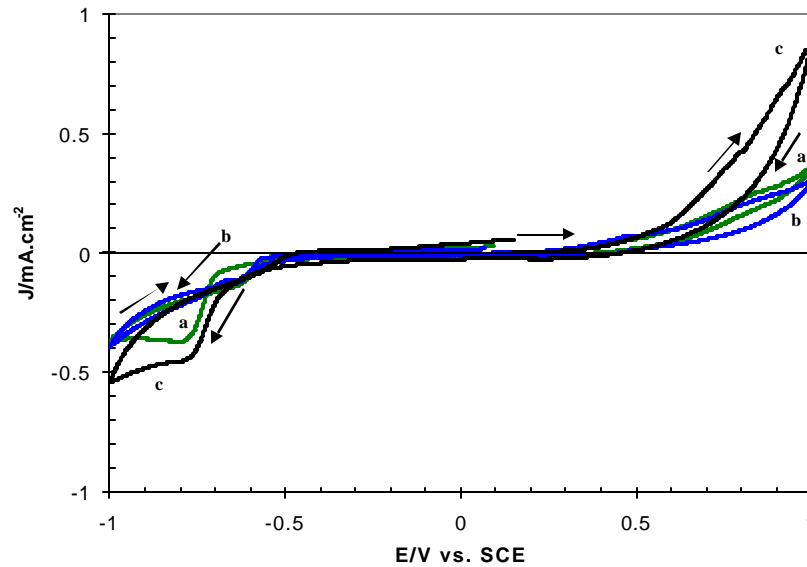


Figura 4.23. Comparación de dos voltamperogramas iniciados en dirección positiva, a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , en medios diferentes: (a)  $\text{NaCl } 1 \text{ M}$  (línea verde); (b)  $\text{NaCl } 3 \text{ M}$  (línea azul) y (c)  $\text{NaClO}_4, 1 \text{ M}$  (línea negra)

#### 4.2.2.2.1 Estudio voltamperométrico del concentrado de esfalerita en medio de $\text{NaCl } 0.05 \text{ M}$

##### 4.2.2.2.1.1 Influencia de la dirección de barrido de potencial

En la figura 4.24 se comparan dos voltamperogramas típicos de un CPE-concentrado de esfalerita, en soluciones de  $\text{NaCl } 1 \text{ M}$ ,  $\text{pH} = 2$  a diferentes direcciones iniciales de barrido de potencial, en el intervalo de  $1.0$  a  $-1.0 \text{ V vs. SCE}$ . El voltamperograma 4.24a fue iniciado en dirección positiva; mientras que el voltamperograma 4.24b fue iniciado en dirección negativa. En el voltamperograma iniciado en dirección positiva (Figura 4.24) se observa un proceso de oxidación que comienza, aproximadamente, en  $0.5 \text{ V}$ , y sigue aumentando sin presentar ningún pico. Cuando el barrido de potencial se invierte hacia la dirección negativa, se observa un pico de reducción (C) en  $-0.80 \text{ V vs. SCE}$ . Por el contrario, en el voltamperograma iniciado en dirección negativa, el pico de reducción C, no aparece, lo que indica que este proceso de reducción (pico C) corresponde a la reducción de los productos formados durante el barrido de potencial anódico, es decir, durante la oxidación de la esfalerita.



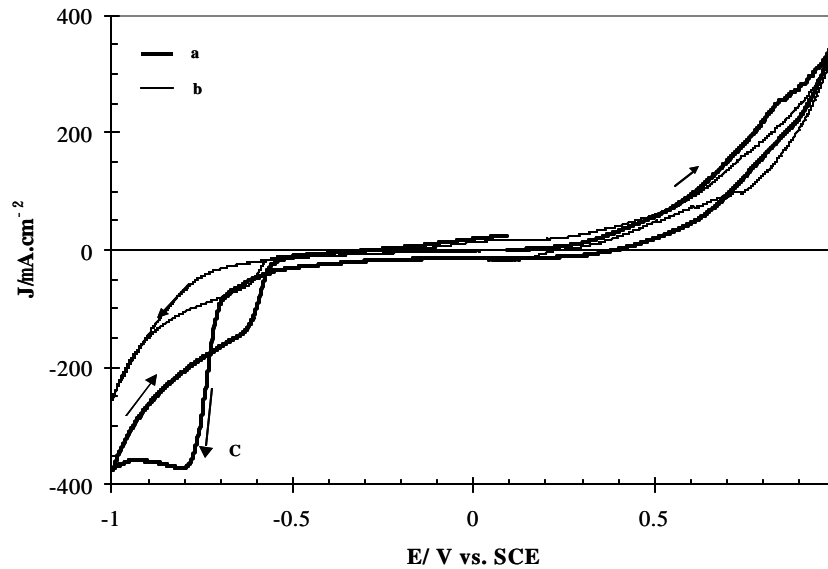


Figura 4.24 Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos en CPE con un contenido de 40% de  $\text{ZnS}$ , inmerso en soluciones acuosas de  $\text{NaCl}$  1 M,  $\text{pH} = 2$ ,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El potencial de barrido se inició en diferentes direcciones. a) Dirección positiva, b) Dirección negativa.

Haciendo el cálculo de las áreas bajo la curva que representa el proceso de oxidación se obtiene, para el voltamperograma iniciado en dirección positiva, una carga de  $1.69 \text{ mC cm}^{-2}$ , y para el voltamperograma iniciado en dirección negativa, una carga de  $1.68 \text{ mC cm}^{-2}$ . Como puede observarse, la magnitud de las cargas es muy cercana por lo tanto no existe ninguna influencia de la dirección de barrido de potencial en el proceso de oxidación de la esfalerita.

#### 4.2.2.2.2 Influencia del potencial de inversión

Con el propósito de determinar el número de etapas que comprende el proceso de oxidación, se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes potenciales de inversión ( $E_i$ ). En la Figura 4.25 se muestra una familia de voltamperogramas realizados cuando el potencial de inversión, es menor de  $0.6 \text{ V vs. SCE}$ , los productos de la oxidación se reducen entre  $-0.8$  y  $-0.6 \text{ V vs. SCE}$ . En la figura 4.26, se muestra los voltamperogramas típicos realizados a potenciales de inversión arriba de  $0.6 \text{ V vs. SCE}$  ( $E > 0.6 \text{ V vs. SCE}$ ).

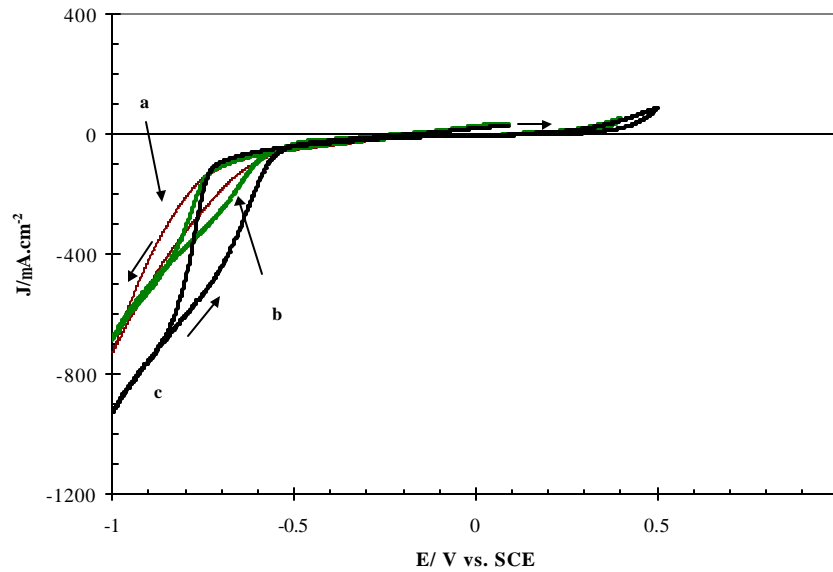


Figura 4.25 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.3 V; (b) línea Verde 0.4 V; (c) Línea negra 0.5 V.

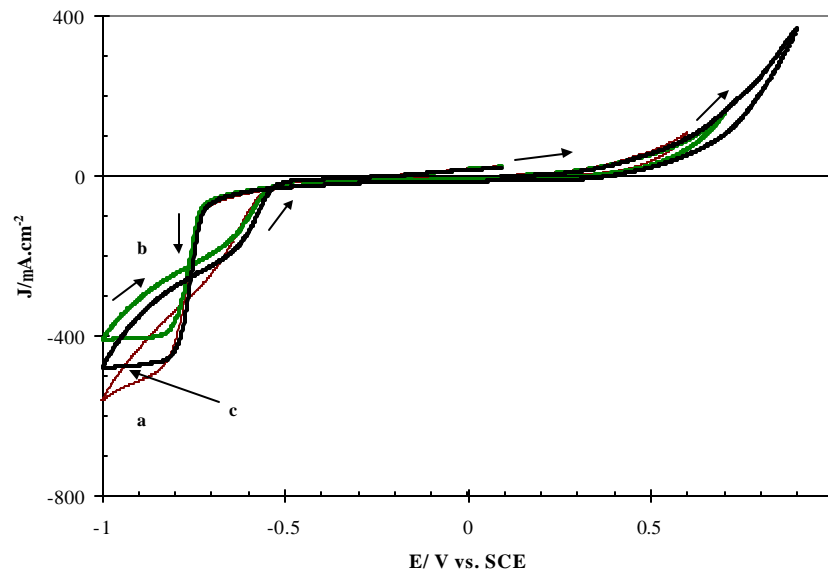


Figura 4.26 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.6 V; (b) línea Verde 0.7 V; (c) Línea negra 0.8 V.

Comparando las figuras 4.25 y 4.26, se observa un cambio en la zona catódica de los voltamperogramas, al parecer, las especies formadas durante la oxidación de la esfalerita son diferentes, dependiendo del  $E_{+1}$ . De estas figuras se observa también, que el cambio ocurre entre 0.5 y 0.6 V vs. SCE. Con el fin de determinar el potencial en el cual sucede el cambio de bs

productos de oxidación de la esfalerita, se realizaron voltamperometrías en intervalos cortos de potencial.

En la figura 4.27 se muestra un grupo de voltamperogramas, en donde el barrido de potencial se invierte solo en el intervalo de potencial entre 0.52 y 0.56 V vs. SCE, observándose que la transición ocurre en  $E_p = 0.56$  V vs. SCE. Esto indica que la esfalerita se oxida en dos etapas. A bajos potenciales se observa que el proceso de reducción de la esfalerita, presenta la forma típica correspondiente a un proceso de reducción de un sólido. Y como ya se discutió en secciones anteriores, abajo de 0.6 V, se propuso que la esfalerita se oxida formando azufre elemental.

Comparando las figuras 4.25 y 4.26 con las Figuras 4.8 y 4.9, las modificaciones en el proceso de reducción son más evidentes en la presencia de cloruros que en ausencia de estos.

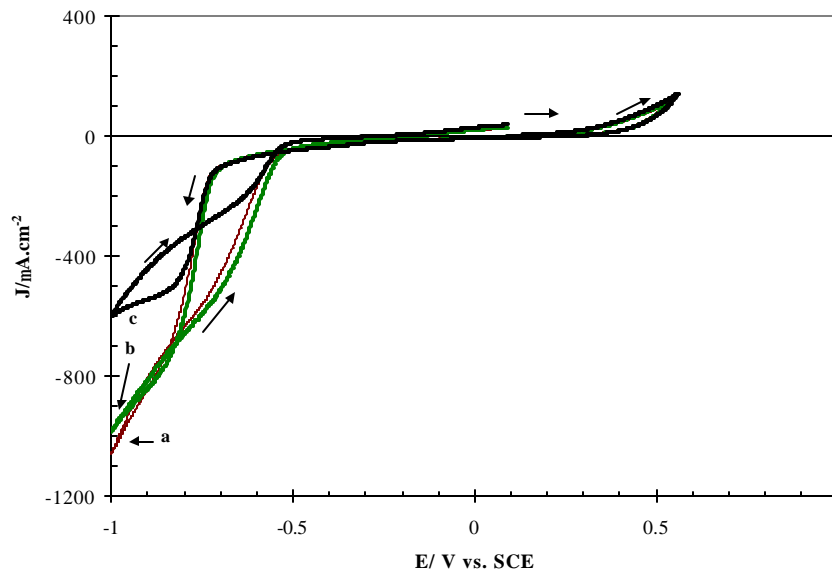


Figura 4.27 Voltamperogramas típicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w/w de concentrado de esfalerita, inmerso en NaCl 0.05 M, pH= 2,  $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ , a diferentes potenciales de inversión: (a) línea café 0.52 V; (b) línea Verde 0.54 V; (c) Línea negra 0.56 V.

De acuerdo con estudios previos de disolución electroquímica de sulfuros metálicos [Paul, 1978] puede proponerse que a potenciales menores de 0.56 V vs. SCE se forma S(0), mientras que a potenciales mayores de 0.56 V vs. SCE, este azufre se oxida. De esta manera el proceso de

reducción asociado a los productos de oxidación, se puede asociar a la reducción del azufre formado en la interfase. Al parecer, la presencia de cloruros en solución permite formar una capa de azufre porosa con posibilidad de reducirse electroquímicamente, esto podría deberse a adsorciones específicas sobre la superficie de esfalerita y azufre.

Sin embargo, existen controversias acerca de cuales son los productos de la oxidación de los sulfuros minerales metálicos cuando el potencial es mayor a 0.56 V vs. SCE. Las especies químicas del azufre con estados de oxidación mayores son varias, por ejemplo, tiosulfato, tetrionato, sulfito y sulfatos. La identificación de estas especies no es fácil debido a la química tan compleja del sistema S-H<sub>2</sub>O. Algunos autores mencionan que la oxidación del azufre que se formó previamente durante la oxidación de la esfalerita produce tiosulfato o sulfato [Paul, 1978]. Ahlberg et al. [Ahlberg, 1994] reportaron que el producto inicial de la oxidación de la esfalerita es el azufre y cuando el potencial impuesto es mayor a 0.8 V vs. SCE, la especie formada es el sulfato. Sin embargo, el sulfato no es una especie electroactiva; y bajo el intervalo de potencial estudiado, tampoco el zinc (II) es electroactivo. Por lo tanto la formación de estas especies no explica el pico C de reducción que se observó en la figura 4.24. Este pico C, no ha sido reportado en otros estudios electroquímicos de esfalerita

#### *4.2.2.2.3 Influencia de la velocidad del barrido de potencial*

Con el fin de identificar la naturaleza de este pico, se diseñó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido de potencial. En la figura 4.28 se observa que a bajas velocidades de barrido ( $v < 0.08 \text{ V s}^{-1}$ ) desaparece el proceso de reducción C, esto indica que la especie química formada durante la oxidación no es muy estable. Las velocidades de barrido de potencial a los que son trazados los voltamperogramas de la figura 4.28 son tales que la capa de difusión en la interfase no crece de manera importante para poder asignar esta desaparición con una difusión de las especies formadas en la interfase hacia el seno de la solución [Bard, 1980]. Por otra parte se ha demostrado [Cruz, 2001] que la presencia simultánea de esfalerita y pirita en un concentrado ocasiona una protección galvánica de la esfalerita, hacia la pirita, es decir, que se oxida preferencialmente la esfalerita sin que lo haga la pirita, por esta razón el pico C no podría ser asociado a reducciones de especies de Fe(II). En los estudios reportados por otros autores, el barrido de potencial se realiza a velocidades muy bajas (0.002 a  $0.010 \text{ V s}^{-1}$ ), esto explicaría porque no se mencionan la aparición del pico C. Por lo tanto, el pico

de reducción C podría estar asociado con la formación de tiosulfato, el cual se oxida a una especie no electroactiva, como por ejemplo sulfato. Esta oxidación no es instantánea por lo que es posible detectarla a velocidades de barrido de potencial mayores a  $0.08 \text{ V vs. SCE}$ .

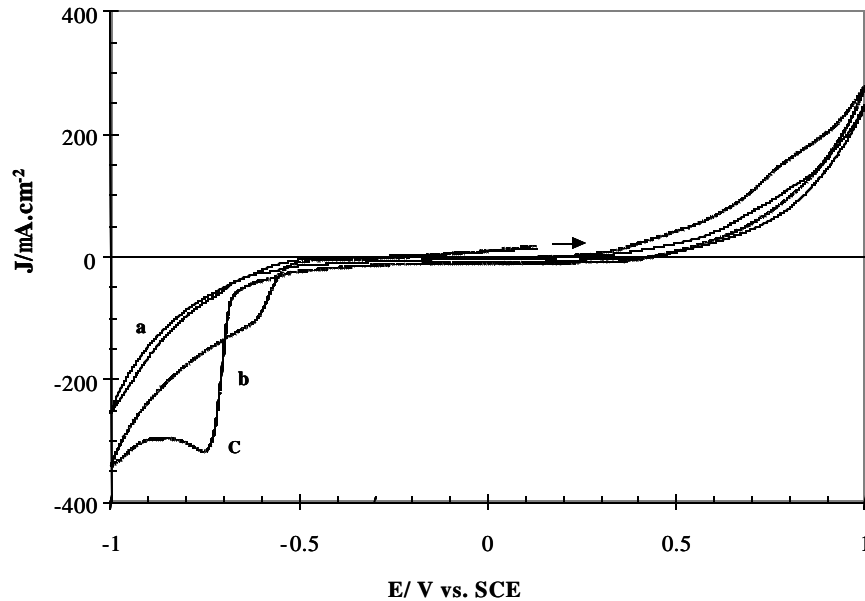


Figura 4.28 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para CPE con un contenido de 40 % w/w concentrado de esfalerita, inmerso en soluciones de NaCl 1 M, pH= 2. El barrido de potencial se inició en dirección positiva. Se variaron las velocidades de barrido de potencial: a)  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ , b)  $0.08 \text{ V s}^{-1}$

#### 4.2.2.2.3 Influencia de la concentración de cloruros

En secciones anteriores se determinó que la presencia de cloruros provoca una disminución en la velocidad de oxidación de la esfalerita, cuando el potencial de oxidación es invertido hasta 1.0 V, (ver Figura 4.23). Se determinó, también, que la oxidación de la esfalerita ocurre en dos etapas. Para determinar el efecto de la concentración de los cloruros, en cada una de estas dos etapas de oxidación, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico variando la concentración de cloruros, y el análisis de la influencia de los cloruros se realizó en ambas etapas de oxidación. La concentración de las soluciones de cloruros se varió de 0.05 a 3 M.

#### 4.2.2.2.3 Influencia de la concentración de cloruros

En secciones anteriores se determinó que la presencia de cloruros provoca una disminución en la velocidad de oxidación de la esfalerita, cuando el potencial de oxidación es invertido hasta 1.0 V, (ver Figura 4.23). Se determinó, también, que la oxidación de la esfalerita ocurre en dos etapas. Para determinar el efecto de la concentración de los cloruros, en cada una de estas dos etapas de oxidación, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico variando la concentración de cloruros, y el análisis de la influencia de los cloruros se realizó en ambas etapas de oxidación. La concentración de las soluciones de cloruros se varió de 0.05 a 3 M.

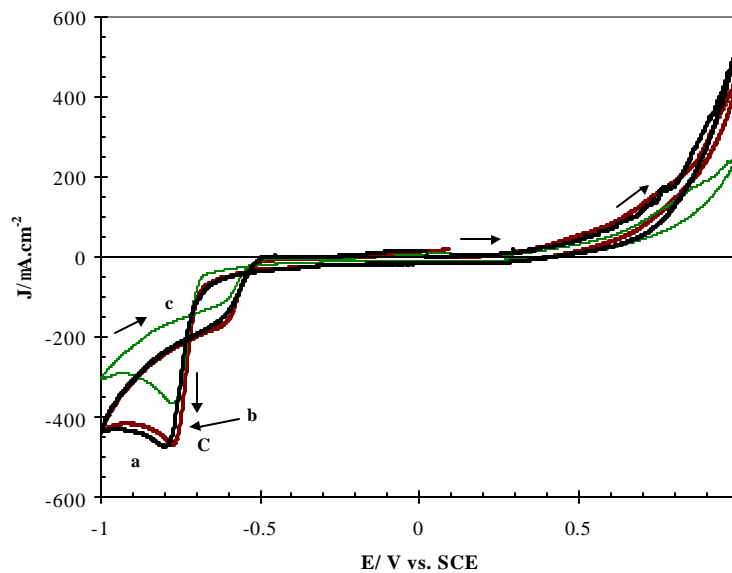


Figura 4.29 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de ZnS, inmerso en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros: Línea negra 0.05 M, línea verde 0.1 M, línea café 0.5 M.

En la figura 4.29 se presentan los voltamperogramas típicos obtenidos de un CPE preparado con 40 % w de esfalerita, en soluciones de cloruros de 0.05 a 0.5 M. Se observa que al aumentar la concentración de cloruros, el proceso de oxidación cambia. La intensidad de la densidad de corriente disminuye, así como, también, la forma del pico de reducción, asociada a los productos formados en la oxidación (las modificaciones se observan particularmente a concentraciones mayores de 1 M)

En la figura 4.30 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las concentraciones de cloruros de 1, 2 y 3 M.

Entre 0.05 y 1 M de cloruros, se reduce una especie soluble que está en solución [Pearson, Greef, 1993]. Sin embargo, a concentraciones de cloruros arriba de 2 M, (Figura 4.30) al parecer ya no se forma esta especie soluble durante el barrido anódico, por lo que la forma del pico de reducción cambia, produciéndose la reducción de una especie insoluble, al parecer el azufre.

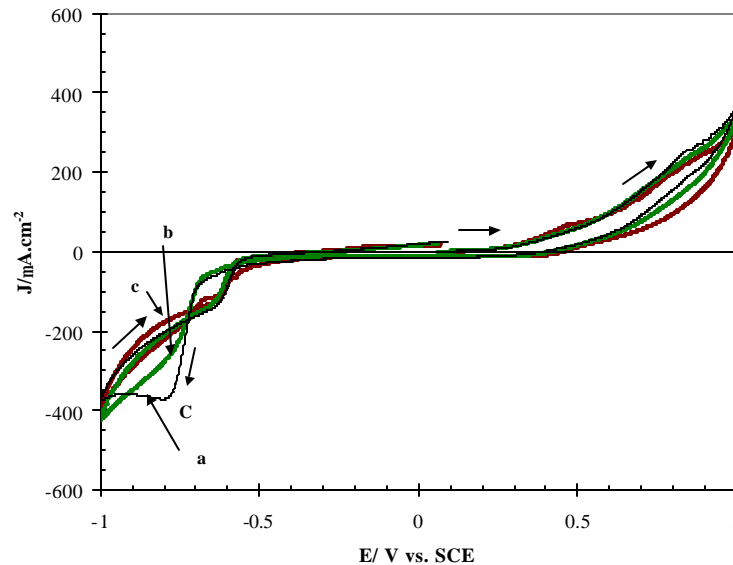


Figura 4.30 Voltamperogramas cíclicos obtenidos para un CPE que contiene 40% w de concentrado de ZnS, inmerso en soluciones con diferentes concentraciones de cloruros: Línea negra 1 M, línea verde 2 M, línea café 3 M.

Con el fin de mostrar, más claramente y de una manera gráfica, el efecto de los cloruros sobre el proceso de oxidación de la esfalerita, se realizó la separación de las dos etapas de oxidación de la esfalerita. A un potencial fijo, se realizó la medición de su correspondiente valor en densidad de corriente. Se efectuaron 5 mediciones de corriente a potenciales fijos, para cada una de las dos etapas de oxidación y para cada una de las 6 concentraciones de cloruros, estudiadas. Todas estas mediciones se realizaron sobre los voltamperogramas de la Figura 4.29 y 4.30. Con estos valores de densidades de corriente a un potencial determinado, se construyeron las gráficas I vs. Concentración de cloruros, que se muestran en las figuras 4.31a y 4.31b. También se realizaron mediciones estableciendo una densidad de corriente fija, y midiendo su correspondiente valor de potencial, para construir las gráficas E vs. [Cl], que se muestran en las figuras 4.32a y 4.32b

En la figura 4.31, se observa que a los potenciales  $\leq 0.5$  V vs. SCE, el aumento en la concentración de cloruros, favorece la velocidad de disolución, esto coincide con lo reportado en

la literatura [Majima, 1981, Dutrizac, 1992]. Sin embargo, a potenciales  $E \geq 0.6$  V vs. SCE, Figura 4.31, la velocidad de disolución tiene otro comportamiento, aumenta hasta concentraciones  $\leq 1$  M y después tiende a disminuir.

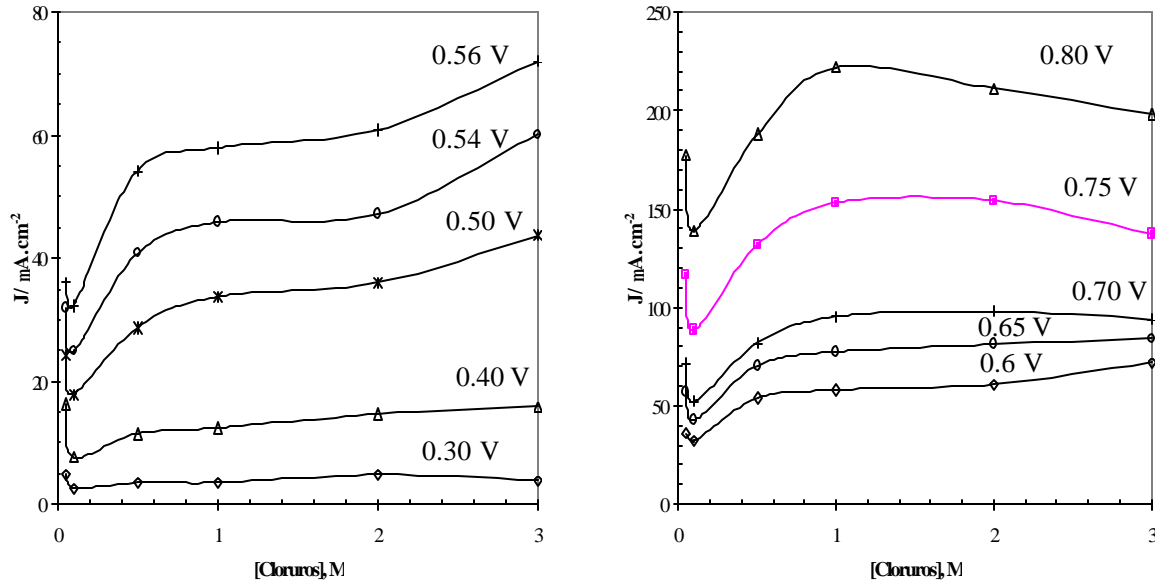


Figura 4.31 Efecto de la concentración de cloruros en la corriente de disolución de la esfalerita, a los diferentes potenciales marcados en la figura. Estos potenciales fueron seleccionados para las diferentes etapas de oxidación: a) cuando se produce azufre elemental, b) cuando se producen  $S_2O_3^{2-}$  y  $SO_4^{2-}$ .

De las figuras 4.31a y 4.31b se observa que en la primera etapa de oxidación se obtienen magnitudes de corriente menores de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , y para la segunda etapa las magnitudes son mayores de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . A partir de esta observación se seleccionaron, para la primera etapa de oxidación, valores de densidad de corriente menores de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Figura 4.32a). Los valores de densidades de corrientes, seleccionados para la segunda etapa de oxidación fueron mayores de  $80 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ , figura 4.32b. En la Figura 4.32a se observa que al aumentar la concentración de cloruros, el potencial de oxidación de la esfalerita a azufre elemental tiende a disminuir, lo que indica que el incremento en la concentración de cloruros favorece energéticamente el proceso de oxidación. Sin embargo, cuando la esfalerita se oxida a tiosulfato, Figura 4.32b, reacción (4.3); el efecto es contrario: con el aumento de la concentración de cloruros, el potencial de oxidación aumenta.



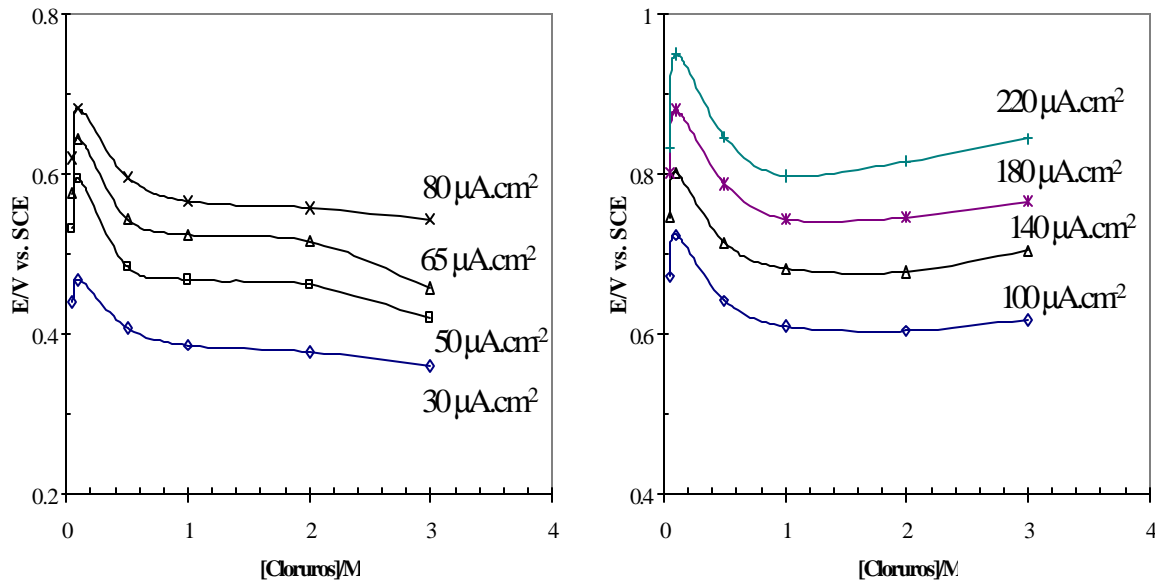


Figura 4.32 Efecto de la concentración de cloruros en la corriente de disolución de la esfalerita, a las diferentes densidades de corriente marcados en la figura. Estas densidades fueron seleccionadas para las diferentes etapas de oxidación: a) cuando se produce azufre elemental, b) cuando se producen  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Si la oxidación de la esfalerita se lleva a cabo sólo hasta la formación de azufre elemental, la velocidad y el potencial de oxidación se ven favorecidos con el aumento de la concentración de cloruros. Sin embargo, el haber separado en dos etapas el proceso de oxidación, permitió determinar que cuando el potencial que se ha impuesto es tal que pueden formarse tiosulfatos, el potencial de oxidación aumenta, y la velocidad tiende a disminuir, a concentraciones de cloruros mayores a 1 M.

#### 4.2.2.2.4.1 Diagrama de zonas de predominio de especies solubles de Zn(II) en cloruros

Con el propósito de identificar las especies químicas que predominan en las condiciones químicas en estudio, se realizó la construcción del diagrama unidimensional del sistema Zn-H<sub>2</sub>O-Cl; (figura 4.33) siguiendo el método de construcción gráfica reportado por Rojas-Hernández [Rojas-Hernández, 1991; Rojas-Hernández, 1993].

Este diagrama se estimó haciendo un corte en  $\text{pH} = 2$ , al diagrama de existencia-predominio de  $\text{pCl}$  ( $-\log([\text{Cl}])$ ) vs.  $\text{pH}$ , para las especies químicas solubles del Zinc. En la

construcción del diagrama se emplearon las constantes de estabilidad disponibles en la literatura [Rojas-Hernández, 1993]

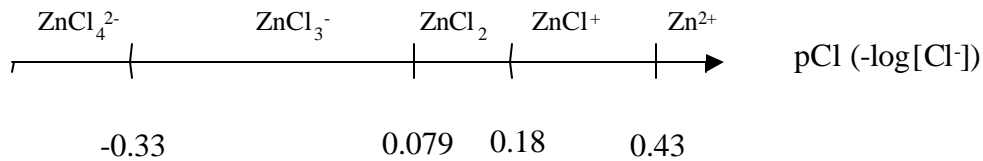


Figura 4.33 Diagrama unidimensional de especies en solución para el sistema Zn-Cl

Este diagrama señala los límites de zona de predominio de los diferentes complejos de zinc y su dependencia con la concentración de cloruros. Las concentraciones de cloruros empleadas corresponden al intervalo de pCl entre -0.48 a 1.3 (0.5 M- 3 M de cloruros). Por lo tanto la disolución de la esfalerita en estas soluciones de cloruros, produjo diferentes complejos de zinc. Los cambios de especie química dominante, justifican la disminución del potencial de oxidación con el incremento de la concentración de cloruros, en la zona de potencial donde la oxidación de la esfalerita produce azufre. Sin embargo, esto es contrario a la dependencia del potencial de oxidación con la concentración de cloruros, observada cuando el producto de la oxidación es tiosulfato o sulfato.

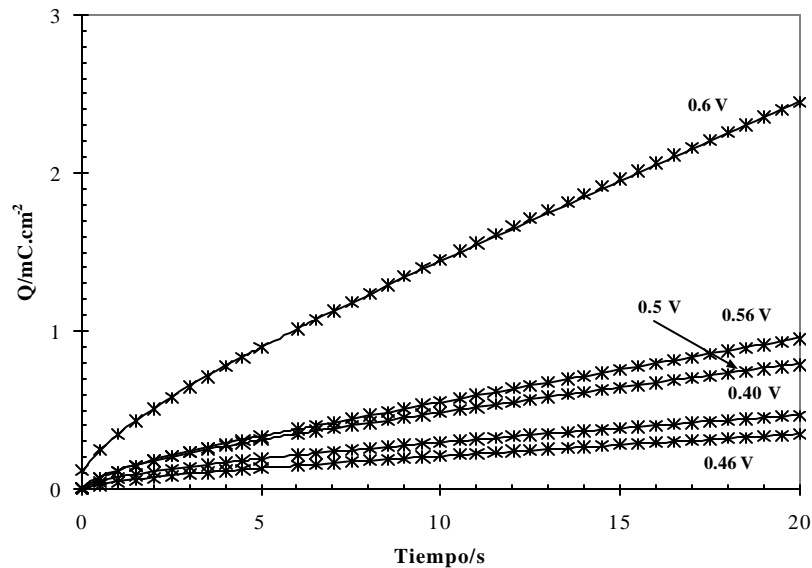
Lo anterior no explica, tampoco, el cambio que se observa en la densidad de corriente con el incremento de la concentración de cloruros. La variación de la velocidad de barrido en los experimentos de voltamperometría cíclica permitió desacoplar diferentes procesos que ocurren a diferentes velocidades.

Con el fin de establecer con mayor precisión estas etapas de oxidación de la esfalerita, se realizó un estudio manteniendo un control de las condiciones energéticas fijas de la interfase electrodo-electrolito.

#### 4.2.2.2.5 Estudio Cronocoulombimétrico

Como ya se explicó en la sección 4.2.2.1.4, una de las ventajas de la cronocoulombimetría, sobre la cronoamperometría, es que la señal crece con el tiempo, y por lo tanto, se tiene menos

ruido para evaluar procesos a tiempos altos que con respecto a la cronoamperometría. Con el fin de identificar las etapas involucradas en la oxidación de la esfalerita en la presencia de cloruros, y determinar su efecto, manteniendo condiciones energéticas fijas sobre la interfase electrodo-electrolito, se realizó un estudio cronocoulombimétrico, a diferentes concentraciones de cloruros: 0.05 M, 1 M y 3 M.



*Figura 4.34 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 0.05 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralínea (4.10) (\*) valores experimentales*

En las figuras 4.34 y 4.35 se presentan las curvas cronocoulombimétricas construídas de las curvas I vs. t (cronoamperometrías) obtenidas al imponer diferentes pulsos de potencial a la interfase CPE-concentrado de esfalerita en una solución de 0.05 M NaCl, pH= 2.0.

Se observa que para potenciales impuestos menores o iguales a 0.60 V y mayores de 0.46V (Figura 4.34), la carga asociada al proceso de oxidación de esfalerita aumenta conforme el potencial impuesto se incrementa. Este comportamiento continúa en potenciales mayores de 0.66 V vs. SCE (Figura 4.35). Sin embargo, se observa una disminución en el valor de la carga, en 0.8 V vs SCE; esto sugiere la existencia de una capa pasiva.

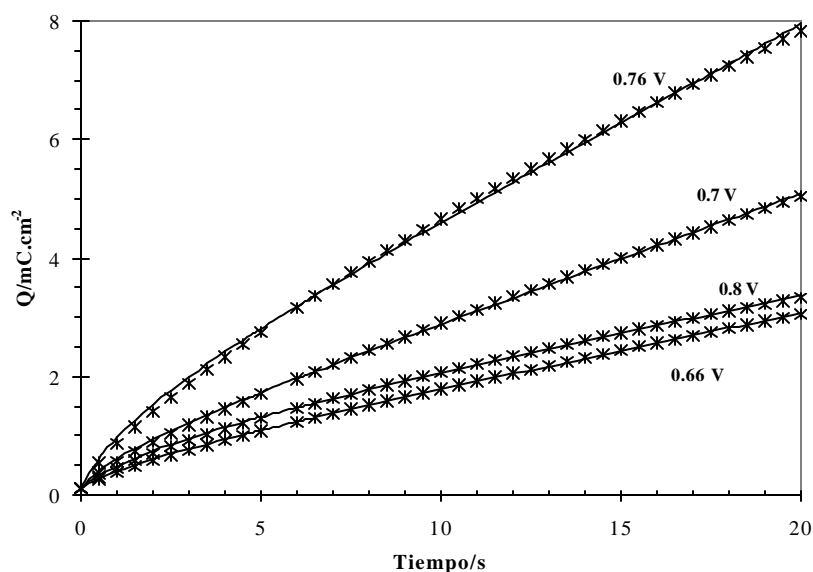


Figura 4.35 Variación de la Carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 0.05 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales.

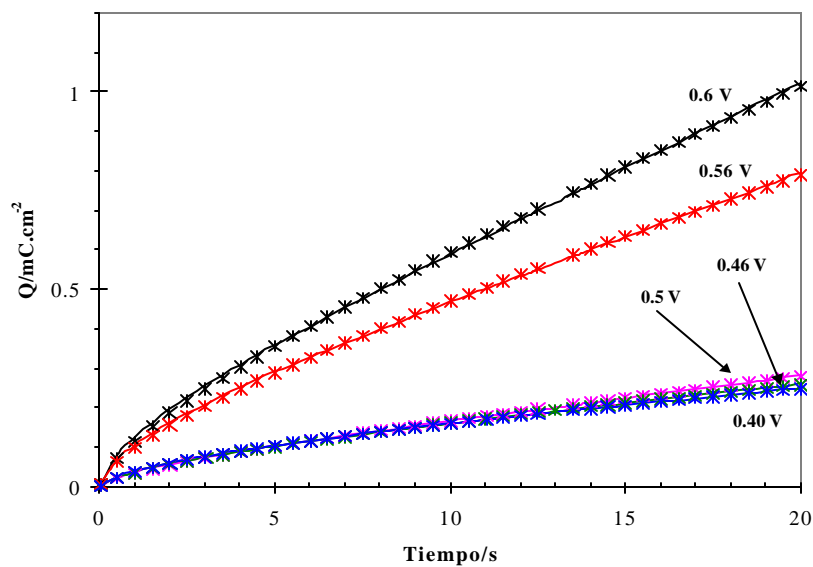


Figura 4.36 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 1.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales.

Cuando la concentración de la solución de cloruros aumenta a 1 M, (ver Figura 4.36 y 4.37) las curvas cronocoulombimétricas presentan una modificación en el comportamiento: en potenciales bajos, se observa una pasivación, que se rompe a 0.56 V vs. SCE. A potenciales altos, esta pasivación ocurre nuevamente, y se rompe a 0.8 V vs. SCE. (Figura 4.37),

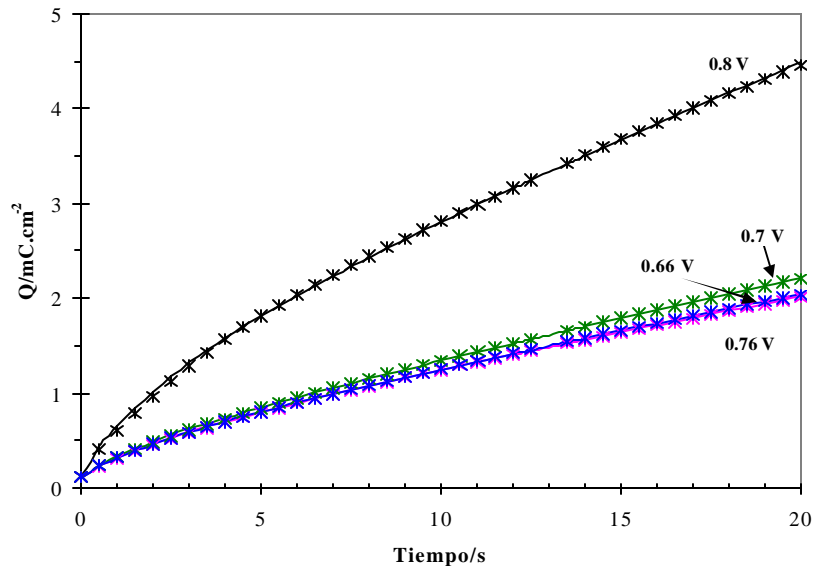


Figura 4.37 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 1.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales.

Al incrementar la concentración de cloruros (figuras 4.38 y 4.39) el comportamiento de las curvas cronocoulombimétricas se modifica. Se observa un comportamiento caótico, es decir, a un tiempo fijo, la carga (Q) aumenta o disminuye indistintamente del potencial aplicado.

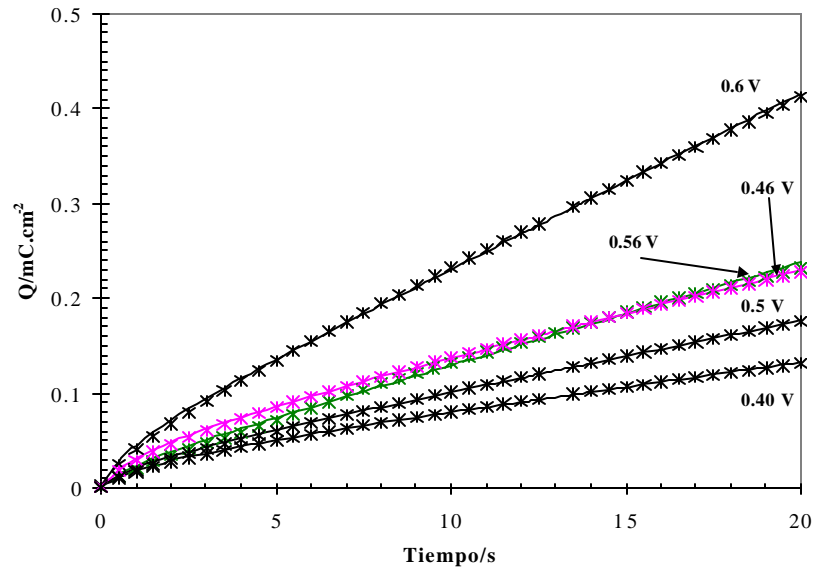


Figura 4.38 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 3.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales.

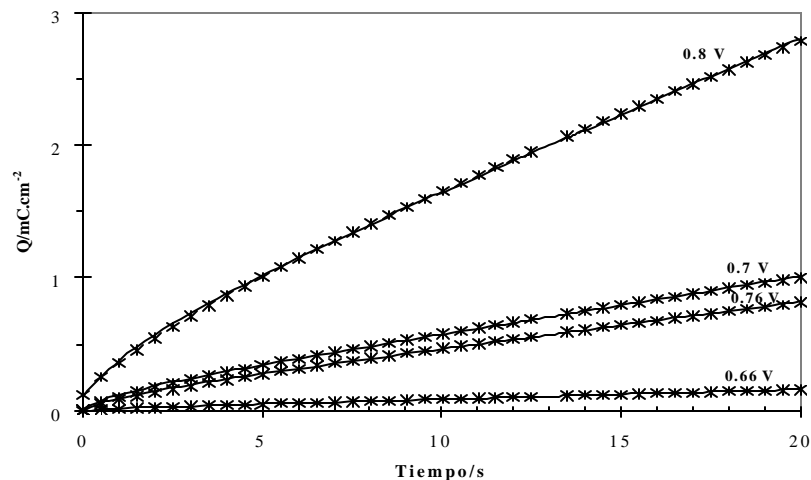


Figura 4.39 Variación de la carga de oxidación de la esfalerita a los diferentes pulsos de potencial señalados en la figura. Las cronoamperometrías se realizaron en soluciones de NaCl 3.0 M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales.

En las figuras 4.40 y 4.41, se muestra, a un potencial fijo, una comparación de las cronooulombimetrías, obtenidas a diferentes concentraciones de cloruros. En la figura 4.40a, cuando el potencial es de 0.4V, se observa que al incrementar la concentración de cloruros, disminuye la carga asociada al proceso de oxidación. Cuando el potencial es de 0.5 V (Figura 4.40b) la disminución de la carga es más evidente con el aumento de la concentración.

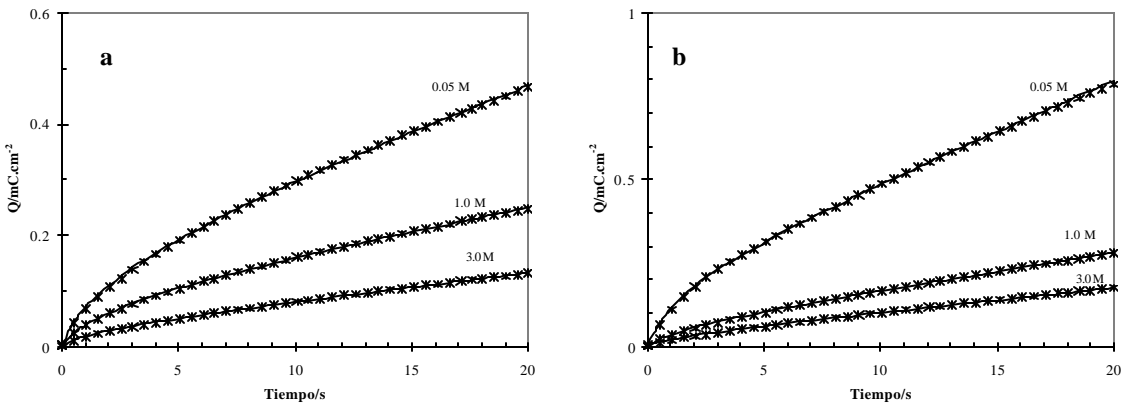


Figura 4.40 Influencia de la concentración de cloruros sobre carga de oxidación de la esfalerita en función del tiempo. Las cronoamperometrías se realizaron en las concentraciones NaCl señaladas en la figura. M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. (a) El pulso de potencial es de 0.4 V, (b) el pulso de potencial es de 0.5 V.

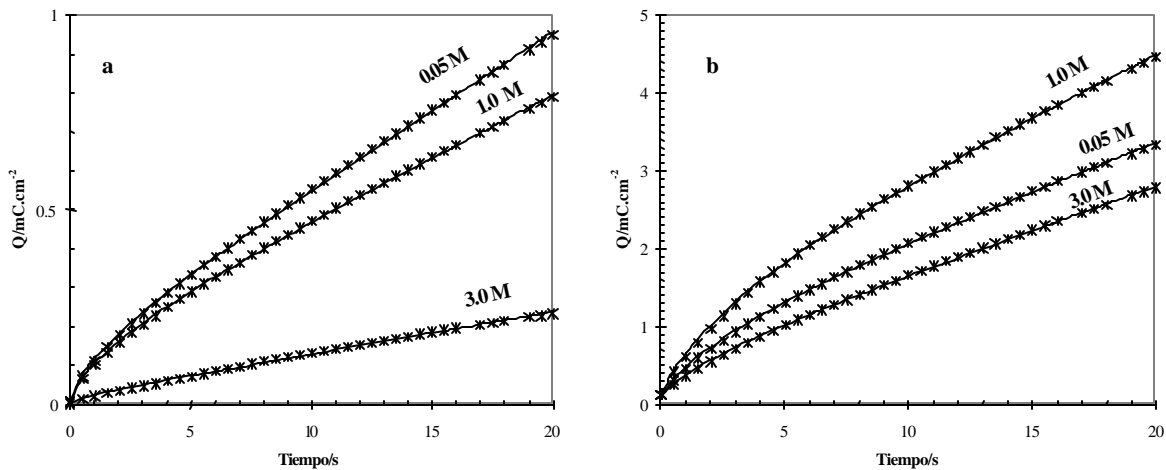


Figura 4.41 Influencia de la concentración de cloruros sobre carga de oxidación de la esfalerita en función del tiempo. Las cronoamperometrías se realizaron en las concentraciones NaCl señaladas en la figura. M, pH= 2. Línea continua: valores calculados con la ecuación paralineal (4.10) (\*) valores experimentales. (a) El pulso de potencial es de 0.56 V, (b) el pulso de potencial es de 0.8 V.

En la figura 4.41a, se muestran las figuras obtenidas al potencial es de 0.56 V, se observa también que el valor de la carga disminuye con el aumento de la concentración de cloruros. Cuando el potencial es de 0.8 V, Figura 4.41b, se observa que el comportamiento de las curvas cronocoulombimétricas se modifica. Existe un incremento considerable de los valores de Q, y la oxidación mayor ocurre en la concentración 1 M de NaCl. Lo anterior coincide con los resultados obtenidos durante la voltamperometría cíclica: cuando el potencial impuesto al electrodo es tal que se tiene la formación de tiosulfato y sulfatos, el aumento de la concentración de cloruros,

favorece la disolución, hasta una concentración máxima (1 M), después de la cual, la disolución disminuye.

#### 4.2.2.2.5.1 Modelo parabólico lineal

Los datos experimentales de cronocoulombimetría se ajustaron al modelo cinético propuesto en la sección 4.2.2.1.4.1.

$$Q = \frac{K_p}{K_l} \ln \frac{K_p}{K_p - K_l(Q - K_l t)} \quad (4.10)$$

Las constantes de velocidad parabólica ( $K_p$ ) y lineal ( $K_l$ ) fueron determinadas por la ecuación (4.10), como se describió en dicha sección.

En las figuras 4.34 a 4.39 se muestran comparaciones de los valores de la carga ( $Q$ ) asociada al proceso de oxidación, obtenida experimentalmente (\*) con los valores de  $Q$  calculados con la ecuación (4.10), línea continua.

En la figura 4.42, se presenta la variación de la constante de velocidad de formación de la película compacta (constante parabólica,  $K_p$ ), en función del potencial aplicado, y a diferentes concentraciones de NaCl. En esta figura se observa que el potencial de oxidación influye de manera diferente en cada concentración de cloruros. En la curva que corresponde a la concentración de 0.05 M de NaCl, se observa que la velocidad de formación de la película compacta aumenta, hasta llegar a un máximo en 0.78 V.

Conforme aumenta la concentración de cloruros, la velocidad de formación de la película compacta disminuye. Cuando la concentración es de 1 M de NaCl, la velocidad de formación es independiente del potencial hasta 0.6 V. Entre 0.64 V y 0.66 V se observa un punto de transición, después del cual, se presenta nuevamente una etapa de pasivación, que se rompe hasta 0.76 V.

Al aumentar la concentración de cloruros a 3 M, existe una región de pasivación en un intervalo mayor de potencial (0.4 y 0.76 V), que se rompe arriba de 0.76 V.



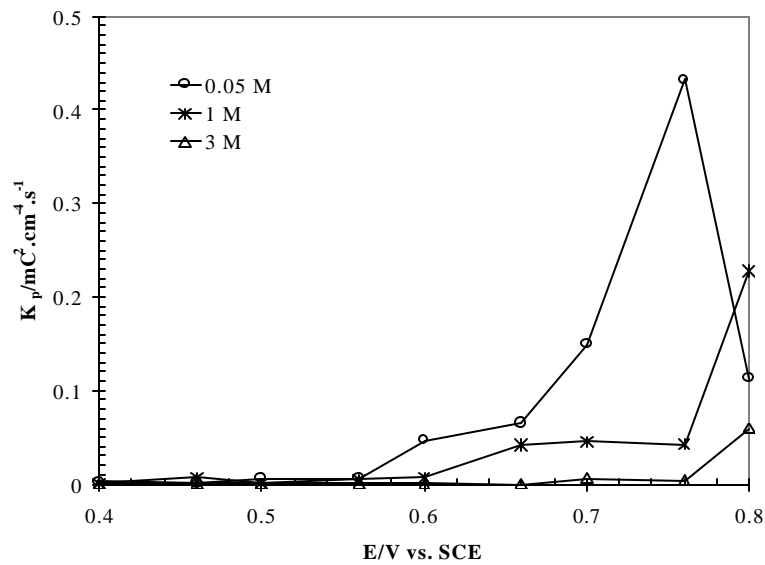


Figura 4.42 Variación de la constante de velocidad parabólica,  $K_p$ , en función del potencial impuesto, en soluciones de cloruros de diferentes concentraciones,  $pH=2$ , sin agitar la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (O) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, (?) 3 M NaCl.

Una comparación de las constantes de velocidad lineal ( $K_l$ ) o de disolución de la capa compacta (formación de la capa porosa), en función del potencial, y a diferentes concentraciones, se presentan en la figura 4.43. En potenciales bajos ( $E < 0.44$  V), se observa que no existe variación de la constante de velocidad en función del potencial, en ninguna de las tres concentraciones de cloruros. Sin embargo, se observa que existe un incremento de la velocidad de disolución, a partir de un potencial determinado, este potencial varía en función de la concentración de cloruros, el aumento de la concentración de cloruros hace que este potencial de variación sea más anódico. Cuando la concentración de NaCl es de 0.05 M, la constante de velocidad de disolución aumenta en 0.48 V, haciéndose más importante este aumento, a partir de 0.6 V. Cuando la concentración de NaCl es de 1 M, la constante de velocidad de disolución aumenta a partir de 0.5 V. Sin embargo, cuando la concentración de cloruros es de 3 M, el potencial donde se observa un incremento de la constante cinética lineal, se desplaza hasta 0.68 V.

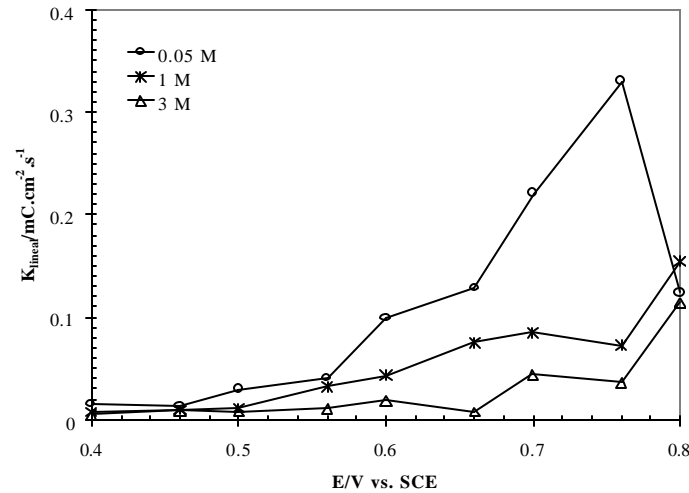


Figura 4.43 Variación de la constante de velocidad lineal,  $K_l$  en función del potencial impuesto, en soluciones de cloruros de diferentes concentraciones,  $pH=2$ , sin agitar la solución. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (O) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, (?) 3 M NaCl.

Comparando los valores de las constantes de velocidad parabólica y lineal, se observa que la velocidad de formación de la capa compacta es menor que la velocidad a la que se disuelve. Por lo tanto, la velocidad de oxidación está limitada por la formación de la capa compacta, es decir, por la formación de la capa de azufre.

Es importante mencionar que la diferencia en magnitud entre  $K_p$  y  $K_l$  en presencia de cloruros no es muy grande en comparación a lo obtenido en ausencia de cloruros, (Figura 4.21). Esto significa que en presencia de cloruros la naturaleza de la capa de azufre se modifica considerablemente. Al parecer la siguiente etapa de oxidación requiere de más energía ya que esta capa es compacta.

Para el caso de soluciones agitadas, la variación de las constantes de velocidad en función del potencial impuesto, se presenta en la figura 4.44. Estas constantes fueron calculadas para cada una de las diferentes concentraciones de cloruros. La constante de velocidad de formación de la capa compacta, así como de la capa porosa presenta una dependencia contraria en función de la concentración de cloruros con respecto a la observada y soluciones sin agitar (4.42 y 4.43), en estos casos ambas constantes son más importantes conforme la concentración de cloruros aumenta. Esto significa que los iones cloruros participan en el mecanismo de formación de ambas capas. De esto se desprende que la formación de los cloro complejos de zinc juegan un papel

importante en la formación de la capa compacta porosa, favoreciendo el crecimiento de estas. Se observa un comportamiento similar en concentraciones de 1 M de NaCl. Sin embargo, cuando la concentración es de 3 M, abajo de 0.62 V, no se observa gran influencia del potencial. Para la constante de velocidad de disolución ( $K_I$ ), se observa que después de 0.8 V, disminuye con la concentración de cloruros.

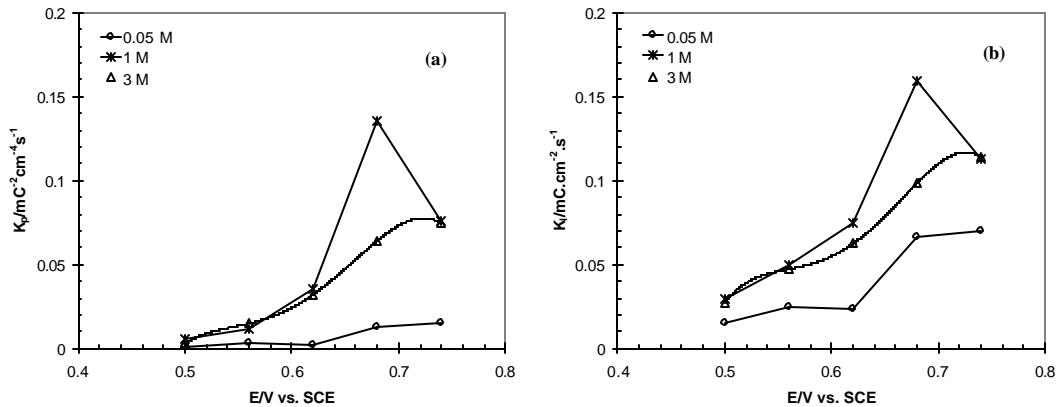


Figura 4.44 Variación de las constantes de velocidad, en función del potencial impuesto, a de diferentes concentraciones de cloruros, en soluciones agitadas. Estas constantes fueron determinadas ajustando los valores experimentales a la ecuación paralineal (4.10). (○) 0.05 M NaCl, (\*) 1 M NaCl, (△) 3 M NaCl. (a) Constante de velocidad de formación de la película compacta (constante parabólica,  $K_p$ ), (b) Constante de velocidad de disolución de la película compacta, (constante lineal  $K_I$ ).

En la figura 4.45, se muestra la variación de la constante de velocidad de la formación de la capa compacta, en función de la concentración de cloruros, a diferentes potenciales de oxidación.

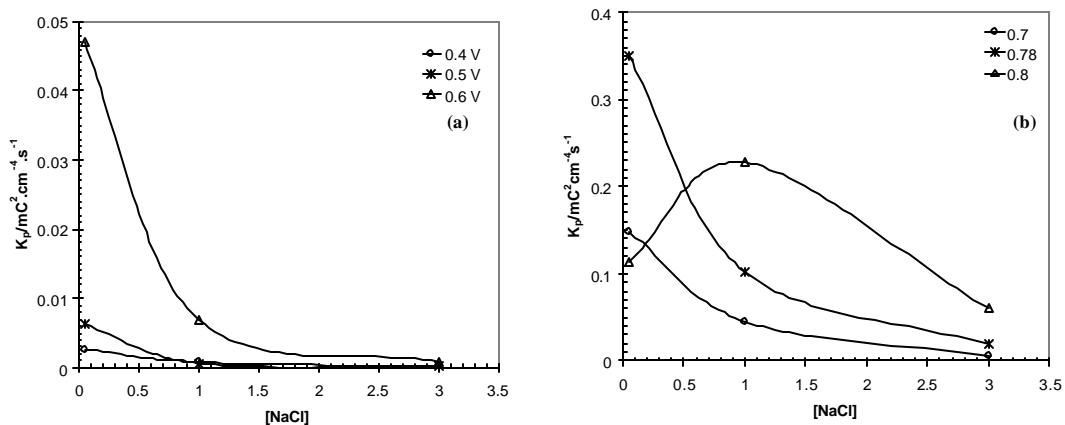


Figura 4.45 Variación de la constante de velocidad de formación de la película compacta,  $K_p$ , en función de la concentración de cloruros, en soluciones sin agitar, a los diferentes potenciales que se señalan en la figura. (a) potenciales de oxidación menores a 0.6 V, (b) potenciales de oxidación mayores a 0.6 V

En esta figura se observa que la constante de formación de la capa de azufre, disminuye con el aumento de la concentración. Sin embargo, cuando la solución se agita, figura. 4.46, se observa un efecto contrario, la constante de velocidad de formación de azufre, aumenta hasta la concentración de 1 M cloruros. Cuando la concentración es mayor de 1 M, la constante  $K_p$  tiende a disminuir.

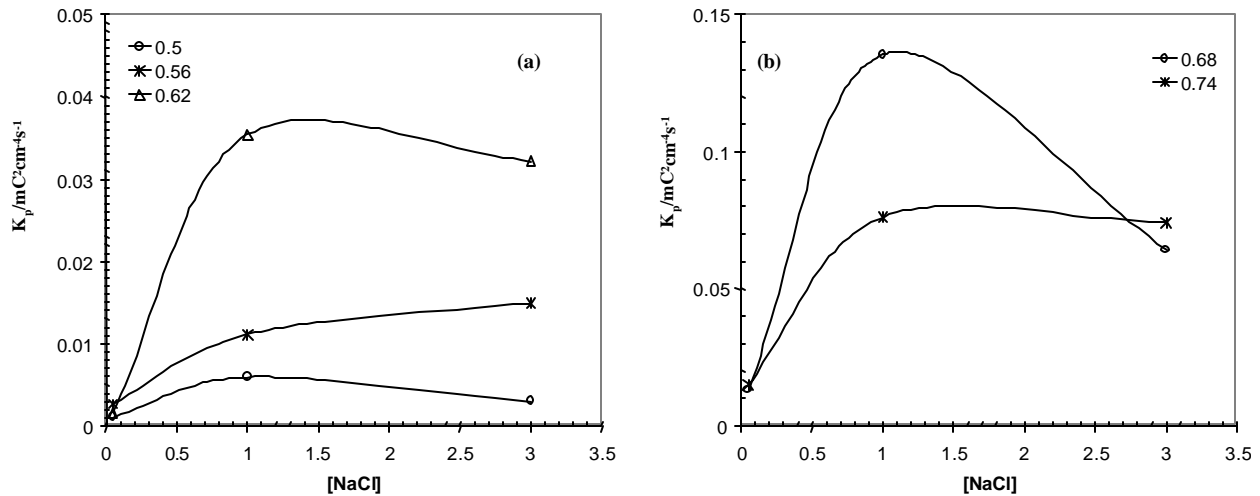


Figura 4.46 Variación de la constante de velocidad de formación de la película compacta,  $K_p$ , en función de la concentración de cloruros, en soluciones agitadas, a los diferentes potenciales que se señalan en la figura. (a) potencial de oxidación es menor de 0.62 V, (b) potenciales de oxidación mayores a 0.62 V

De lo anterior se concluye que el proceso de oxidación de la esfalerita sigue una cinética paralineal, y está limitado por un proceso de difusión. La presencia de los iones cloruros, en soluciones sin agitar, favorece la formación de la capa, hasta una determinada concentración (1 M). La presencia de los iones cloruros inhiben la formación de la capa compacta, al aumentar la concentración de cloruros, la constante de velocidad de formación disminuye. Estos resultados concuerdan con lo observado en el estudio de voltamperometría cíclica.

### 4.3 Conclusiones

El estudio electroquímico se realizó comparando el comportamiento electroquímico de varias muestras de esfalerita: esfalerita natural, un concentrado de esfalerita proveniente de un proceso de flotación, y sulfuro de zinc sintético; utilizando electrodos de pasta de carbono. En esta caso, fue necesario utilizar una relación mayor de esfalerita/grafito (40% w/w de esfalerita), que la utilizada en la preparación de los electrodos de galena. La esfalerita natural y sulfuro de

zinc sintético, no presentaron respuesta electroquímica, sólo la esfalerita proveniente de un proceso de flotación presentó respuesta electroquímica. Por medio de análisis espectroscópico y de microscopía electrónica de barrido, se determinó, que el concentrado de esfalerita, a diferencia de las otras dos muestras, presentaba impurezas de hierro en la red cristalina. Esto demostró que la respuesta electroquímica está en función de la cantidad de hierro presente en la estructura de la esfalerita. Se seleccionó el concentrado de esfalerita, para desarrollar un estudio sistemático del comportamiento electroquímico, debido a que también es el material que se utiliza industrialmente, en los procesos de extracción de zinc.

Se estableció, en el medio de cloruros, que la oxidación ocurre en dos etapas, dependiendo del potencial impuesto. A bajos potenciales ( $E = 0.56 \text{ V vs. SCE}$ ) los productos de oxidación de la esfalerita son  $\text{Zn(II)}$  y azufre elemental; a altos potenciales  $E \geq 0.58 \text{ V vs. SCE}$  impuestos, se forma tiosulfato, que es inestable en las condiciones interfaciales del sistema, oxidándose rápidamente a sulfato.

Existe una influencia de la concentración de cloruros, que es dependiente de la región de oxidación. Cuando se forma azufre elemental, el incremento de la concentración de cloruros, aumenta la velocidad de oxidación, mientras que, cuando se forma tiosulfato, la disminuye.

Con el estudio de cronocoulombimetría se encontró que la carga ( $Q$ ) de oxidación aumenta con el tiempo de electrólisis. Asimismo, se encontró que a potenciales menores de  $0.66 \text{ V}$ , la carga asociada al proceso de oxidación de esfalerita aumenta con el incremento de potencial, mientras que a potenciales mayores, de  $0.56 \text{ V vs. SCE}$ , el comportamiento fue caótico, la carga de oxidación ( $Q$ ) subía o bajaba indistintamente del potencial.

Los resultados de la carga en función del tiempo, se ajustaron a una ecuación de velocidad paralineal, con la que se comprobó la formación de la capa de azufre elemental, en potenciales inferiores a  $0.66 \text{ V vs. SCE}$ , (región de cinética parabólica, con una constante de velocidad  $K_p$ ), asociada con la disolución simultánea de la cara externa de esta capa, ocurriendo la oxidación del azufre a tiosulfato y sulfato (cinética de la región lineal con una constante de velocidad  $K_l$ ).

Ambas regiones, la parabólica y la lineal, se ven afectadas por el potencial aplicado y por la concentración de cloruros. La presencia de los iones cloruros inhibe la formación de la capa

compacta de azufre, al aumentar la concentración de cloruros, disminuye la constante de velocidad de formación de la capa compacta.

## **CAPITULO 5: COMPARACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA DISOLUCION OXIDATIVA DE LA GALENA Y LA ESFALERITA**

En los capítulos 3 y 4 se estudiaron los comportamientos de la galena y la esfalerita tanto en medio de cloruros como de percloratos. En ambos casos se encontró que los sulfuros se oxidan primero a azufre elemental y después, dependiendo del potencial de oxidación impuesto, este azufre pasa a estados de oxidación más altos. Es importante recordar que para obtener corrientes medibles en el estudio de disolución de esfalerita, fue necesario preparar electrodos con un porcentaje mayor (40% de esfalerita y 60 % de grafito) con respecto a la galena (20 %w de galena y 80 % w de grafito). De esta manera la comparación que se hará en este capítulo será particularmente dirigida a las condiciones energéticas de los proceso de disolución.

### 5.1 Medio de Perclórico

En la Figura 5.1 se comparan los voltamperogramas obtenidos para esfalerita y para la galena en medio de perclórico. En esta figura se observa, que el proceso de oxidación de los minerales comienza en potenciales muy cercanos. No obstante, que la cantidad de galena en el CPE es menor que la de esfalerita, la galena presenta una reactividad mayor que la esfalerita, pues alcanza densidades de corrientes mayores al invertir el barrido de potencial en 1 V vs. SCE, a pesar de que la cantidad de galena en el CPE es menor que la esfalerita. Al continuar el barrido de potencial hacia la región catódica, se observa muy claramente, la diferencia en los procesos de reducción.

En los capítulos 3 y 4, se estableció que la reducción que se observa en ambos sistemas corresponde a la reducción de los productos obtenidos durante la oxidación. El pico B' y E' corresponde a la reducción y oxidación del plomo, respectivamente. Estos procesos, evidentemente, no se observan en la región catódica de la esfalerita. Sin embargo, se observa que ocurre un proceso de reducción, para los productos de oxidación proveniente de ambos minerales, en potenciales muy cercanos. Este hecho corrobora lo establecido en los capítulos arriba mencionados, en los que se propuso que la reducción de la especie de azufre formada durante la oxidación, en ambos casos es la misma. En el caso de la esfalerita, se observa más claramente pues no se tiene la interferencia de la reducción del plomo ( $Pb^{2+}$ )

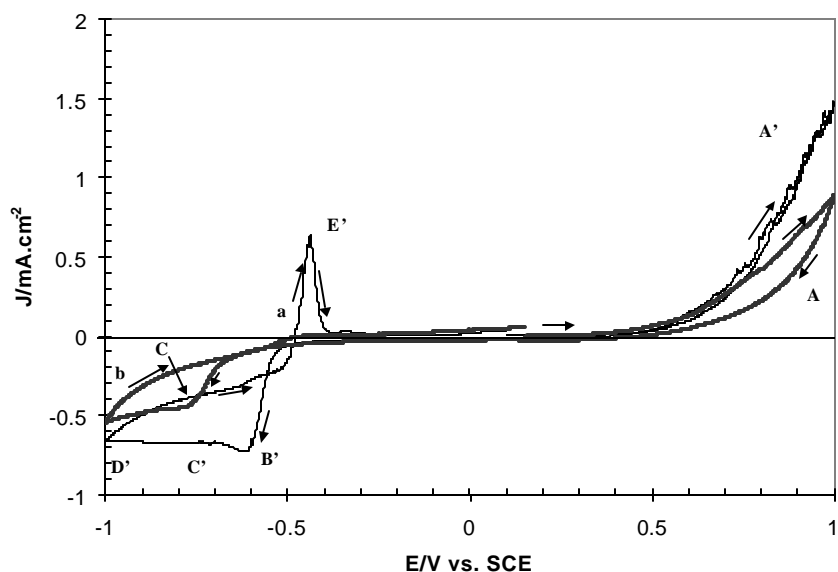


Figura 5.1 Comparación de los voltamperogramas de (a) la galena (línea delgada) con el voltamperograma correspondiente de (b) la esfalerita (línea gruesa), en medio de perclorato de sodio 1 M, pH= 2. El barrido se inició en dirección positiva, a  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

Comparando las cargas asociadas al proceso de oxidación se tiene  $5.35 \text{ mC cm}^{-2}$  y  $3.14 \text{ mC cm}^{-2}$ , para la galena y esfalerita respectivamente. Para comparar si se tienen especies solubles en los procesos de oxidación de la galena y la esfalerita, en la Figura 5.2 se presentan los voltamperogramas obtenidos en soluciones agitadas.

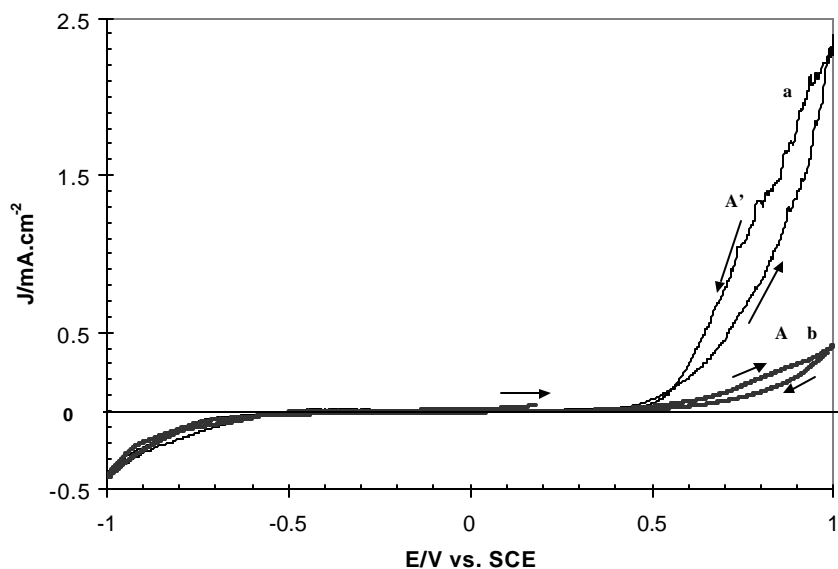


Figura 5.2 Comparación del voltamperograma de la galena (línea a) y de la esfalerita, (línea b) en soluciones de perclorato de sodio, pH=2, el barrido se inició en dirección positiva, a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , en soluciones agitadas.



En la figura 5.2 se observa que la agitación favorece aún más la oxidación de la galena, en comparación con la oxidación la esfalerita, ya que la magnitud de las densidades de corriente asociadas es mayor que cuando la solución no se agita. Se comprueba que para los dos sistemas la especie responsable del proceso de reducción (pico C' y C para la galena y esfalerita respectivamente) es la misma, y que ésta se retira de la interface con la agitación.

En la figura 5.3 se compara la carga asociada a los procesos de disolución anódica de la galena y la esfalerita en función del potencial, obtenidas de los voltamperogramas correspondientes en soluciones sin agitar.

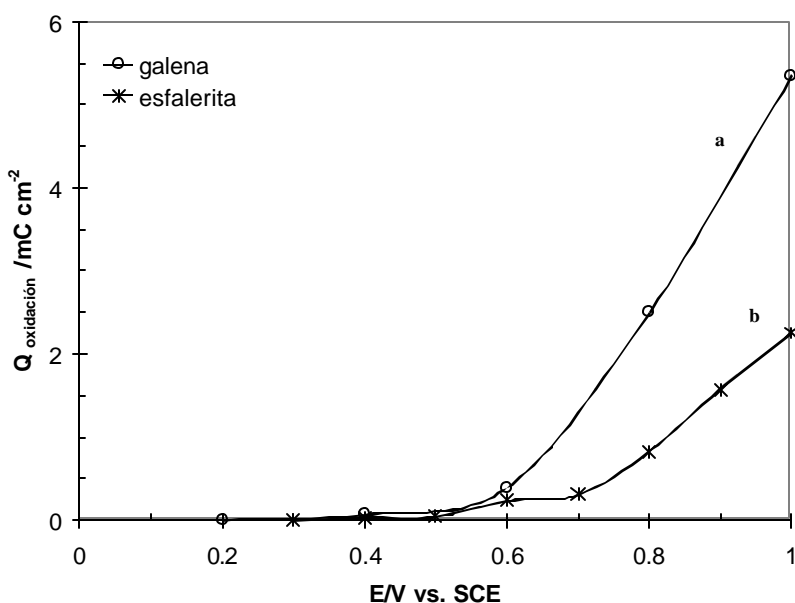


Figura 5.3 Variación de la carga  $Q$  de oxidación voltamperométrica del concentrado de galena (a) y del concentrado esfalerita (b), en función del potencial de inversión anódico, en solución de  $NaClO_4$  1 M.

En esta figura se observa que las cargas de oxidación para los dos minerales, son muy cercanas hasta 0.6 V, es decir, que sin importar el catión metálico que se encuentre en la estructura, la oxidación del mineral a azufre elemental, ocurre a los mismos potenciales en ambos minerales. Sin embargo, la oxidación involucrada es mayor para la galena que para la esfalerita, considerando que la cantidad de sulfuro mineral en el CPE, en la esfalerita es mayor.

Para potenciales en donde se oxida la capa de azufre, el comportamiento es diferente para la galena y la esfalerita, mientras que para la galena la oxidación es muy importante, en el caso de

la esfalerita, aparece una zona de pasivación hasta 0.7 V y la oxidación a  $SO_4^{2-}$  y  $S_2O_3^{2-}$  ocurre a una velocidad mucho menor. De este comportamiento, se podría concluir que la naturaleza de la capa de azufre formada en la etapa inicial de oxidación de los sulfuros minerales, depende fuertemente de los iones metálicos que se encuentran en contacto con ella, parecería que la presencia de  $Zn^{2+}$  hace más compacta esta capa, mientras que la capa del  $Pb^{2+}$  es más porosa.

En potenciales mayores de 0.6 V, en la esfalerita se observa un proceso de pasivación, que se rompe después de 0.7 V, volviendo lineal la variación de la carga, en función del potencial de inversión. En la galena la variación de la carga de oxidación también ocurre linealmente, en función del potencial de inversión.

### 5.2 Medio de Cloruros

En la Figura 5.4 se presentan los voltamperogramas obtenidos para la galena (a) y la esfalerita (b), en medio de soluciones de cloruros 1 M. Los voltamperogramas se iniciaron en dirección positiva. Se observa que la respuesta voltamperométrica, entre ellos es distinta: en el mineral de esfalerita, la máxima respuesta en corriente, asociada al proceso de oxidación se obtiene en valores cercanos a 1.0 V. La galena presenta un pico de oxidación en 0.426 V, después de este máximo, la corriente disminuye, debido a una pasivación que se rompe cuando el potencial es mayor,  $E \geq 0.65$  V vs. SCE. En el voltamperograma correspondiente a la esfalerita, este pico de oxidación no se observa. En el capítulo 3, se estableció que este pico corresponde a la formación de cloro complejos de plomo, y que el pico  $B'_{Cl}$  está asociado a la reducción de esos productos, que por su forma corresponde a la reducción de un sólido adherido a la interface,  $PbCl_2$ . La forma del pico de reducción en la esfalerita, indica que se reducen especies químicas que están en la solución.

En la figura 5.1 se observa, que la presencia de cloruros, modifica la respuesta voltamperométrica de la galena, ocurriendo otros procesos de oxidación.

Las diferencias en las respuestas voltamperométricas entre la galena y la esfalerita, dificulta una comparación respecto a la oxidación que se obtiene, en función de la concentración de cloruros. Para resolver esta dificultad, la comparación se efectuó, realizando, en los voltamperogramas correspondientes, la medición de carga, de todo el proceso de oxidación, es

decir, a partir del potencial a circuito abierto (OCP), invirtiendo a 1.0 V y siguiendo el barrido de regreso hasta llegar al valor del OCP, pero sin llegar a la región catódica. Estos voltamperogramas fueron realizados iniciando en dirección positiva, y a potencial de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , en soluciones sin agitar.

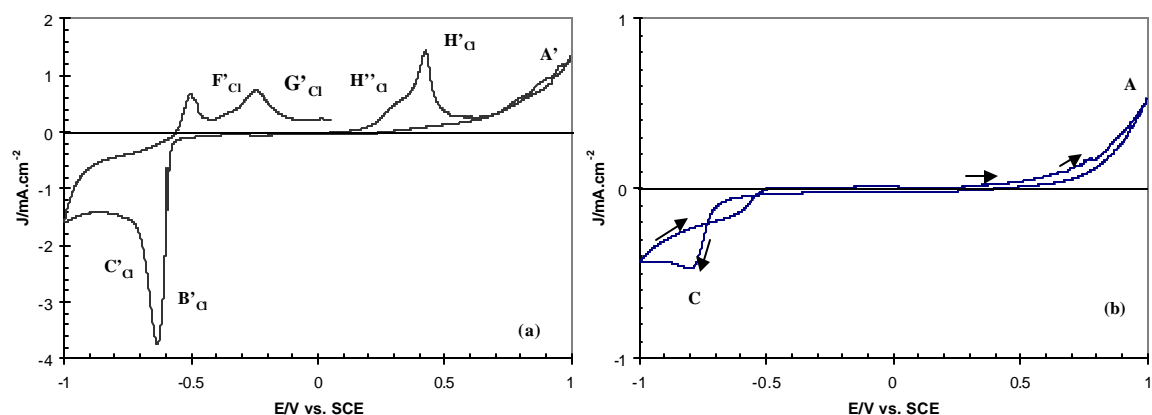


Figura 5.4 Comparación del comportamiento voltamperométrico, en soluciones de NaCl 1 M, del concentrado de galena (a), con el concentrado de esfalerita (b). El potencial de barrido se inició en dirección positiva, a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

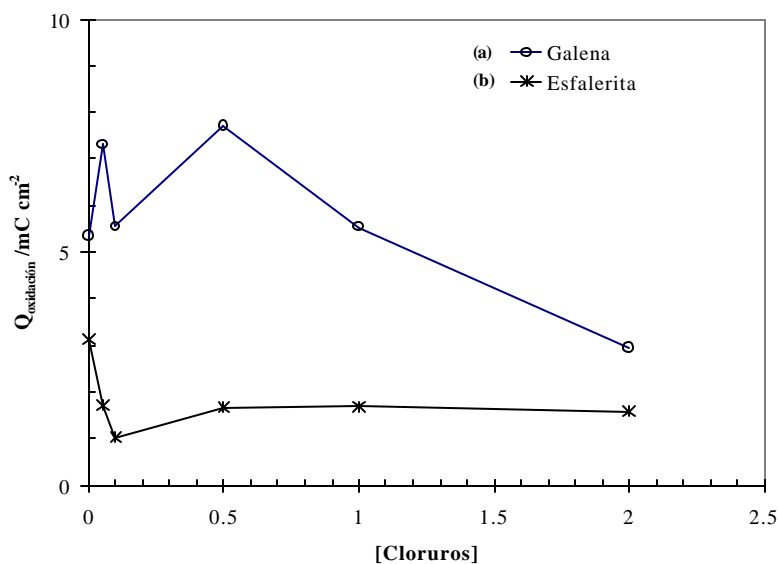


Figura 5.5 Comparación de las cargas ( $Q$ ) asociadas a la oxidación de la galena (a) y la esfalerita (b). Influencia de la concentración de cloruros.

De la figura 5.5. es posible observar que la oxidación voltamperométrica de la galena depende, de manera considerable, de la concentración de cloruros, conforme la concentración de cloruros aumenta, la cantidad disuelta de galena disminuye. Esto se debe seguramente a la

formación de capas de sulfato de plomo y hasta de tiosulfato de plomo, y  $PbCl_2$ . Por el contrario, parecería que a la velocidad de barrido a la que se realizaron las voltamperometrías, para CPE-esfalerita, la oxidación hasta  $SO_4^{2-}$ , es independiente de la concentración de cloruros, y tiene un porcentaje de oxidación mucho menor que la galena. En este caso, el paso limitante del proceso de oxidación sigue siendo la naturaleza del azufre formada.

## CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

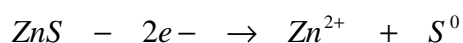
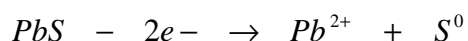
En este trabajo se realizó un estudio del comportamiento electroquímico en la disolución oxidativa de dos sulfuros minerales: galena y esfalerita, en pH= 2; en medio de soluciones de perclorato de sodio y cloruro de sodio, utilizando electrodos de pasta de carbono y las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Estas técnicas electroquímicas proporcionaron una perturbación de potencial, capaz de provocar el proceso de oxidación, sin la utilización de agentes químicos oxidantes. Los electrodos de pasta permitieron realizar un estudio electroquímico sistemático del comportamiento electroquímico del mineral, aún en el caso de los poco conductores, como la esfalerita.

Entre las propuestas que surgen de este trabajo, está la de haber utilizado electrodos de pasta y la voltamperometría cíclica, como un método simple y rápido para caracterizar y evaluar la pureza de la muestra mineral, ya que el mineral puede ser utilizado directamente sin ningún tratamiento previo. Este método presenta la ventaja de realizar de manera rápida y cualitativa, la identificación de la naturaleza de una muestra de mineral.

Se demostró también, la aplicación de las técnicas electroquímicas para identificar y caracterizar las diferentes etapas del proceso de disolución de los minerales seleccionados. En el caso de la galena, fue posible observar también, la disolución no oxidativa.

En el estudio de voltamperometría cíclica se encontró que la oxidación, tanto de la esfalerita, como de la galena, ocurre en dos etapas, dependiendo del potencial de oxidación impuesto.

En potenciales menores de 0.6 V vs. SCE, la galena y la esfalerita se oxidan de acuerdo a las siguientes reacciones:



Cuando el potencial impuesto es mayor a 0.6 V vs. SCE, la oxidación de los sulfuros minerales ocurre formando tiosulfato, el cual es una especie soluble. Sin embargo, esta especie química es poco estable bajo las condiciones interfaciales estudiadas. En este punto cabe hacer notar que fue posible observar electroquímicamente, la formación de tiosulfato en la superficie de la galena.. Se determinó, además, (realizando un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido) que el tiosulfato sólo era posible observarlo, cuando las velocidades de barrido de potencial estaban por de  $0.08 \text{ V s}^{-1}$ .

Es importante señalar, que el sulfuro presente tanto en la esfalerita como en la galena, su oxidación comienza a potenciales muy cercanos. Sin embargo, la galena presenta una reactividad mayor que la esfalerita, dado que cuando se realizó la oxidación voltamperométrica hasta 1 V, las densidades de corriente obtenidas fueron mayores, no obstante que la cantidad de galena utilizada en la preparación de los electrodos de pasta de carbón fue menor que la utilizada de esfalerita. Esto hace suponer que en la primera etapa de oxidación, la formación del azufre elemental, no importa el catión metálico que se encuentre enlazado al sulfuro. Sin embargo, cuando ocurre la oxidación de la capa de azufre, se observa una diferencia en los comportamientos, entre la galena y la esfalerita. Para la galena la oxidación es más importante, y para el caso de la esfalerita, aparece una zona de pasivación, y la oxidación a  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ocurre a menor velocidad. De este comportamiento se concluye que el catión no influye en el potencial al cual inicia la oxidación del sulfuro, pero sí en cuanto a las características de la capa de azufre que se forma. Al parecer la presencia de  $\text{Zn}^{2+}$  hace más compacta esta capa, mientras que la capa del  $\text{Pb}^{2+}$  es más porosa.

En medio de cloruros, se observó que se favorece la oxidación de la galena, ya que ésta aumenta con el incremento de la concentración de cloruros. Sin embargo, se encontró que esta relación de beneficio, entre la concentración de cloruros y la disolución de la galena, no opera siempre, ya que a cierta concentración de cloruros se tiene la precipitación del  $\text{PbCl}_2$ , el cual queda adherido a la superficie del electrodo, provocando la disminución en la disolución.

En el caso de la esfalerita el medio de cloruros influye dependiendo de la región de oxidación. Si sólo se lleva la oxidación hasta obtener azufre elemental, un incremento en la concentración, requiere de un menor potencial para que la oxidación se efectúe, favoreciendo la

velocidad de disolución de la esfalerita. Sin embargo, cuando la oxidación se lleva a cabo hasta la región de sulfatos y tiosulfatos (potenciales altos), la velocidad de disolución disminuye.

Con estos resultados, se demuestra también que con esta metodología, es posible simular el proceso de lixiviación. Esta clase de estudios con potenciales aplicados externamente, puede ser de gran utilidad en los estudios químicos de lixiviación, pues a partir del potencial redox, que proporciona un agente oxidante químico, serán los productos de oxidación que se obtengan. Esta posibilidad de aplicar un potencial externo para sustituir al agente oxidante químico abre también las perspectivas para desarrollar tecnologías de electrolixiviación.

## Referencias

- Abramov, A. and Avdohin, V. M., Oxidation of sulfide minerals in beneficiation processes, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, NL. (1997)
- Ahlberg, E. and Ásbjörnsson, J., Carbon paste electrode in mineral processing: an electrochemical study of galena. *Hydrometallurgy* 34, (1993) 171.
- Ahlberg, E. and Ásbjörnsson, J., Carbon paste electrodes in mineral processing: an electrochemical study of sphalerite, *Hydrometallurgy* 36 (1994) 19-37
- Ahn, J. H and Wadsworth, M. E., The electrochemical reaction kinetics of molybdenite in aqueous acid solution, Proceedings of the international symposium on electrochemistry in mineral and metal processing II, Ed. P.E. Ricardson and Woods, R. (Pennington, N.J.: The electrochemical society, Inc.) (1988), 280-302.
- Awakura, Y., Kamei, S. and Majima, H., A kinetics study of nonoxidative dissolution of galena in aqueous acid solutions, *Metallurgical Transactions* 11B (1980) 377-381
- Bard, A. and Faulkner L. R., *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N. Y. (1980)
- Bard, J. A. Parson, R and Jordan, J., (editors) *Standard Potentials in aqueous solution*, IUPAC, Marcel Dekker, Inc., (1985)
- Bezerowsky, R.M.G.S., Collins, M. J., Kerfoot, DGE and Torres, N., The commercial status of pressure leaching technology, *JOM* 1991, 9-15
- Bobeck, G. E. and Su, H., The kinetics of dissolution sphalerite in ferric chloride solutions, *Metallurgical Transactions* 16B (1985) 413-424
- Buckley, A. N. and Woods, R., The galena Surface revisited, *Electrochemistry in mineral and metal processing IV*, Vol. 96-6, 1996
- Buckley, A. N. Wouterlood, H.J. and Woods R., The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions, *Hydrometallurgy* 22 (1989) 39-56
- Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M.T. and González, I., Cyclic voltammetry applied to the characterisation of galena, *Hydrometallurgy* 53 (1999) 133-144.
- Corriou, J. P., Gely, R. and Viers, P., Thermodynamics and Kinetic study of the pressure Leaching of Zinc Sulfide in Aqueous surfuric acid, *Hydrometallurgy*, 21(1988) 85 102
- Crundwell, F. K. and Verbaan, B., Kinetics and mechanisms of the non-oxidative dissolution of sphalerite (zinc sulphide), *Hydrometallurgy* 17 (1987) 369-384



- 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
- Cruz, R., Bertrand, V., Monroy, M. and González I. Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrate: a multi-tool approach, *Applied Geochemistry* 16 (2001), 803-8019
- Choi, W.K., Torma A. E., Ohline R. W and Ghali, E. Electrochemical aspects of zinc sulphide leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Hydrometallurgy*, 33 (1993) 137-152
- Dana, E. S. and Ford, W. *Tratado de mineralogía*, CECSA, México, 1986,
- Dropper, D. J. and Shand, Y., The Leaching behaviour of nickeliferous pyrrhotite concentrate in hot nitric acid, *Hydrometallurgy*, 39 (1995) 169
- Dutrizac, J. E. , The Dissolution of Galena in Ferric Chloride Media, *Metallurgical Transactions* 17B (1986), 5-17
- Dutrizac, J. E. , The Dissolution of Galena in Ferric Chloride Media, *Metallurgical Transactions* 17B (1986), 5-17
- Dutrizac, J. E. , The Kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media, *Metallurgical Transactions* 9B, (1978) 431-439
- Dutrizac, J. E. , The leaching of sulphide minerals in chloride media, *Hydrometallurgy* 29 (1992) 1-45
- Everett, P.K., The dextec lead process, *Hydrometallurgy research development and Plant practice*, Metall. Soc. AIME, Warrendale, Pa, 1982 165-173
- Fowler, T. A and Crundwell, F. K., Leaching of zinc sulfide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Bacterial oxidation of the sulfur product layer increases the rate of zinc sulfide dissolution at high concentration of ferrous ions, *Applied and Environmental Microbiology*, V 65 n 12 (1999), 5285-5292
- Fuerstenau, M.C., Chen, C.C., Han, K.N. and Palmer, B. R., Kinetics of Galena Dissolution in Ferric Chloride Solutions, *Metallurgical Transactions* 17B (1986), 415-423
- Gardner, J. R. and Woods, R., A study of the surface oxidation of galena using cyclic voltammetry, *J. Electroanalytical Chem.*, 100 (1979) 447-459
- Greef, R., Peat, R., Pletcher, D. and Robinson J., *Instrumental methods in electrochemistry*, Ellis Horwood, England (1993).
- Gupta, C. K. and Mukherjee, T. K., *Hydrometallurgy in Extraction Process, Volume I*, CRC Press, USA, (1990).

- Habashi, F. Treatment of a low-grade nickel.copper sulfide concentrate by nitric acid. Trans. Soc. Min. Eng. AIME, 254, (1973) 228.
- Habashi, F., The leaching of sulfide minerals in chloride media, Hydrometallurgy 38 (1995), 219
- Hiskey J. B. and Wadsworth M., Electrochemical in the leaching of metal sulfides and oxides, Process and Fundamental Considerations of Selected Hydrometallurgical Sistemas, SME-AIME, Denver Colorado 1981, Ed. Kuhn, M., 303-325.
- Hycok, E. W., Transitions from Parabolic to linear Kinetics in scaling of metals, Journal of the electrochemical Society, V 109, 1 (1959) 771-775.
- Johnson, J.W., Chang, J., Narasagoudar, R. A. and O'keefe, T. J., Anodic Dissolution of galena concentrate in perchloric acid, Journal of Applied electrochemistry 8 (1978) 25.
- Kartio, I. Laajalehto, K. and Suoninen, E., Recent progress in applications of SR-XPS to surface studies of sulfide minerals, Proceeding of the fourth international symposium on electrochemistry in mineral and metal processing 96-6 (1996)
- Kartio, I., Laajalehto, K., Suoninen, E., Buckley, A. N. and Woods, R., The initial products of the anodic oxidation of galena in acidic solution and the influence of mineral stoichiometry, Colloids and Surface A.
- Kim, H.S, Osseo-asare, K., Lee, J.W. and Pickering, H.W, Cobal extraction in ammoniacal solution: Electrochemical effect of metallic iron., Metallurgical Transactions 14B (1983) 571-576
- Kobayashi, M. Dutrizac, J. E. and Toguri, J. M., A critical review of the ferric chloride leaching of galena, Canadian Metallurgical Quarterly 29, 3 (1990), 201-211
- Kofstad, P. High temperature corrosion, Elsevier Applied Science Publishers LTD., England, 1988.
- Kuhn, A. T., The electrcchemistry of lead, Acadmic Press, N.Y. (1979)
- Lázaro, I. Martínez, N., Rodríguez, I., Arce, E., and González, I., The use of carbon paste electrodes with non-conducting binders for the study of minerals: chalcopyrite, Hydrometallurgy 38 (1995) 275-285.
- Li, J., Zhong, T. and Wadsworth, M., Application of mixed potential theory in hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 29(1992) 47-60
- Lochmann, J. and Pedlik, M., Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution, Hydrometallurgy 37 (1995) 89-96

- Lotens, J. P. and Wesker, The behaviour of sulphur in the oxidative leaching of sulphidic minerals, *Hydrometallurgy* 18 (1987) 39-54
- Majima, H., Awakura, Y. and Misaki, N., A kinetic Study on Nonoxidative Dissolution of Sphalerite in Aqueous Hydrochloric Acid solutions, *Metallurgical Transactions* 12B, (1981)645-649
- Neou-Singouna, P. and Fournalis, G., A kinetic study of the ferric chloride leaching of an iron-activated bulk sulfide concentrate, *Hydrometallurgy* 23(1990) 203-220
- Ngoc, N. V., Shamsuddin, M. and Prasad, P.M., Oxidative leaching a complex copper concentrate in chloride lixivants, *Metallurgical Transactions.*, 21B (1990) 611-620.
- Nicol, 1978 , Nicol, M.J. Paul, R. L., and Diggle, The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)- II Cathodic reduction, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 635-639.
- Nicol, M., The Non-oxidive leching of oxides and sulphides: an electrochemical approach, *Proceeding of the international symposium on electrochemistry in mineral and metal processing* 84-10 (1984) 177-195
- Nowak, P., Laajalehto, K. and Kartio, I., A flotation related X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of galena surface, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161 (2000) 447-460
- Palencia Perez, I. and Dutrizac, J.E., The effect of the iron content of sphalerite on its rate of dissolution in ferric sulphate and ferric chloride media, *Hydrometallurgy* 26 (1991) 211-232
- Paul R.L., Nicol M.J. Diggle J.W and Saunders A. P., The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide)- I Anodic dissolution, *Electrochimica Acta* 23 (1978) 625-633
- Pearson, G. S. Perchloric Acid, *Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry*, Emelús, H.J., Sharpe, A. G., (Editors ), Academic Press, N. Y., Volume 8 (1966) 177.
- Peters, E. and Vizsolyi, A., A new hydrometallurgical process for lead recovery, 100<sup>th</sup> AIME, Annu. Meet. (New York) 1971.
- Peters, E. Hydrometallurgical process innovation, *Hydrometallurgy*, 29 (1992) 431.
- Pletcher, D., *A first course in electrode processes*, Alresfor Press Ltd., England (1991)
- Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions*, Pergamon Press, Oxford (1977), 70.
- Prater, J. D. Queneau, P. B. and Hudson, Tl.J., A nitric route to processing of copper concentrates, *Trans. Soc. Ming. Eng. AIME*, New York, 254, (1973) 117

- Price, D. W, Warren, G. W and Drouven, B., The electrochemical behaviour of silver sulphide in sulphuric acid solutions, *Journal of Applied electrochemistry* 16 (1986) 719-731.
- Pritzker, M.D. and Yoon, R.H., A voltammetric study of galena immersed in acetate solution at pH 4.6, *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (1988) 323-33.
- Rice, M., Galuz, Z. and Adams R., Graphite paste electrodes, effects of paste composition and surface states on electron-transfer rates, *J. Electroanal. Chem.* 143 (1983) 89-102.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez M. T., Ibáñez J. G and González I. Relationship of multidimensional predominance-zone diagrams with multiconditional constants for complexation equilibria, *Anal. Chim. Acta*, V 246 2, (1991) 435.
- Rojas-Hernández, A., Ramírez, M. T and González, I. Equilibria among condensed phases and a multi-component solution using the concept of generalized species. Part I Systems with mixed complexes, *Anal. Chim. Acta*, v 278 n 2 (1993), 321-333.
- Scott, P. D., Nicol, M. J., The kinetics of the leaching of zinc sulphide concentrates in acidic solutions containing ferric sulphate, National institute for metallurgy, report n 1949, 1978 South African.
- Seon-Hyo K., Henein, H. and Warren, G.W., An investigation of the Thermodynamics and kinetics of the ferric chloride brine leaching of galena concentrate, *Metallurgical Transactions* 17B, (1986) 29-39
- Shuey, R. T., *Semiconducting ore minerals*, Elsevier, New York (1975),
- Sivenas, P. and Foulkes, F. R., Cathodic reactions of natural galena in perchloric acid, *Electrochimica Acta* 29, 9 (1984) 1215-1223
- Smith, R. M., Martell A. E., *Critical stability constants, inorganic complex*, Vol. 4, Plenum Press, New York, 1976.
- Sohn, H. Y and Baek, H.D., The mixed-control kinetics of ferric chloride leaching of galena, *Metallurgical transactions* 20B (1989) 107-110.
- Suni, J., Henein, H. Warren, G.W. and Reddy, D., Modelling the leaching kinetics of a sphalerite concentrate size distribution in ferric chloride solution, *Hydrometallurgy* 22 (1989)25-38
- Tozawa, K. and Piao, S., Effect of iron content in zinc sulfide concentrates on zinc extraction in oxygen pressure leaching with elemental sulfur, *Metallurgical Review of MMIJ* 4, n 2 (1987)
- Van Weert, G. and Boering M., Selective pressure leaching of zinc and manganese from natural and man-made spinels using nitric acid, *Hydrometallurgy* 39 (1995) 201-213

- Verbaan, B. and Crundwell, F.K., An electrochemical model for the leaching of a sphalerite concentrate, *Hydrometallurgy* 16 (1986) 345-359
- Warren G. W. and Wadsworth, M.E., The electrochemical oxidation of chalcopyrite in Ammoniacal solutions, *Metallurgical transactions* 15B (1984) 289-297
- Warren, G. W., Sohn H. J., Wadsworth, M. E. and Wang, T. G., The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of  $\text{CuFeS}_2$ , *Hydrometallurgy*, 14 (1985) 133-149
- Wittstock, G., Kartio, I., Hirsch, D., Kunze, S. and Szargan, R., Oxidation of galena in acetate buffer investigated by atomic force microscopy and photoelectron spectroscopy, *Langmuir* 1996, 12 5709-5721.
- Zhang, S. , Choi, W. K. and Torma, A. E., Kinetics of leaching of a zinc sulfide flotation concentrate with  $\text{HCl}/\text{FeCl}_3$  solutions, *Metall* 42, (1988)881-884
- Zhu, X. Li J, Wadsworth, M. E., Kinetics of the transpassive oxidation of pyrite, *EPD Congress(1993)* pp 355-368

## ANEXO 1: Cálculo del potencial condicional para las reacciones redox de la Galena y Esfalerita.

Una reacción de oxidación/reducción (redox) es aquella donde se transfieren electrones de una especie química a otra. El electrón ( $e^-$ ) es una partícula elemental con densidad de carga eléctrica superficial elevada, y macroscópicamente no se solvata.

Las reacciones de oxidación/reducción ocurren de dos maneras: en una, la reacción se realiza por contacto directo entre el oxidante y el reductor. En la segunda, la reacción se lleva a cabo en una celda electroquímica donde los reactivos están en compartimentos separados. El estudio del equilibrio en este segundo tipo de reacción se realiza midiendo los potenciales de las celdas electroquímicas que conforman el equilibrio redox.

Sin embargo, el potencial de una reacción redox, se ve afectado por la concentración de todas las especies químicas involucradas en la reacción. La corrección del potencial de la reacción, considerando la concentración de las especies químicas presentes, se conoce como potencial condicional ( $E^*$ ).

La determinación del potencial condicional, ( $E^*$ ) se efectúa considerando el potencial estándar de la reacción ( $E^0$ ) y la Ley de Nernst, que relaciona el potencial eléctrico de un electrodo con la composición química del sistema.

En la reacción electroquímica reversible:



El potencial de equilibrio será:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{B\}^b}{\{A\}^a} \quad (2)$$

{A} y {B} representan la actividad A y B respectivamente,  $e^-$  el electrón, n es el número de electrones involucrados en la reacción; a y b indican el número de moles de cada especie que aparece en la reacción.

$E^0$  = potencial estándar

$R =$  La constante de los gases:  $8.314 \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T =$  Temperatura en grados Kelvin

$n =$  el número de moles de electrones que aparecen en la reacción

$F =$  Constante de Faraday =  $96\,500$  Coulombios

$\ln =$  logaritmo natural =  $2.303 \log$

sustituyendo los valores numéricos de las constantes y convirtiendo a logaritmo base 10, y considerando que la temperatura es  $25^\circ\text{C}$ , entonces:

$$\left( \frac{8.314 * 298.32}{96500} \right) * 2.303 = 0.0591$$

se tiene:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{\{B\}^b}{\{A\}^a} \quad (3)$$

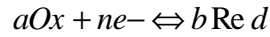
Para determinar un potencial de electrodo estándar desconocido, a partir de otro valor conocido, no es posible aplicar la Ley de Hess, es decir, sumar equilibrios químicos y electroquímicos. Sin embargo, la definición de los cambios de energía libre de Gibbs sí permite aplicar la Ley de Hess con este fin:



En donde  $\Delta G^0$  está en Joules y las energías redox en eV.

$n$  : Número de electrones de la reacción:

Es importante hacer notar que las reacciones (4) y (5) corresponden, implícitamente, a una reacción química con Hidrógeno.



Debido a que el estado standard considerado para los potenciales de las reacciones electroquímicas tienen asociado como estado standard el electrodo normal de hidrógeno cuyo potencial, por convención es cero, entonces de acuerdo a la reacción (6) el  $\Delta G^0$  de esa reacción es equivalente al  $\Delta G^0$  de la reacción (4).

Para convertir las energías redox en eV:

$$F: \text{Constante de Faraday} = 96\,500 \text{ C mol}^{-1} = 96\,500 \text{ A s mol}^{-1}$$

$$E^0: \text{Potencial de la reacción en V (1 V = J A}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$1 \text{ eV} = 0.16 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Si se considera el proceso químico:



$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} = -2.303RT \log \left( \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \quad (8)$$

C, D, A y B son las concentraciones de las especies químicas involucradas en la reacción.

$$2.303RT = 0.05916 \text{ eV} \cong 0.06 \text{ eV}$$

$$\Delta G = -0.06 \log K_{eq}$$

$$\Delta G = [eV]$$

Se realizó el cálculo del potencial condicional de las reacciones que se resumen en la tabla A1.1. Más adelante se detalla el cálculo para cada una de ellas.

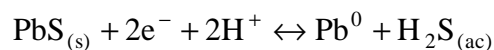


Tabla A1. 1 Resumen de las reacciones a las que se calculó el potencial condicional.

Reacción	E <sup>0</sup> (V vs. SHE)	Potencial condicional (E*) (V vs. SCE)	Observaciones
$PbS_{(s)} + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow Pb^0 + H_2S_{(ac)}$	-0.323	-0.501	
$Pb^{2+} + S^0 + 2e^- \rightarrow PbS_{(s)}$	0.378	-0.0403	
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	-0.126	-0.547	
$2PbS_{(s)} + 3H_2O \rightarrow 2Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$	0.489	.0027	
$S_2O_3^{2-} + 5H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^-$	0.279	-0.154	
$PbCl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^- + Pb^0$	-0.27	-0.511	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$PbS_{(s)} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_{2(ac)} + S^0 + 2e^-$	0.324	-0.094	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$PbS_{(s)} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_{2(s)} + S^0 + 2e^-$	0.235	-0.006	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$3H_2O + 4Cl^- + 2PbS_{(s)} \rightarrow 2PbCl_{2(s)} + S_2O_3^{2-} + 6H^+$	0.453	0.079	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$3H_2O + 4Cl^- + 2PbS_{(s)} \rightarrow 2PbCl_{2(ac)} + S_2O_3^{2-} + 6H^+$	0.476	0.058	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$PbS_{(s)} + 4H_2O \rightarrow Pb^{2+} + SO_4^{2-} + 8e^- + 8H^+$	0.384	-0.064	
$PbS_{(s)} + 4H_2O + 2Cl^- \rightarrow PbCl_{2(s)} + SO_4^{2-} + 8e^- + 8H^+$	0.348	-0.019	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$PbS_{(s)} + 4H_2O + 2Cl^- \rightarrow PbCl_{2(ac)} + SO_4^{2-} + 8e^- + 8H^+$	0.370	-0.077	[Cl <sup>-</sup> ] = 1 M
$S_2O_3^{2-} + 8e^- + 6H^+ \rightarrow S^{2-} + 3H_2O$	0.077	-0.253	
$ZnS_{(s)} \rightarrow Zn^{2+} + S^0 + 2e^-$	0.294	-0.124	
$2ZnS_{(s)} + 3H_2O \rightarrow Zn^{2+} + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^-$	0.447	0.073	

## Reacciones Redox de la Galena

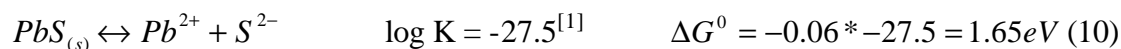
### Reacción redox ( Ecuación 3.12):



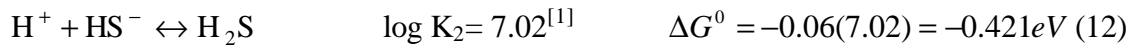
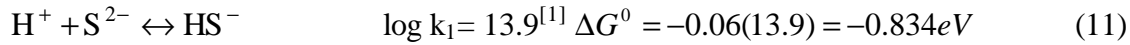
Con potencial condicional

$$E^* = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[H^+]^2}{[H_2S_{(ac)}]} \quad (9)$$

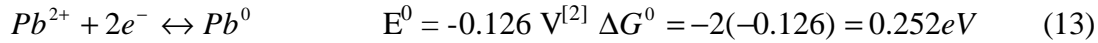
Equilibrio de solubilidad del PbS<sub>(s)</sub>



Los equilibrios de formación del  $H_2S$ :



La reacción de reducción del plomo y su correspondiente potencial estándar:



Sumando las reacciones (10) a (13) se obtiene el siguiente equilibrio químico:



$$E^0 = -\frac{\Delta G}{n} = -\frac{0.6468}{2} = -0.3234 V \text{ vs SHE} \quad (15)$$

$$E = -0.323 - \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{[H_2S_{(ac)}]}{[(H^+)^2]} \right)$$

si se consideran las concentraciones siguientes:

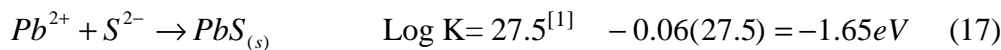
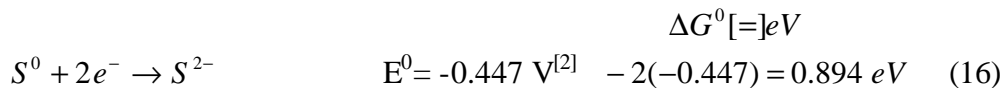
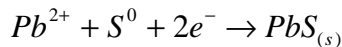
$$[H_2S_{(ac)}] = 1 \times 10^{-6} M$$

$$[H^+] = 0.01 M$$

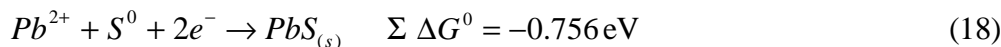
$$E^* = -0.26 V \text{ vs. SHE}$$

$$E^* = -0.501 V \text{ vs. SCE}$$

**Reacción redox ( Ecuación 3.13):**



Sumando (16) y (17), se tiene el siguiente equilibrio:



$$E_{red}^0 = -\frac{(-0.756)}{2} = 0.378 V \text{ vs SHE}$$

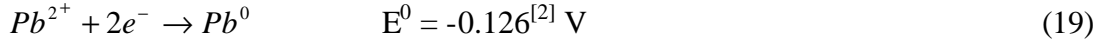
$$E = 0.378 - \frac{-0.06}{2} \log \left( \frac{1}{[Pb^{2+}]} \right)$$

si se considera que:  
 $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$

**E\* = 0.198 V vs. SHE**

**E\* = -0.043 V vs. SCE**

**Ecuación 3.14:**



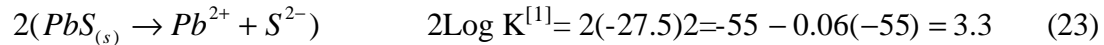
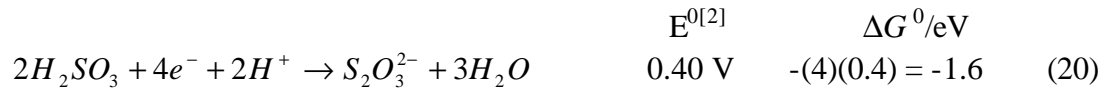
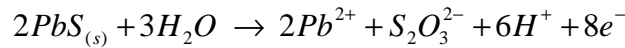
$$E = -0.126 - \frac{0.06}{2} \log \left( \frac{1}{[Pb^{2+}]} \right)$$

Si se considera:  
 $[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$

**E\* = -0.306 V vs. SHE**

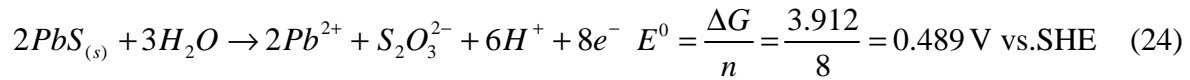
**E\* = -0.547 V vs. SCE**

**Ecuación 3.15:**



$$\Sigma \Delta G^0 = 3.912 eV$$

Sumando las ecuaciones (20) –(23)



$$E = 0.489 - \frac{0.059}{8} \log \left( \frac{1}{[Pb^{2+}]^2 [S_2O_3^{2-}] [H^+]^6} \right)$$

Si se consideran las siguientes concentraciones:

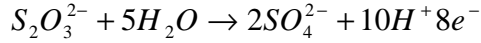
$$[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-6}$$

$$[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = 0.01$$

**E\* = 0.2677 V vs. SHE;**

**E\* = 0.027 V vs. SCE**

**Ecuación 3.16:**


$$2H_2SO_3 + 4e^- + 2H^+ \rightarrow S_2O_3^{2-} + 3H_2O \quad E^{0[2]} = 0.4 \text{ V} \quad \Delta G^0/eV = -4(0.4) = -1.6 \quad (25)$$

$$2(SO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightarrow H_2SO_3 + H_2O) \quad 0.158 \text{ V} \quad -4(0.158) = -0.632 \quad (26)$$

$$\Sigma \Delta G^0 = -2.232 \text{ eV}$$

Sumando 25 y 26

$$2SO_4^{2-} + 8e^- + 10H^+ \rightarrow S_2O_3^{2-} + 5H_2O \quad E^0 = -\frac{(-2.232)}{8} = 0.279 \text{ V vs. SHE} \quad (27)$$

$$E = 0.279 - \frac{0.059}{8} \log \left( \frac{[S_2O_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^{10}} \right)$$

Si se considera las siguientes concentraciones:

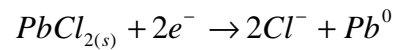
$$[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-6}$$

$$[SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-6}$$

$$[H^+] = 0.01$$

$$E^* = 0.087 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^* = -0.154 \text{ V vs. SCE}$$

**Ecuación 3.19**


$$PbCl_{2(s)} \rightarrow Pb^{2+} + 2Cl^- \quad \log K^{[1]} = -4.78 \quad \Delta G^0 = (-0.06)(-4.78) = 0.2868 \text{ eV} \quad (28)$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0 \quad E^{0[2]} = -0.1263 \text{ V} \quad -2(-0.1263) = 0.2526 \text{ eV} \quad (29)$$

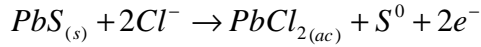
sumando (28) y (29)

$$PbCl_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^- + Pb^0 \quad E^0 = -\frac{0.5394}{2} = -0.2697 \text{ V vs. SHE} \quad (30)$$

$$E^* = -0.2697 - \frac{0.059}{2} \log [Cl^-]^2$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	-0.193	-0.434
0.10	-0.211	-0.452
0.50	-0.252	-0.493
1.00	-0.270	-0.511
2.00	-0.287	-0.528

### Ecuación 3.20

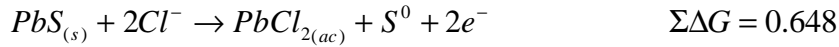


$$PbS_{(s)} \rightarrow Pb^{2+} + S^{2-} \quad \log K = -27.5 \quad \Delta G = (-0.06)(-27.5) = 1.65 \text{ eV} \quad (31)$$

$$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow PbCl_{2(ac)} \quad \log K = 1.8 \quad \Delta G = (-0.06)(1.8) = -0.108 \text{ eV} \quad (32)$$

$$S^{2-} \rightarrow S_{(s)} + 2e^{-} \quad E = -0.447^{[2]} \quad \Delta G = (2)(-0.447) = -0.894 \text{ eV} \quad (33)$$

sumando (31), (32) a (33)



$$E = \frac{0.648}{2} = 0.324 \text{ V vs. SHE}$$

$$E = 0.324 - \frac{0.059}{2} \log \left[ \frac{[Cl^{-}]^2}{[PbCl_{2(ac)}]} \right];$$

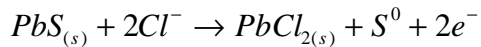
si se consideran las concentraciones siguientes:

$$[PbCl_{2(ac)}] = 1 \times 10^{-6}$$

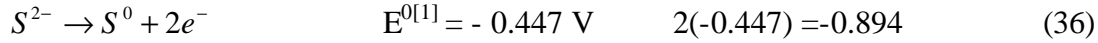
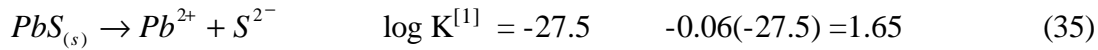
$$[Cl] = 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ y } 2 \text{ M}$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.224	-0.017
0.1	0.206	-0.035
0.5	0.165	-0.076
1	0.147	-0.094
2	0.129	-0.112

### Ecuación 3.21



$$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow PbCl_{2(s)} \quad \log K^{[1]} = 4.78 \quad \Delta G / \text{eV} = -0.06(4.78) = -0.2868 \quad (34)$$



Sumando, (34), (35) y (36)

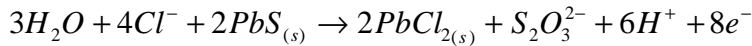


$$E^0 = \frac{0.4692}{2} = 0.235 \text{ V vs SHE}$$

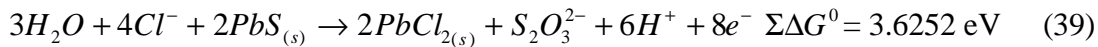
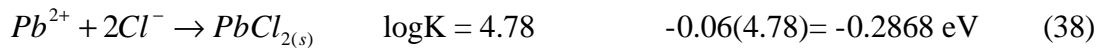
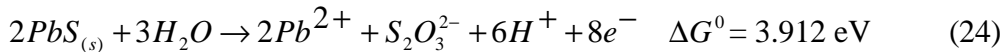
$$E^* = 0.235 - \frac{0.059}{2} \log [Cl^-]^2$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.312	0.071
0.10	0.294	0.053
0.50	0.253	0.012
1.00	0.235	-0.006
2.00	0.217	-0.024

### Ecuación 3.22



De la ecuación (24)



$$E^0 = \frac{3.6252}{8} = 0.453 \text{ V vs. SHE}$$

$$E = 0.453 - \frac{0.059}{8} \log \left( \frac{[Cl^-]^4}{[S_2O_3^{2-}][H^+]^6} \right)$$

Si se consideran las concentraciones siguientes:

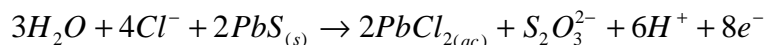
$$[Cl^-] = 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2$$

$$[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-6}$$

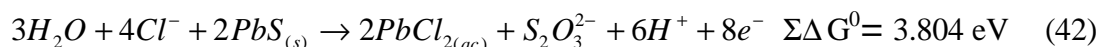
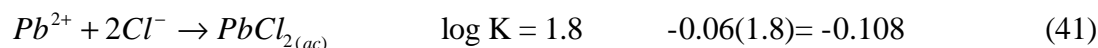
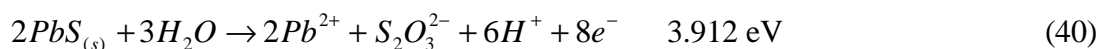
$$[H^+] = 0.01$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.359	0.118
0.1	0.350	0.109
0.5	0.329	0.088
1	0.320	0.079
2	0.311	0.070

Para el cloro-complejo acuoso (PbCl<sub>2</sub>):



$$\Delta G^0/eV$$

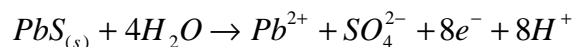


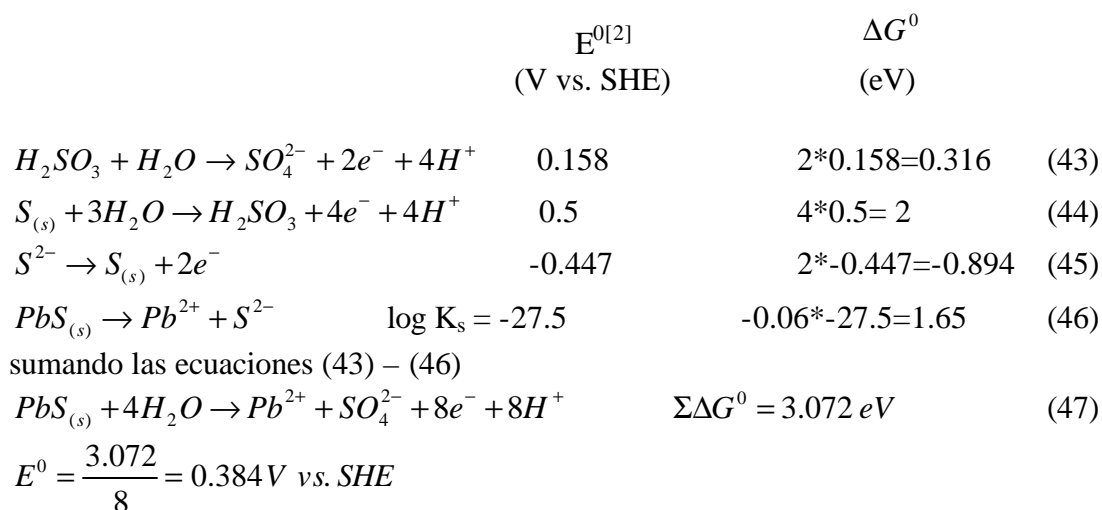
$$E^0 = \frac{3.804}{8} = 0.476 \text{ V vs. SHE}$$

$$E = 0.476 - \frac{0.059}{8} \log \left( \frac{[Cl^-]^4}{[PbCl_{2(ac)}][S_2O_3^{2-}][H^+]^6} \right)$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.337	0.096
0.1	0.329	0.088
0.5	0.308	0.067
1	0.299	0.058
2	0.290	0.049

Para la formación del ion sulfato de acuerdo a la siguiente reacción:





$$E^0 = 0.384 - \frac{0.059}{8} \log \frac{1}{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}][H^+]^8}$$

si se consideran las concentraciones siguientes:

$$[Pb^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

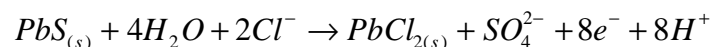
$$[SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H^+] = 0.01 \text{ M}$$

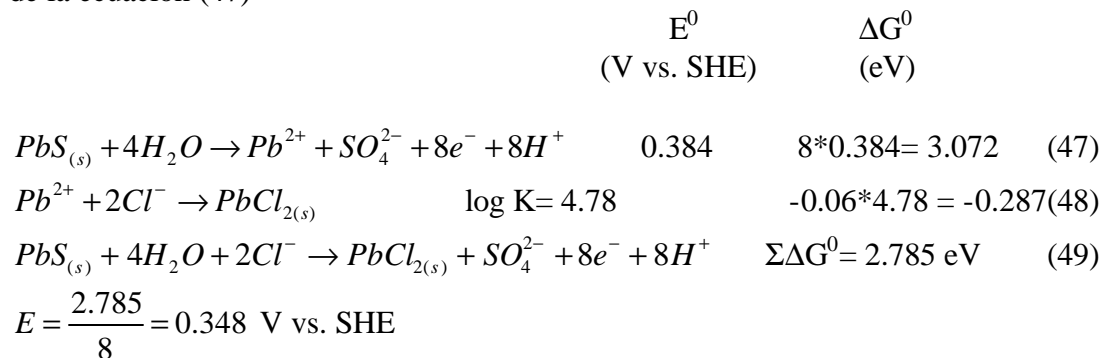
$$E^* = 0.178 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^* = 0.0635 \text{ V vs. SCE}$$

### Para la formación de PbCl<sub>2(s)</sub> a partir de la siguiente reacción



de la ecuación (47)



$$E^0 = 0.348 - \frac{0.059}{8} \log \frac{[Cl^-]^2}{[SO_4^{2-}][H^+]^8}$$

Si se consideran las siguientes concentraciones:

$$[Cl^-] = 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ y } 2 \text{ M}$$

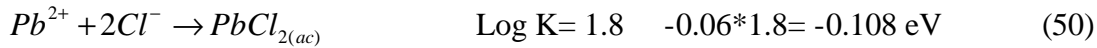
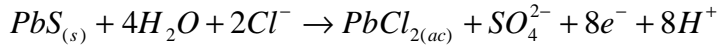
$$[SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$



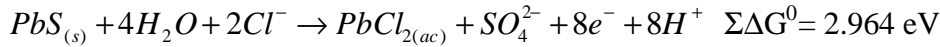
$$[H^+] = 0.01 \text{ M}$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.205	-0.036
0.1	0.201	-0.041
0.5	0.190	-0.051
1	0.186	-0.055
2	0.181	-0.060

Para la formación de  $PbCl_{2(ac)}$  a partir de la siguiente reacción



sumando la ecuación (48) y (51) se tiene:



$$E^0 = \frac{2.964}{8} = 0.371 \text{ V vs. SHE}$$

$$E = 0.3705 - \frac{0.059}{8} \log \frac{[Cl^-]^2}{[SO_4^{2-}][PbCl_{2(ac)}][H^+]^8}$$

si se consideran las siguientes concentraciones:

$$[Cl^-] = 0.05, 0.1, 0.5, 1 \text{ y } 2 \text{ M}$$

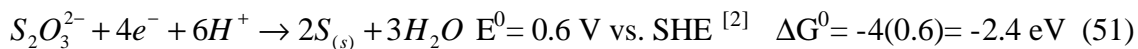
$$[SO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[PbCl_{2(ac)}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

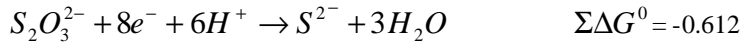
$$[H^+] = 0.01 \text{ M}$$

Concentración De Cloruros (M)	Potencial Condicional E*(V vs. SHE)	Potencial Condicional E*(V vs. SCE)
0.05	0.183	-0.058
0.1	0.179	-0.062
0.5	0.168	-0.073
1	0.164	-0.077
2	0.160	-0.081

Para la reducción del tiosulfato a  $S^{2-}$



sumando (51) y (52)



$$E = -\frac{-0.612}{8} = 0.0768 \text{ V vs. SHE}$$

$$E = 0.0768 - \frac{0.059}{8} \log \frac{[S^{2-}]}{[S_2O_3^{2-}][H^+]^6}$$

si se consideran las concentraciones siguientes:

$$[S^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[H^+] = 0.01 \text{ M}$$

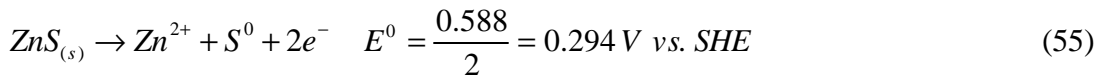
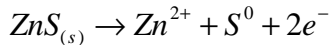
$$[S_2O_3^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$E^* = -0.0117 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^* = -0.253 \text{ V vs. SCE}$$

## Reacciones de la Esfalerita

### Ecuación 4.1

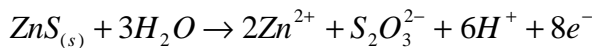


$$E = 0.294 - \frac{0.059}{2} \log \left( \frac{1}{[Zn^{2+}]} \right)$$

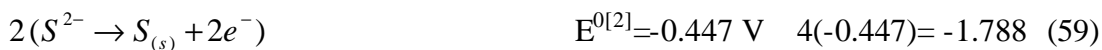
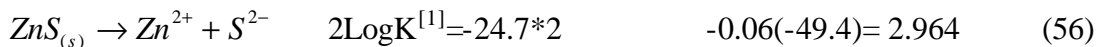
$$E = 0.117 \text{ V vs. SHE}$$

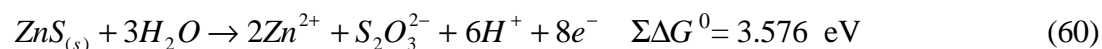
$$E^* = -0.124 \text{ V vs. SCE}$$

### Ecuación 4.2



$\Delta G / eV$





$$E = \frac{3.576}{8} = 0.447 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^0 = 0.447 - \frac{0.059}{8} \log \frac{1}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}][\text{H}^+]^6}$$

Si se consideran las concentraciones siguientes:

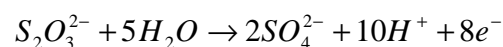
$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 0.01 \text{ M}$$

$$E^* = 0.314 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^* = 0.073 \text{ V vs. SCE}$$

### Ecuación 4.3



	$E^{0[2]}$	$\Delta G/\text{eV}$	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3 + 4e^- + 2\text{H}^+$	0.4 V	4(0.4)= 1.6	(61)

$2(\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+)$	0.158 V	4(0.158)=0.632	(62)
---	---------	----------------	------

$$\Sigma\Delta G = 2.232 \text{ eV}$$

Sumando 61 y 62

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e^- \quad E = \frac{(2.232)}{8} = 0.279 \text{ V vs. SHE} \quad (63)$$

$$E = 0.279 - \frac{0.059}{8} \log \left( \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2 [\text{H}^+]^{10}} \right)$$

$$E^* = 0.087 \text{ V vs. SHE}$$

$$E^* = -0.154 \text{ V vs. SCE}$$

### Referencias

[1] Smith, R. M. and Martell, A. E., Critical Stability Constants, Inorganic Complex, Vol. 4, Plenum Press, New York, (1976).

[2] Bard, J. A., Parsons, R. and Jordan, J., (editors) Standard Potentials in aqueous solution, IUPAC, Marcel Dekker, Inc., (1985).

## ANEXO 2. El equilibrio químico en la formación de complejos

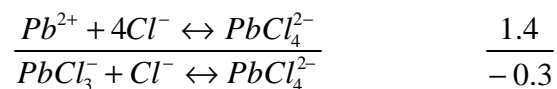
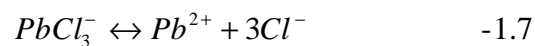
El cálculo de las concentraciones de cada uno de los cloro-complejos de plomo se realizó, como una función de [Cl], a partir de los siguientes equilibrios:

Equilibrio	Log K <sup>[*]</sup>	Ecuación	Referencia
$Pb^{2+} + Cl^{-} \leftrightarrow PbCl^{+}$	Log $b_1=1.59$	(1)	[1]
$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_{2(ac)}$	Log $b_2=1.8$	(2)	[1]
$Pb^{2+} + 3Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_3^{-}$	Log $b_3=1.7$	(3)	[1]
$Pb^{2+} + 4Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_4^{2-}$	Log $b_4=1.4$	(4)	[1]

Cabe mencionar que los valores de las constantes anteriores corresponden a equilibrios globales, y a partir de ellas se determinaron los valores de las constantes de los equilibrios sucesivos, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

Equilibrio	Log K	Ecuación
$[PbCl^{+}] = K_1[Pb^{2+}][Cl^{-}]$	Log $K_1=1.59$	(5)
$[PbCl_{2(ac)}] = K_1K_2[Pb^{2+}][Cl^{-}]^2$	Log $K_2=0.21$	(6)
$[PbCl_3^{-}] = K_1K_2K_3[Pb^{2+}][Cl^{-}]^3$	Log $K_3= -0.1$	(7)
$[PbCl_4^{2-}] = K_1K_2K_3K_4[Pb^{2+}][Cl^{-}]^4$	Log $K_4= -0.3$	(8)

	Log K
$PbCl \leftrightarrow Pb^{2+} + Cl^{-}$	-1.59
$\frac{Pb^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_{2(ac)}}{PbCl^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_{2(ac)}}$	$\frac{1.8}{0.21}$
$PbCl_{2(ac)} \leftrightarrow Pb^{2+} + 2Cl^{-}$	-1.8
$\frac{Pb^{2+} + 3Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_3^{-}}{PbCl_{2(ac)} + Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_3^{-}}$	$\frac{1.7}{-0.1}$



Si  $c$  es la concentración de plomo total en disolución, un balance de masa para el plomo es:

$$c = [Pb^{2+}] + [PbCl^+] + [PbCl_2(ac)] + [PbCl_3^-] + [PbCl_4^{2-}] \quad (5)$$

Sustituyendo en términos de las constantes de formación se obtiene:

$$c = [Pb^{2+}](1 + K_1[Cl^-] + K_1K_2[Cl^-]^2 + K_1K_2K_3[Cl^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[Cl^-]^4) \quad (6)$$

La fracción de plomo presente en cada uno de los complejos de cloro puede calcularse como una función de la concentración de cloruros:

$$\text{Alfa}(0) = \frac{[Pb^{2+}]}{c} = \frac{1}{(1 + K_1[Cl^-] + K_1K_2[Cl^-]^2 + K_1K_2K_3[Cl^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[Cl^-]^4)} \quad (7)$$

$$\text{Alfa}(1) = \frac{[PbCl^+]}{c} = K_1[Cl^-] \text{Alfa}(0) \quad (8)$$

$$\text{Alfa}(2) = \frac{[PbCl_2(ac)]}{c} = K_1K_2[Cl^-]^2 \text{Alfa}(0) \quad (9)$$

$$\text{Alfa}(3) = \frac{[PbCl_3^{2-}]}{c} = K_1K_2K_3[Cl^-]^3 \text{Alfa}(0) \quad (10)$$

$$\text{Alfa}(4) = \frac{[PbCl_4^{2-}]}{c} = K_1K_2K_3K_4[Cl^-]^4 \text{Alfa}(0) \quad (11)$$

Alfa se considera como la fracción de la especie de plomo

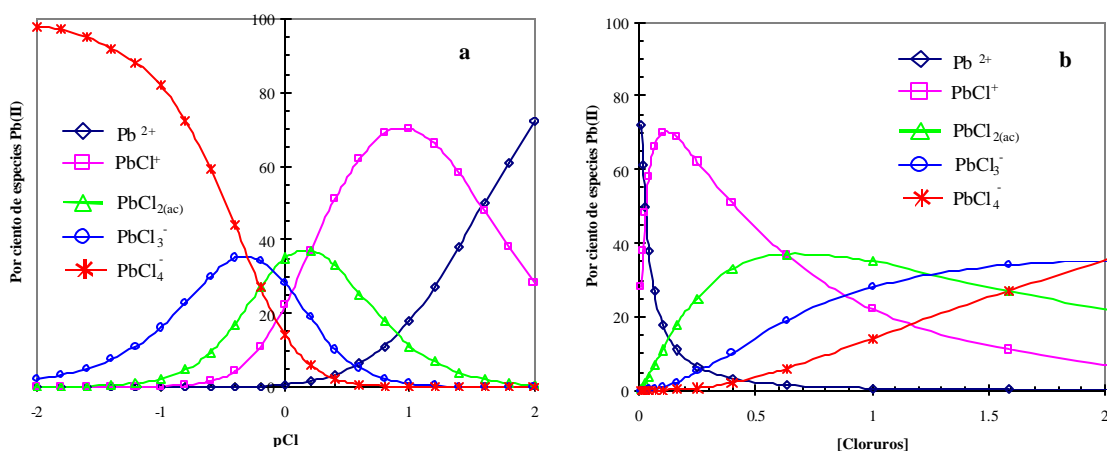


Figura A2.1 Por ciento de Plomo presente en cada uno de los cloro-complejos en solución. (a) en función del pCl. (b) en función de la variación de la concentración de cloruros, en M.

### Esfalerita

Equilibrio	Log $K^1$	Ecuación	Referencia
$Zn^{2+} + Cl^- \leftrightarrow ZnCl^+$	Log $b_1=0.43$	(9)	[1]
$Zn^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow ZnCl_{2(ac)}$	Log $b_2=0.61$	(10)	[1]
$Zn^{2+} + 3Cl^- \leftrightarrow ZnCl_3^-$	Log $b_3= 0.5$	(11)	[1]
$Zn^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow ZnCl_4^{2-}$	log $b_4 = 0.2$	(12)	[1]

Los equilibrios globales fueron obtenidos de la misma manera como se efectuó para los equilibrios de plomo.

Equilibrio	Log K	Ecuación
$[ZnCl^+] = K_1[Zn^{2+}][Cl^-]$	Log $K_1= 0.43$	(13)
$[ZnCl_{2(ac)}] = k_1K_2[Zn^{2+}][Cl^-]^2$	Log $K_2=0.18$	(14)
$[ZnCl_3^-] = K_1K_2K_3[Zn^{2+}][Cl^-]^3$	Log $K_3= 0.1$	(15)
$[ZnCl_4^{2-}] = K_1K_2K_3K_4[Zn^{2+}][Cl^-]^4$	log $K_4= -0.3$	(16)

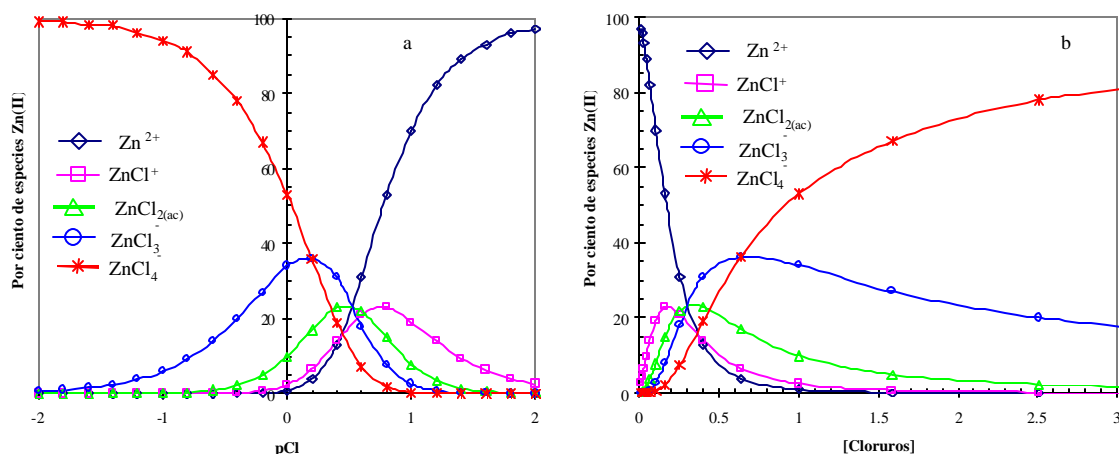


Figura A2.1 Por ciento de Zinc presente en cada uno de los cloro-complejos en solución. (a) en función de la variación del  $pCl$ . (b) en función de la concentración de cloruros.

El cálculo se realizó con la ayuda del siguiente programa en lenguaje Fortran.

```

C CALCULO DE CONCENTRACIONES DE PLOMO PARA DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION
C EN UN SISTEMA Plomo/CL, A TEMPERATURA AMBIENTE
  dimension pcl(50), cl(50),alpha0(50),alpha1(50),alpha2(50),
  +alpha3(50),alpha4(50),c0(50),c1(50),c2(50),c3(50),c4(50)
 10 real k1,k2,k3,k4
 20 data a1,a2,a3,a4/1.59,0.21,-0.1,-0.3/
  k1=10**a1
  k2=10**a2
  k3=10**a3
  k4=10**a4
  write(5,21)
 21 format(20x,"CONCENTRACION DEL CATION=")
  read, A
  open(unit=2,file="pbtesdatb.for",status='unknown')
 23 write(2,24) A
 24 format(4x,"CONCENTRACION DE Pb =",2X,E13.2)
 25 write(2,26)
 26 format(30x,"Alfa(I), Cloro complejos de Pb, %")
 30 write(2,40)
 40 format(7x,"Pcl",6x,"alpha0",6x,"Alpha1",6x,"Alpha2",8x,
  + "Alpha3",6x,"Alpha4")
 90 do 1 j=10,50
 100 pcl(j)=((20.0-j)/10.0)*(-1)
 110 cl(j)=10.0**(-PCL(j))
 120 alpha0(j)=1/(1.0+k1*cl(j)+k2*K1*cl(j)**2+k3*K2*k1*cl(j)**3+
  +k4*k3*K2*k1*cl(j)**4)
 130 alpha1(j)= k1*alpha0(j)*cl(j)
 140 alpha2(j)= k2*K1*alpha0(j)*cl(j)**2
 150 alpha3(j)= K3*K2*k1*alpha0(j)*cl(j)**3
 151 alpha4(j)= k4*k3*k2*k1*alpha0(j)*cl(j)**4
  write(2,210) pcl(j),alpha0(j)*100,alpha1(j)*100,alpha2(j)*100
  +,alpha3(j)*100,alpha4(j)*100
 210 format(5x,f5.2,5e13.2)
 1 continue
  write(2,220)
    
```

```

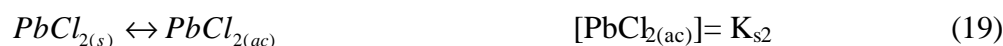
220 format("Concentracion de cada uno de los cloro complejos de Pb")
write(2,222)
222 format(5x,"pcl",6x,"[Pb2+]",6x,"[PbCl]",6x,"[PbCl2]",
+6x,"[PbCl3]",6x"[PbCl4]")
do 230 j=10,50
c0(j)=A*alpha0(j)
c1(j)=a*alpha1(j)
c2(j)=a*alpha2(j)
c3(j)=a*alpha3(j)
c4(j)=a*alpha4(j)
write(2,225) pcl(j),c0(j),c1(j),c2(j),c3(j),c4(j)
225 format(5x,F5.2,5e13.2)
230 continue
end

```

### Solubilidad del $PbCl_{2(s)}$

La solubilidad de algunas sales se modifica por la formación de complejos entre el catión y el anión de la sal.

Cuando un metal forma una sal soluble así como también una serie de complejos con un determinado anión, el equilibrio puede ser establecido en términos de las reacciones que ocurren para formar los complejos, así por ejemplo para el caso del  $PbCl_{2(s)}$ .



La especie  $PbCl_{2(ac)}$  de la reacción 19, es una especie de plomo disuelta.

Si S son los moles de  $PbCl_{2(s)}$  disueltos en un litro de solución, los balances de masa son:

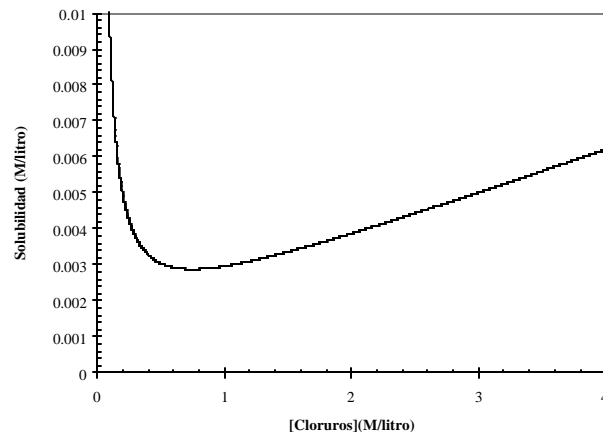
$$S = [Pb^{2+}] + [PbCl^{-}] + [PbCl_{2(ac)}] + [PbCl_3^{-}] + [PbCl_4^{2-}]$$

$$S = [Pb^{2+}] [1 + K_{s1}Cl^{-} + K_{s2}[Cl] + K_{s3}Cl^3 + K_{s4} * Cl^4]$$

Despejando  $Pb^{2+}$  de (17):



$$S = K_{s0} \left[ \frac{1}{[Cl^-]^2} + \frac{K_{s1}}{Cl^-} + K_{s2} + K_{s3}[Cl^-] + K_{s4}[Cl^-]^2 \right]$$



*Figura A2.3. Solubilidad del  $PbCl_{2(s)}$  en soluciones de cloruros, considerando los Cloro-complejos que se forman*

Como se observa en la figura A2.3, la solubilidad disminuye, y llega a un valor mínimo en 0.72 M de cloruros, después de este valor vuelve a incrementarse. La solubilidad mínima es de  $2.8 \times 10^{-3}$ .

## ANEXO 3. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS

Las reacciones electroquímicas son heterogéneas (ET). Ocurren en la interfase que forman el electrodo y la disolución, y participan únicamente las especies electroactivas presentes en la interfase. La composición de la solución cercana a la interfase es diferente de la composición en el seno de la disolución. Como la disolución tiende a volverse homogénea, las especies electroactivas se difunden entre el seno de la disolución y la zona perturbada cercana al electrodo, la difusión es en ambas direcciones. Conforme continua la reacción en el electrodo, la zona en la cual el reactante se consume se hace más grande. La solución se puede hacer homogénea por calentamiento o por agitación, lo que reduce la zona de perturbación aproximadamente  $100 \mu\text{m}$  a menos de  $1 \mu\text{m}$ .

En esta zona cercana al electrodo, debido a la reacción interfacial, la concentración de las especies electroactivas es diferente del seno de la solución, esta zona es conocida como la capa de difusión (Nernst), (Fig. 1). El transporte de masa no es sólo por difusión, también por migración, un fenómeno resultado de las fuerzas coulómbicas sobre la especie cargada. Sin embargo, la presencia de un electrolito soporte permite que el transporte de la especie electroactiva solo sea por difusión. La presencia del electrolito soporte también provoca que la magnitud de la capa difusa de la interfase sea muy pequeña, dejando prácticamente una estructura de capa externa e interna del plano de Helmholtz.

Con el potencial aplicado, la interfase sufre un rearrreglo de cargas. En la doble capa, si la capa del electrodo se carga positivamente, la capa de la disolución se carga con un número igual de cargas negativas. El exceso de carga en cada una de las capas que conforman la doble capa, refleja el potencial aplicado. La corriente, que es una expresión de la velocidad de reacción, es el resultado de la reacción en el electrodo de trabajo. Esta reacción está controlada por el potencial y el transporte de masa que proporciona la difusión y la convección. Esto significa que la corriente registrada es debida sólo a la difusión de las especies activas y no a la migración.

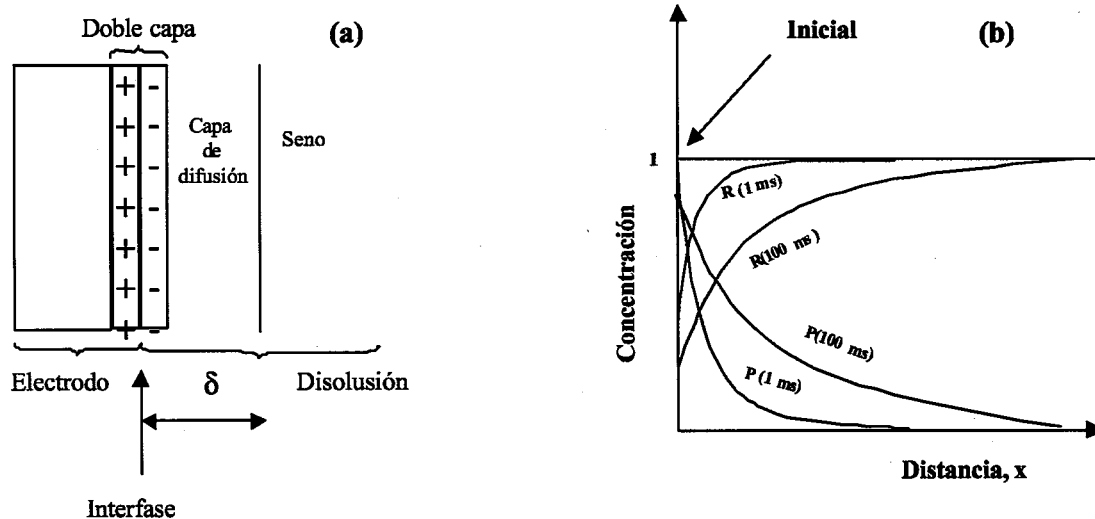


Fig. 1. (a) Esquema de la doble capa electroquímica y la capa difusa. (b) Perfil de concentraciones del reactante (R) y productos (P) en función de la distancia a dos tiempos diferentes: 1 ms y 100 ms después de iniciada la electrólisis.

El contraelectrodo es necesario para llevar la corriente emitida por el electrodo de trabajo. Los electrones pasan a través del circuito externo y provocan en el contraelectrodo, una reacción electroquímica opuesta y de igual magnitud a la que ocurre en el electrodo de trabajo. Experimentalmente sólo se miden las diferencias de potencial; por lo tanto se requiere de un electrodo de referencia independiente que no pase corriente. Debido a que la corriente y el potencial están relacionados, no se pueden controlar simultáneamente, es necesario elegir si la variable a controlar es la corriente o el potencial.

El principio de las técnicas electroquímicas es el registro de la relación corriente-tiempo potencial en un electrodo de trabajo. Es esencial establecer que existen dos tipos de técnicas: Los métodos transitorios y los métodos en estado estacionario. Los métodos transitorios comprenden, entre otras, la voltamperometría cíclica, la cronoamperometría de impulso doble de potencial, y permiten una observación y un estudio cinético de las reacciones electroquímicas rápidas. Sin embargo, en estas técnicas la concentración de la disolución no alcanza un estado estacionario durante la escala de tiempo del experimento. Los métodos estacionarios, como la corriente directa, polarografía, Voltamperometría de disco rotatorio son técnicas muy útiles cuando se complementan con los métodos transitorios. En estado estacionario la velocidad del transporte de masa desde y hacia el electrodo es constante. Los ultramicroelectrodos, presentan la ventaja de que permiten escalas de tiempo más rápidas. Con técnicas en estado estacionario, se pueden

medir coeficientes de difusión ( $D$ ), y determinar el número de electrones involucrados en una reacción redox.

#### A) Voltamperometría cíclica

Es una técnica potenciostática, en la que el potencial es un parámetro que se controla externamente y cambia a una velocidad constante.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (1)$$

El voltamperograma cíclico se obtiene registrando la intensidad de corriente en un electrodo de trabajo estacionario como una función del potencial. El potencial del electrodo se varía linealmente en función del tiempo, a una velocidad de barrido entre  $10^{-3}$  y  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , (aunque en microelectrodos el barrido puede ser hasta  $10^5 \text{ Vs}^{-1}$ ) a partir de un potencial en donde no ocurra una reacción hasta un límite arbitrario  $E_\lambda$ , ubicado cerca del potencial de la reacción electródica. En este límite  $E_\lambda$ , se invierte el barrido de potencial hacia la dirección opuesta y regresa al valor de potencial inicial para cerrar el ciclo (Fig. 2a). El barrido de potencial directo registra, por ejemplo la reacción anódica, y el barrido de potencial inverso registra la reacción catódica del producto que se oxidó cerca del electrodo durante el barrido directo. Al graficar la corriente resultante, en función del potencial, se puede comparar rápidamente la corriente que se obtiene a un determinado potencial cuando el barrido es anódico con la corriente que se obtiene en el mismo potencial cuando el barrido es catódico. Esta técnica, es de gran utilidad cuando se inicia el estudio de un nuevo sistema. En la figura 2a, se muestra el comportamiento de la señal aplicada. En el caso de una reacción de electrodo sencilla, la variación de la intensidad de corriente con el potencial obtenida, es como se indica en la figura 2b.

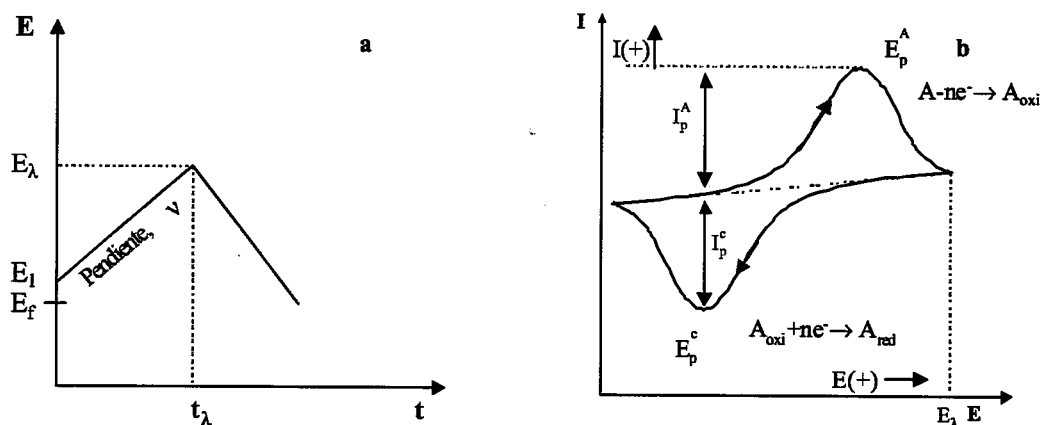


Figura A3.2 Señal aplicada en la voltamperometría cíclica (CV), (a) en donde,  $E_\lambda$  es el potencial de inversión,  $t_\lambda$  el tiempo de inversión del potencial, y  $v$  es la velocidad de barrido del potencial,  $E_1$  es el potencial inicial, y  $E_f$  el potencial final. La respuesta medida se muestra en la figura (b)  $E_p^A$  y  $E_p^C$  es el potencial de pico anódico y catódico, respectivamente.  $I_p^A$  y  $I_p^C$  corresponden a las corrientes de oxidación y reducción.

La caracterización de la voltamperometría cíclica se realiza por parámetros tales como Potencial de pico anódico ( $E_p^A$ ) y catódico ( $E_p^C$ ), las corrientes de pico anódico ( $I_p^A$ ) y catódico ( $I_p^C$ ), el potencial de pico medio catódico ( $E_{p/2}$ ), potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ). Este potencial, utilizado en la polarografía clásica, y está definido de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{A_{red}}}{D_{A_{oxi}}} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$E^{0'}$ , es el potencial formal,  $D_{A_{red}}$  y  $D_{A_{oxi}}$ , son los coeficientes de difusión de las formas reducidas y oxidadas y  $n$  es el número de electrones en la reacción de media celda.

La corriente faradaica que fluye en cualquier tiempo es una medición directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre en la superficie del electrodo, y el potencial del electrodo permite establecer las concentraciones en la superficie del electrodo, las cuales son diferentes de la concentración del seno de la solución. Con el gradiente de concentración en la superficie del electrodo, se puede determinar la corriente de acuerdo a:

$$i(t) = nFAD \left. \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (3)$$

Donde  $n$  es el número de electrones (Faradays  $\text{mol}^{-1}$ ),  $A$  es el área del electrodo, y  $F=96,500$  Faraday $^{-1}$ .

En la forma en que este gradiente de concentración varíe con el tiempo, es la forma como la corriente varía con el tiempo. En los casos en que no se tiene transporte por convección ni migración, esta variación se determina matemáticamente, resolviendo la ecuación que representa la ley de difusión de Fick:

$$\frac{\partial c_{Aoxi}}{\partial t} = D_{Aoxi} \frac{\partial^2 c_{Aoxi}}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$\frac{\partial c_{Ared}}{\partial t} = D_{Ared} \frac{\partial^2 c_{Ared}}{\partial x^2} \quad (5)$$

Con  $A_{oxi}$  presente inicialmente en la solución y suponiendo  $D_{Aoxi} = D_{Ared} = D$ . Las condiciones en la frontera son:

$$t = 0, \quad x > 0, \quad c_{Aoxi} = c_{Aoxi}^{\infty} \quad y \quad c_{Ared} = 0$$

$$t > 0, \quad x = \infty, \quad c_{Aoxi} = c_{Aoxi}^{\infty} \quad y \quad c_{Ared} = 0$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad D \left( \frac{\partial c_{Aoxi}}{\partial x} \right) + D \left( \frac{\partial c_{Ared}}{\partial x} \right) = 0$$

$$\left( \frac{c_{Aoxi}}{c_{Ared}} \right) = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E_e^{\theta}) \right] \quad (6)$$

$$-I = nFD \left( \frac{\partial c_{Aoxi}}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7)$$

Para una velocidad de barrido,  $v$

$$0 < t < \lambda \quad E = E_1 - vt \quad (8)$$

$$t > \lambda \quad E = E_1 - 2v\lambda + vt \quad (9)$$

Donde  $E_1$  es el potencial inicial y  $\lambda$  el tiempo en el cual el barrido de potencial se invierte. La solución de esta ecuación es difícil porque el potencial depende del tiempo, pero para una difusión plana:

$$I_p = -0.4463nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} c_{Aoxi}^{\infty} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (10)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de Randles-Sevcik. A 25 °C esta ecuación se reduce a:

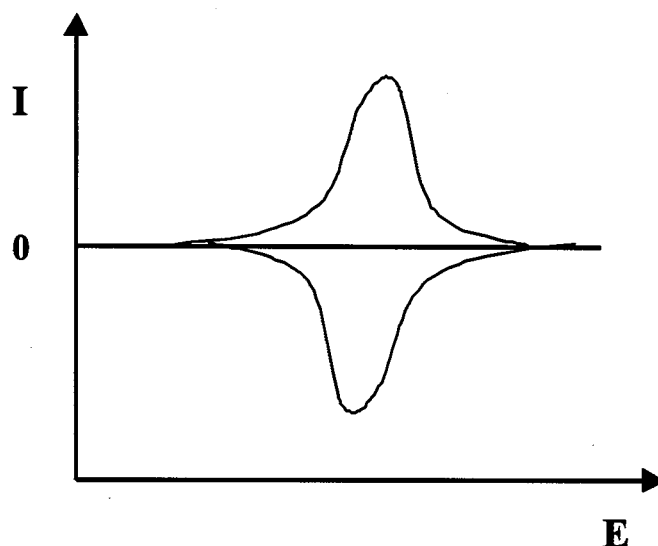
$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} c_{Aoxi}^{\infty} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (11)$$

$I_p$  es la corriente de pico, medida como se muestra en la figura A3.2, y sus unidades están en  $A \text{ cm}^{-2}$ ,  $D$  en  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $\nu$  en  $\text{V s}^{-1}$  y  $c_{Aoxi}^{\infty}$  en  $\text{mol cm}^{-3}$ . Como puede verse, la densidad de corriente de pico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva y a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y del coeficiente de difusión. En la voltamperometría cíclica o voltamperometría cíclica de barrido lineal (LSCV), el control es por difusión. Esto se verifica, si la  $i_p$  es una función lineal de  $\nu^{1/2}$ .

Con la ayuda de la voltamperometría cíclica se pueden estudiar cuantitativamente reacciones que comprenden procesos superficiales, como son los de adsorción, depósito de metales y corrosión.

Cuando el oxidante y el reductor se encuentran en la interfase, los picos voltamperométricos son finos y simétricos, a diferencia de cuando el oxidante y el reductor están en solución. El análisis de estos sistemas no considera efectos por transporte de masa. Si la transferencia de electrones es reversible entonces el voltamperograma que se obtiene es como el de la figura A3.3.

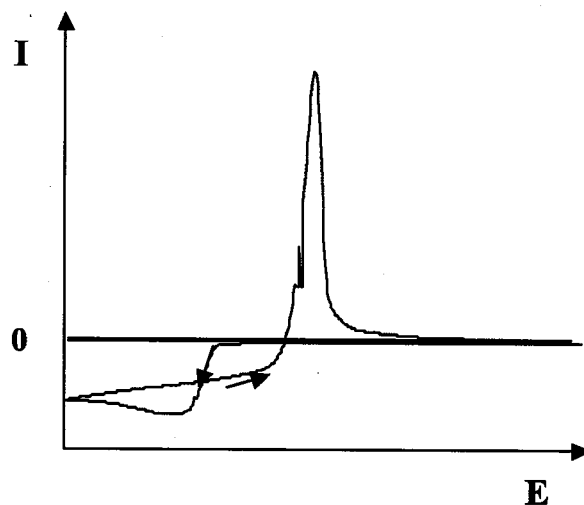
La corriente aumenta casi desde cero a un al valor de la corriente de pico y cae otra vez a cero. También las cargas asociadas a los procesos anódicos y catódicos son iguales.



*Figura A3.3 Voltamperograma cíclico teórico para la reducción de la especie adsorbida Aoxi, y reoxidación del producto. En ambos procesos, las energías libres son iguales, y siguen una isoterma de Langmuir.*

En la figura A3.4, se muestra un ejemplo de un voltamperograma para un proceso de depósito de metales de soluciones diluidas. En el barrido directo, (el depósito), el pico de reducción es muy similar en forma al de los procesos que involucran especies redox solubles en solución, excepto que la corriente de reducción crece de manera más importante con el potencial. Las diferencias principales se ven en el barrido inverso. La corriente residual cruza por encima del barrido directo, mientras que el pico contrario es fino y simétrico. Este último hecho se debe a que la especie se deposita sobre el electrodo y por lo tanto no necesita difundir para oxidarse. El área bajo el pico inverso corresponde a la cantidad de material depositado sobre el electrodo durante el barrido directo. El segundo cruce sobre el voltamperograma corresponde al potencial de equilibrio (para  $M/M^{n+}$ ) y la diferencia de potencial entre este punto y el potencial al cual comienza el depósito sobre el barrido directo corresponde al sobrepotencial de nucleación. Cabe aclarar que el sobrepotencial de nucleación del primer barrido es generalmente más grande que de los barridos subsecuentes, y de los diferentes métodos de preparación de la superficie.





*Figura A3.4 Voltamperograma cíclico de una reacción de depósito de metal,  $E_e$ , corresponde al potencial de equilibrio*

Las películas de pasivación, permiten una estabilidad en muchos metales y aleaciones. Fundamentalmente es una película insoluble de una sal metálica u óxido, que se forma sobre el electrodo de acuerdo a la siguiente reacción:



Estas películas protegen al metal y evitan su disolución. En la figura A3.5 se muestra un voltamperograma típico de casos de pasivación, La corriente inicialmente aumenta con el crecimiento de la película pasivante a través de la superficie del electrodo, y cae rápidamente conforme la superficie se hace pasiva. Dependiendo de la reversibilidad del sistema la capa de pasivación puede ser o no extraída cuando el potencial de barrido se invierte.

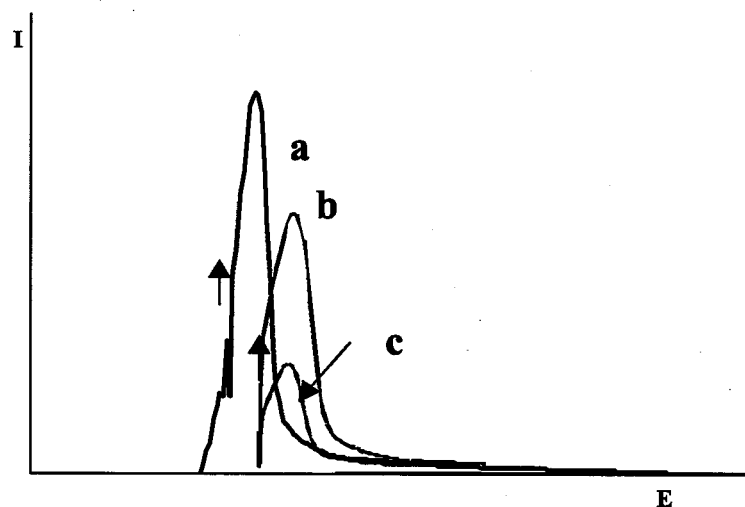


Figura A3.4 Barridos de potencial lineal para diferentes aceros en  $H_2SO_4$  ( $2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a una velocidad de barrido de potencial de  $3 \text{ mV s}^{-1}$ . (a) acero 304, (b) acero 800, (c) acero 316 L.

### B) Cronoamperometría

En este método se aplica un pulso de potencial al electrodo de trabajo. La corriente resultante se mide en función del tiempo. La señal que se aplica y la respuesta medida se observan en la figura A3.5

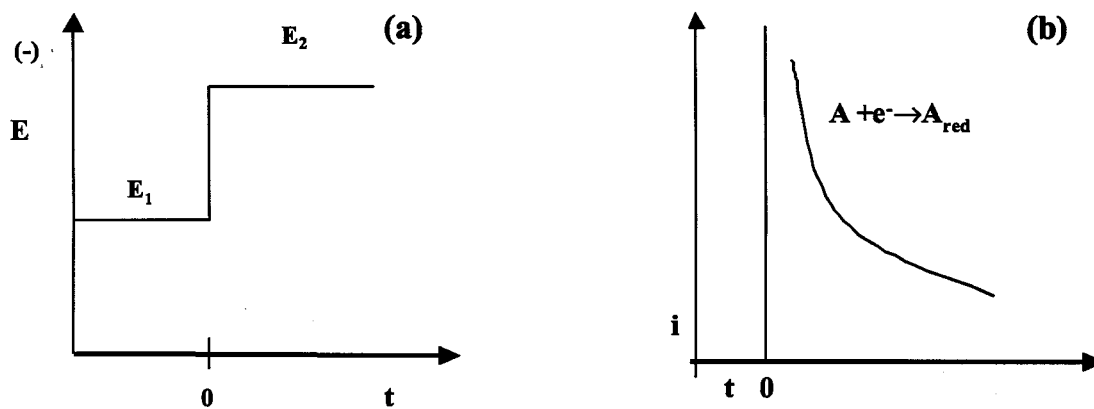


Fig. A3.5 Cronoamperometría de pulso de potencial doble. (a) Forma de la a señal que se aplica. (b) Señal de la respuesta medida.

El potencial inicial  $E_1$  se fija a un valor en que pueda ocurrir el proceso de oxidación o de reducción. Por otro lado, se puede fijar también un potencial al cual la cinética del proceso de

reducción simple:  $A + ne^- \rightleftharpoons A_{red}$ , sea tan rápido que la especie A, no exista en el electrodo, su concentración superficial cae casi a cero. La corriente que resulta es la suma de la contribución capacitiva (tiene un decrecimiento rápido que modifica la constante de tiempo del circuito) y otra faradaica, ésta está ligada a los fenómenos de difusión en la solución.

Para la reacción  $A + ne^- \rightleftharpoons A_{red}$ , la corriente de difusión está determinada por la siguiente expresión matemática:

$$i(t) = \frac{nFAD_{Aox}^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[ \frac{C_A^0}{1 + (D_A / D_{Ared})^{1/2} \rho} \right] \quad (13)$$

F= Constante de Faraday

A= Área superficial del electrodo

t= tiempo

$D_A$  y  $D_{Ared}$  = Coeficientes de difusión de las especies electroactivas de oxidación y de reducción, respectivamente.

$C_{Aox}^0$  = concentración de la especie A al tiempo t=0

$\rho$  = Es la expresión de la Ley de Nernst que traduce la reversibilidad del sistema, y se determina con la siguiente ecuación:

$$\rho = \exp \frac{nF}{RT} (E - E^0) \quad (14)$$

Cuando el potencial impuesto E, es más negativo que el potencial  $E^0$ , se puede considerar prácticamente nula  $\rho$ . A partir de esta consideración, se obtiene la expresión matemática de la corriente límite de difusión, llamada ecuación de Cottrell.

$$i(t) = i_D(t) = \frac{nFAD_{ox}^{1/2} C_{ox}^0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (15)$$

$n$  representa el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica.

### Cronocoulombimetría.

La medición del tiempo en dependencia del flujo de carga es un procedimiento conocido como cronocoulombimetría. En la figura A3.6A se describe el pulso de potencial que se aplica al electrodo y en A3.6B la corriente resultante. La corriente está conformada por dos componentes: La corriente obtenida por la ecuación de Cottrell, más una corriente de carga,  $i_c$ . Esta corriente de carga, se observa aplicando el pulso de potencial en ausencia del reactante, en la Figura A3.6B la corriente de carga disminuye más rápidamente que la corriente de Cottrell y se vuelve cero una vez que la capacitancia interfacial se ha cargado.

La carga que pasa a través del electrodo es el tiempo de integración de las dos componentes de la corriente:

$$Q = \int F n A C^b \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} dt + \int i_c dt \quad (16)$$

$$Q = 2 F n A C^b \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} + Q_c \quad (17)$$

$Q_c$  es la carga que pasa dentro de la capacitancia interfacial cuando el potencial del electrodo va de  $E_1$  a  $E_2$ . En la figura A3.6C se muestra la respuesta Carga-tiempo estimada por la ecuación (17). La línea punteada en donde  $Q = Q_c$  representa la respuesta en la ausencia de reactantes.

De acuerdo con la ecuación (17), la gráfica de  $Q$  vs.  $t^{1/2}$  debe ser lineal con interrupción en  $Q_c$  y la pendiente es proporcional a la concentración del reactante.

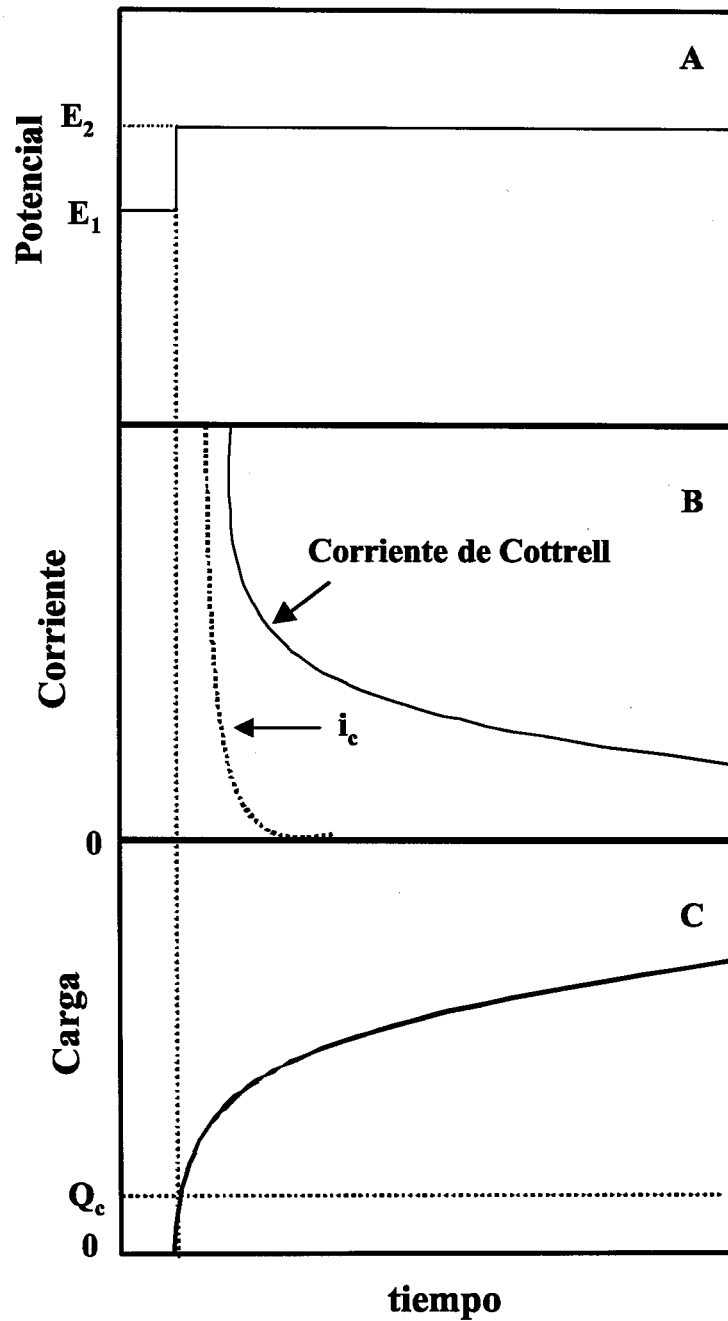


Figura A3.6 Comportamiento temporal del potencial del electrodo, y la carga en la cronocoulometría. (A) El potencial, a un tiempo  $t$ , va de  $E_1$  a  $E_2$ . (B) La corriente que se obtiene como respuesta al pulso de potencial (línea continua). La Curva punteada es la corriente que se obtiene cuando el experimento se repite en ausencia de reactantes; (C) Las Integrales-tiempo de las dos curvas en B.