



Casa abierta al tiempo

CBI

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS
EN pH Y POTENCIAL PARA LA ELECTRODISOLUCIÓN
DE UN CONCENTRADO DE GALENA
EN MEDIO DE PERCLORATOS**

TESIS QUE PRESENTA EL
I. Q. JOSÉ LUIS NAVA MONTES DE OCA
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUÍMICA

JULIO 2001

MATRICULA: 99180639

Director de Tesis: Dra. M. Teresita Oropeza G.
Co-Director: Dr. Ignacio González M.

Handwritten signatures of the thesis director and co-director.

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE ELECTROQUÍMICA**

JULIO DEL 2001.

A:

Mi esposa Zoraida.
Por nutrir mi vida con tu amor.

Mis padres

REPOSICIÓN DE DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

Dios.

IT 115762 Julia

AGRADECIMIENTOS

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

A los H. miembros del jurado :

Dr. Ignacio González Martínez

Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán.

I. Carlos Lara Valenzuela

Dr. Marcos Monrroy Fernández.

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Por las aportaciones y sugerencias realizadas al presente trabajo.

A la **Dra. Mercedes T. Oropeza Guzmán** y al **Dr. Ignacio González Martínez**. Por la confianza y paciencia que me han tenido.

Agradezco a la gerencia de procesamiento de minerales del CIDT de Servicios Industriales Peñoles por el financiamiento económico otorgado a este proyecto de investigación y por las muestras de mineral.

José Luis

Julio 2001.

Resumen

225974

El proceso pirometalúrgico tradicional para separar plomo, bismuto y plata a partir de concentrados de galena, produce emisiones de gases de combustión con altos contenidos de dióxidos de azufre y polvos finos que se dispersan en el aire. Este grave problema de contaminación ha llevado a buscar alternativas en la ruta hidrometalúrgica (a través de la electroquímica). Sin embargo, hasta el momento todavía no se cuenta con un proceso de escala industrial que sustituya a este tratamiento pirometalúrgico.

En la presente investigación, se llevó a cabo un estudio electroquímico de un concentrado de galena en medio acuoso de percloratos con el propósito de encontrar las condiciones óptimas en pH y potencial para su electrodisolución. Con base en este estudio se podrá desarrollar un reactor que permita la electrorecuperación de plomo, a partir de un concentrado de galena, que represente una alternativa que evite los problemas de contaminación ambiental generada por los procesos pirometalúrgicos.

A través del estudio de microelectrólisis sobre CPE-galena, se encontró que la oxidación de galena de acuerdo a la reacción $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$, es llevada a cabo en una ventana de potencial de $0.50 \leq E \leq 0.60 \text{ V vs SCE}$. Mientras, que la oxidación de galena a estados de oxidación mayores (como tiosulfatos y sulfatos), se lleva a cabo a $E > 0.60 \text{ V vs SCE}$. Estos dominios de potencial mostraron independencia con el pH.

Los resultados mostraron que la disolución anódica de galena es cinéticamente favorecida con el pH, dado que a $\text{pH} = 0$, la electrodisolución fue mayor que a $\text{pH} = 2$.

Las experiencias de macroelectrólisis mostraron que la electrodisolución de galena masiva podrá ser llevada a cabo con éxito.

INDICE

Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	3
1.1.1. Proceso pirometalúrgico	3
1.1.2. Proceso hidrometalúrgico	4
1.1.3. Proceso de electrolixiviación	7
1.1.4. Mecanismo de disolución anódica de galena	7
1.2 Objetivo	9
Capítulo 2. Planteamiento experimental	11
2.1 Estrategia experimental	11
2.1.1. Mecanismo de galena en CPE-galena	12
2.1.1.1. procesos de reducción de galena	12
2.1.1.2. Procesos de oxidación de galena	12
2.1.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometrías en CPE-galena	12
2.1.3. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución de galena, después de una electrólisis a potencial constante en CPE-galena	12
2.1.4. Experiencias de macroelectrólisis en galena masiva. Disolución anódica a potencial de electrólisis controlado.	13
2.2. Experimental	14
2.2.1 Materiales y reactivos	14
2.2.2. Equipo y procedimientos	14
Capítulo 3. Galena en medio de percloratos a pH = 0.	17
3.1. Mecanismo de galena en medio de percloratos a pH = 0	17
3.1.1. Procesos de reducción de galena	19
3.1.2. Procesos de oxidación de galena	23
3.1.2.1. Oxidación de galena a bajos potenciales	28
3.1.2.2. Oxidación de galena a altos potenciales	29
3.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometría	31
3.3 Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución	

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
CENTRO DE SERVICIOS
DOCUMENTALES - BIBLIOTECA

anódica de galena, después de una electrólisis a potencial constante	34
3.4. Conclusiones	42
Capítulo 4. Galena en medio de percloratos a pH = 2.	43
4.1. Mecanismo de galena en medio de percloratos a pH = 2	43
4.1.1. Procesos de reducción de galena	45
4.1.2. Procesos de oxidación de galena	48
4.1.2.1. Oxidación de galena a bajos potenciales	52
4.1.2.2. Oxidación de galena a altos potenciales	54
4.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometría	55
4.3 Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica de galena, después de una electrólisis a potencial constante	58
4.4. Conclusiones	66
Capitulo 5. Electrodisolución de galena en medio de percloratos.	
Efecto del pH.	67
5.1. Comparación del comportamiento electroquímico de la disolución anódica de galena a pH = 0 y pH = 2. Estudio voltamperométrico sobre CPE-galena.	67
5.2. Efecto del pH en los productos de electrodisolución anódica de galena, después de una electrodisolución a potencial constante sobre CPE-galena. Caracterización voltamperométrica.	71
5.3. Electrodisolución de galena masiva	79
5.3.1. Identificación por espectroscopia de infrarrojo de las especies insolubles de azufre formadas durante la electrodisolución de galena masiva	81
5.3.2. Caracterización voltamperométrica de las especies insolubles de azufre formadas durante la electrodisolución de galena masiva	82
5.4. Conclusiones	86
Capitulo 6. Conclusiones Generales	87
Referencias	89

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1. Introducción

En la industria minero-metalúrgica, se cuenta con procesos de extracción de tipo pirometalúrgicos para obtener metales a partir de concentrados minerales, como son los sulfuros metálicos. Un ejemplo de este tipo de procesos es el tratamiento tradicional para separar plomo, bismuto y plata a partir de concentrados de galena, durante el cual se producen emisiones de gases de combustión con altos contenidos de dióxidos de azufre y polvos finos que se dispersan en el aire. Este grave problema de contaminación ha llevado a buscar alternativas en la ruta hidrometalúrgica; sin embargo, hasta el momento todavía no se cuenta con un proceso de escala industrial que sustituya al tratamiento pirometalúrgico que se le da a los concentrados de galena. Ante las desventajas ecológicas de los procesos pirometalúrgicos, resulta relevante motivar un avance en el desarrollo de tecnología electroquímica para la separación de plomo, a partir de galena, que permita ahorrar en costos y sobre todo que asegure la conservación del medio ambiente.

En los procesos hidrometalúrgicos, durante la etapa de lixiviación, el sulfuro se oxida a azufre elemental, o a compuestos de azufre con estados de oxidación más altos, utilizando agentes oxidantes. Estos procesos son conocidos como de disolución oxidativa, ya que las reacciones que ocurren involucran procesos de transferencia de carga, dado que el oxidante se reduce y el mineral se oxida. Sin embargo si el agente oxidante modifica el potencial anódico en la superficie del mineral, y si el mineral alcanza una conductividad que permita un proceso dependiente del potencial, es posible entonces sustituir al agente oxidante químico, por un potencial aplicado externamente.

Como antecedente a las disoluciones electroquímicas de sulfuros metálicos, se cuenta con la presencia comercial del proceso de electrolixiviación de concentrados de níquel [Lu et. al., 2000; Page et. al., 1992; Spence & Cook, 1964]. Ante esta posibilidad, se han realizado estudios encaminados a implementar un proceso análogo para el concentrado de galena, PbS [Paramguru et. al. 1981; ibid. 1988; Subhasis et. al., 1989; Lamache et. al., 1981]. En estos trabajos se han diseñado celdas tipo “batch”, teniendo como ánodo el concentrado masivo de galena, y como cátodo, electrodos de Pb metálico. Sin embargo,

para la disolución anódica de galena es indispensable la comprensión de los procesos que se llevan a cabo durante ésta, con el propósito de hacer una electrorecuperación más efectiva del metal a partir del concentrado.

Se ha reportado que durante la electrodisolución anódica de galena pueden formarse complejos insolubles con los cationes de plomo sobre la superficie de galena, los cuales inhiben la electrodisolución de este sulfuro metálico. Por esta razón, se han estudiado diferentes baños electrolíticos, destacando que en medio de percloratos a condiciones de pH ácidas, el proceso electrodisolución es favorecido[Ahlberg & Asbjornsson, 1993; Cisneros-González et. al., 2000; Gardener & Woods, 1979; Paul et. al., 1978; Sivienas & Faulkes, 1984].

Cisneros-González et. al., muestran que durante la disolución anódica de galena, en medio de ácido perclórico , las especies de azufre pueden ser oxidadas en diferentes estados de oxidación en función del potencial aplicado (como azufre elemental, tiosulfatos y sulfatos principalmente). Diversos estudios han demostrado que el S(0) producido anódicamente sobre la superficie de galena incrementa la resistencia del electrodo, pasivando la electrodisolución de este sulfuro metálico[Dandapani & Ghali, 1982; Paul et. al., 1978; Paramguru et. al., 1981; Subhasis et. al., 1989]. Además, Paul et. al. Pusieron en evidencia que la presencia de especies insolubles de tiosulfatos y sulfatos de plomo en la interfase, inhiben la electrodiolución de este concentrado mineral.

Tomando en consideración lo antes mencionado, el objetivo de este trabajo de tesis, es mostrar la naturaleza de las diferentes especies de azufre formadas durante la electrodisolución anódica de galena en medio ácido de percloratos. Además, de mostrar la influencia que estas especies tienen durante la electrodisolución de este concentrado mineral. De esta manera, se pretende encontrar la condición óptima en el potencial de electrodisolución de galena y pH, con miras a su utilización en el desarrollo de un reactor electroquímico que permita la electrorecuperación de plomo a partir de un concentrado de galena. Para lo cual, se estudió el mecanismo de un concentrado de galena a pH = 0 y pH = 2 en medio de percloratos por voltamperometría cíclica. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio del estado superficial de la galena después de que ésta fue sometida a una

microelectrólisis a potencial constante. Estos experimentos fueron llevados a cabo sobre Electroodos de Pasta de Carbon-galena, CPE-galena (por sus siglas en Inglés). Finalmente, se procedió a demostrar la posibilidad de lograr una electrolixiviación de galena sobre un electrodo masivo de este concentrado mineral.

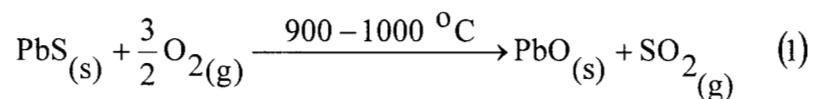
1.1. Antecedentes

1.1.1. Proceso Pirometalúrgico

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

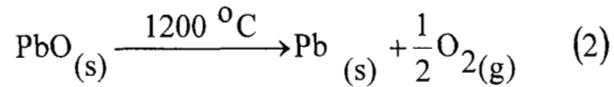
En este trabajo, se hace énfasis en el proceso de la fundición, por ser el que representa un riesgo mayor de contaminación. Este proceso se describe a continuación:

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



El SO₂ gas pasa por una columna de lavado por absorción, para quitar las trazas de otras sustancias que pudieran venir arrastradas; posteriormente, este gas se introduce a un reactor catalítico para producir SO₃ que se utiliza en la planta de producción de H₂SO₄.

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



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

El proceso pirometalúrgico en general trae consigo muchas operaciones unitarias (ver *figs. 1.1 y 1.2*). Además, este proceso no es amigable al ambiente, ya que la reacción (1) contamina por la producción de $\text{SO}_{2(g)}$, además de partículas finas que se dispersan en el aire.

Tomando en consideración la complejidad de este proceso pirometalúrgico, resulta muy atractivo hacer uso de un proceso hidrometalúrgico, que a través de procesos electroquímicos permita una recuperación directa del plomo a partir de su sulfuro. La principal ventaja de este proceso alternativo, es la conservación del medio ambiente, además de la posibilidad de reducir el número de operaciones unitarias.

1.1.2. Proceso hidrometalúrgico.

En la hidrometalurgia, se utilizan medios de lixiviación para lograr la disolución de galena, donde los ácidos juegan el papel principal durante la disolución de este concentrado mineral. Los ácidos más empleados son el nítrico, clorhídrico, sulfúrico y mezclas entre ellos. Como agentes oxidantes los más comunes son: oxígeno, ión férrico, ácido sulfúrico concentrado, e hipoclorito de sodio.

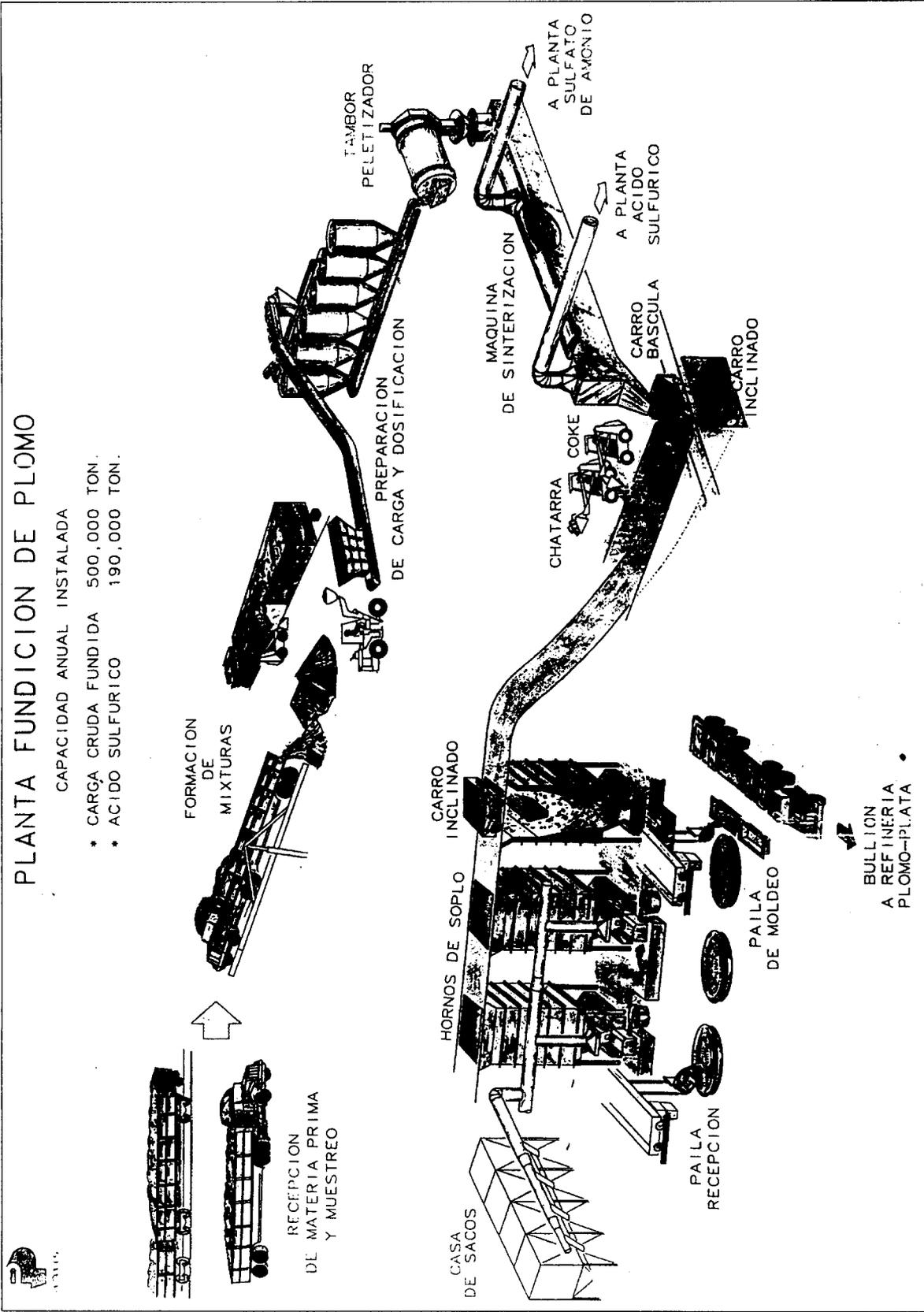


fig. 1.1. Fundición del Plomo.

CAPACIDAD ANUAL INSTALADA

- ORO 170.000 ONZAS
- PLATA 47.500.000 ONZAS
- PLOMO 180.000 TON.
- BISMUTO 800 TON.

REFINERÍA DE PLOMO PLATA

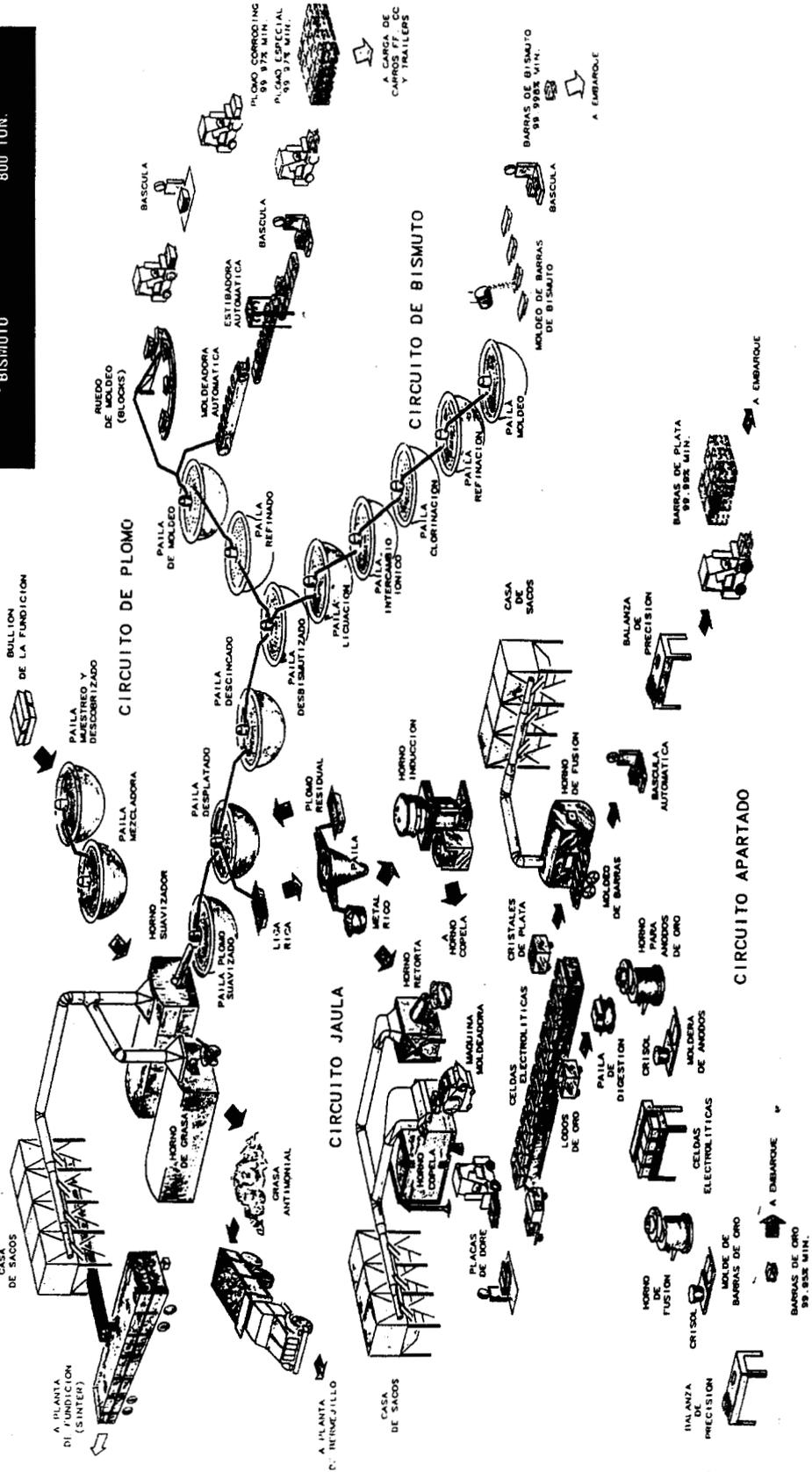


fig. 1.2. Refinería Plomo-Plata.

1.1.3. Proceso de electrolixiviación

Con la presencia comercial del proceso de electrolixiviación de concentrados de níquel en medio acuoso, desarrollado por la “International Nickel Company of Canada Ltd. At Thomson”[Lu et. al., 2000; Page et. al., 1992; Spence & Cook, 1964], se ha desarrollado una tarea encaminada para implementar un proceso análogo para el concentrado de galena, PbS. Paramguru, et. al. diseñaron un reactor tipo “batch” para estudios de laboratorio poniendo como ánodo un electrodo compacto de grafito-galena (6:94 % peso), que permitió la disolución anódica del plomo a partir de su sulfuro. Paramguru et. al. seleccionaron carbón como aglomerante por que disminuye la resistividad del ánodo. Además, como cátodos seleccionaron barras de plomo metálico para hacer que el proceso de reducción del ion $Pb(II)/Pb(0)$, no se encuentre influenciado por el material del sustrato.

Es importante mencionar que el principal problema que presenta este tipo de procesos, es que la resistencia a la transferencia de carga durante la disolución anódica de galena, aumenta gradualmente con el tiempo de electrólisis, dado que la formación de especies sólidas de azufre y óxidos de plomo pasivan la electrodisolución[Lamache et. al., 1981, Paramguru et. al., 1988]. Por esta razón, se han desarrollado diversos estudios sobre el diseño del ánodo, y aún se tiene este problema[Paramguru et. al., 1988; Subhasis et. el., 1989].

Tomando en consideración lo antes mencionado, es indispensable el entendimiento de los procesos que se llevan a cabo durante la electrodisolución de galena con el propósito de hacer una efectiva electrorecuperación del plomo a partir de su sulfuro.

1.1.4. Mecanismo de disolución anódica de galena.

En soluciones de ácido sulfúrico se ha reportado que la baja solubilidad del plomo en este medio, no favorece la electrodisolución de galena[Dandapani & Ghali, 1982]. Por otro lado, se ha demostrado que, en medio neutro o alcalino, es más difícil la disolución anódica de galena que en medio ácido[Gardener & Woods, 1979].

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

En ácido perclórico, el ion perclorato en 1 M es altamente estable y no forma complejos con cationes metálicos[Peters & Majima, 1968]. Por esta razón, se ha realizado un amplio estudio del comportamiento de concentrados de galena en ácido perclórico[Ahlberg & Asbjornsson, 1993; Cisneros-González et. al., 2000; Gardener & Woods, 1979; Paul et. al., 1978; Sivienas & Faulkes, 1984]. Albergh & Abjorsson ponen en evidencia las reacciones anódicas y catódicas del PbS en función del potencial en medio de percloratos, realizando estudios de voltamperometría cíclica en Electroodos de Pasta de Carbón-galena, CPE-galena. La utilización de estos electrodos evita los problemas de baja reproducibilidad que se presentan en los electrodos masivos[Cruz et. al., 1997; ibid. 2000; Lázaro, 1997]. Para confirmar su versatilidad y conveniencia, es importante mencionar que Ahlberg & Asbjornsson compararon el comportamiento electroquímico de la galena masiva contra un CPE-galena, concluyendo que la pasta de carbón no influye en la naturaleza electroquímica de la galena[Gerischer, 1990].

Cisneros-González et al., realizaron un estudio completo del mecanismo de las reacciones anódicas y catódicas para un concentrado de galena en medio de percloratos a pH = 2.0, usando voltamperometría cíclica. En este estudio, se encontró que los productos de electrodisolución de galena son dependientes del potencial aplicado y que para $E < 0.56$ V vs SCE la galena se oxida, formando azufre elemental y Pb(II). Así mismo, se mostró que la galena puede ser llevada a estados de oxidación más altos como tiosulfato y sulfato a potenciales de $E > 0.60$ V vs SCE.

De acuerdo a la bibliografía[Dandapani & Ghali, 1982; Paul et. al., 1978; Paramguru et. al., 1981; ibid. 1988; Subhasis et. al., 1989], se encontró que el azufre producido anódicamente sobre la superficie de galena incrementa la resistencia del electrodo, pasivando la electrodisolución de este sulfuro metálico. Sin embargo, Gardener & Woods encontraron

que el azufre elemental producido sobre ciertos sitios activos de galena, es cristalino con suficiente porosidad, permitiendo así una disolución continua de galena. Por otro lado, Paul et. al., Sivienas & Faulkes, mostraron que a $\text{pH} = 0$, en un medio de percloratos, se favorece la electrodisolución de galena respecto a valores de pH menos ácidos.

1.2. Objetivo

Encontrar las condiciones óptimas en pH y potencial de electrodisolución de un concentrado de galena en medio de percloratos, con miras a su utilización en el desarrollo de un reactor para la electrorecuperación de plomo a partir de un concentrado de galena; que como alternativa evite los problemas de contaminación ambiental generada por los procesos pirometalúrgicos. Para lo cual, se trazaron los siguientes objetivos particulares:

1. Estudiar el mecanismo de un concentrado de galena en medio de percloratos a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$, sobre CPE-galena.
2. Hacer un estudio de las diferentes especies de azufre producidas durante la electrodisolución de galena, a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$, utilizando CPE-galena, con el propósito de demostrar si estas especies de azufre tienen un carácter pasivante sobre la electrolixiviación de este concentrado mineral.
3. Encontrar la condición óptima en pH y potencial de electrodisolución de galena.
4. Demostrar la posibilidad de lograr una disolución electroquímica de un concentrado masivo de galena.

Capítulo 2
Planteamiento experimental

Capítulo 2. Planteamiento Experimental.

Con el propósito de encontrar las condiciones óptimas en pH y potencial de electrodisolución de un concentrado de galena en medio de percloratos, en el presente capítulo se hace énfasis en la estrategia experimental desarrollada para alcanzar este objetivo. Además, se describe el tipo de materiales y reactivos, así como los equipos y dispositivos empleados en este trabajo experimental.

2.1. Estrategia Experimental.

La estrategia experimental fue resumida en dos bloques principales: (1) Experiencias de microelectrólisis sobre Electrodos de Pasta de Carbón-galena, CPE-galena, y (2) experimentos de macroelectrólisis sobre galena masiva. Los estudios fueron llevados a cabo en medio de percloratos a pH = 0 y pH = 2. A continuación se describen cada una de estas metodologías experimentales.

2.1.1. Estudio voltamperométrico del mecanismo de galena a través de CPE-galena.

Con el propósito de observar los procesos de reducción y oxidación de galena, se llevó a cabo un estudio voltamperométrico de galena sobre un CPE-galena (80:20 % peso) en solución de percloratos a pH=0 y pH = 2. El intervalo de estudio se estableció de 1.0 a -1.0 V y la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹. Se seleccionó esta velocidad de barrido, dado que estudios de caracterización sobre CPE-mineral no requieren de velocidades de barrido lentas como son requeridas sobre electrodos sólidos o sobre CPE-mineral con aglomerante conductor[Ahlberg & Asbjornsson, 1993].

Los estudios fueron llevados a cabo en una celda típica de tres electrodos, la cual se describe más adelante.

2.1.1.1. Procesos de reducción de galena.

Para identificar los procesos de reducción de galena, se realizó un estudio voltamperométrico en la dirección negativa cambiando el potencial de inversión negativo, $E_{\lambda-}$. El intervalo de estudio estuvo comprendido entre $-0.8 \leq E_{\lambda-} \leq -0.6$ V vs SCE, con incrementos de 0.1 V. El potencial de circuito abierto fue de 0.1 V y los voltampertogramas también fueron obtenidos a 100 mV s^{-1} .

2.1.1.2. Procesos de oxidación de galena.

El estudio voltamperométrico, cambiando los potenciales anódicos de inversión, $E_{\lambda+}$, se realizó con el fin de acotar la zona de potencial donde la galena se oxida a los diferentes estados de oxidación de azufre. Los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, estuvieron comprendidos en $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70$ V con incrementos de 0.2 V. El límite catódico, $E_{\lambda-}$, se mantuvo constante en -0.65 V.

2.1.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometría en CPE-galena.

En la presente sección, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico con el propósito de analizar la evolución de la interfase en función del tiempo durante la disolución anódica de galena. Este estudio permite detectar procesos de pasivación que se pudieran presentar durante la electrodisolución de este concentrado mineral. El estudio cronoamperométrico fue llevado a cabo imponiendo un pulso de oxidación sobre el CPE-galena durante 180 s. Los pulsos de potencial estuvieron comprendidos entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V.

2.1.3. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución de galena, después de una electrólisis a potencial constante en CPE-galena.

Este estudio fue llevado a cabo para identificar a los productos formados en la interfase durante la electrodisolución de un concentrado de galena en medio de ácido de percloratos. Para lo cual, se realizaron experimentos de microelectrólisis sobre CPE-galena a potencial

constante y por voltamperometría cíclica, se caracterizó el estado superficial de la galena después de su electrodisolución.

La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un potencial de electrólisis constante sobre el CPE-galena durante 60, 120 y 180 segundos.
- II) Una vez hecho el paso I, este mismo electrodo reposa 30 s dentro de la misma celda.
- III) Inmediatamente después del paso II, se traza el voltamperograma.

2.1.4. Experiencias de macroelectrólisis en galena masiva. Disolución anódica a potencial de electrólisis controlado.

Se realizaron experimentos de macroelectrólisis sobre galena masiva, con el propósito de demostrar que la electrodisolución de galena puede ser exitosa, con miras a su utilización en el desarrollo de un reactor para la electrorecuperación de plomo a partir de un concentrado de galena, trabajo que se desarrollará en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la UAM-I..

Para las experiencias de macroelectrólisis, se utilizó una celda dividida. Se seleccionó este tipo de celda, para mantener el pH constante en el compartimiento anódico, para así poder realizar un análisis efectivo tanto del plomo disuelto en el seno de la solución, como de los productos de disolución anódica formados en la superficie de la galena. Esta celda es descrita a detalle más adelante.

Las electrólisis fueron llevadas a cabo a un potencial de electrólisis constante durante un periodo de 8 horas. Se realizaron varias electrólisis en un intervalo de $0.54 \leq E \leq 1.00$ V. Estas experiencias fueron llevadas a cabo a pH = 0 y pH = 2. La cuantificación de Pb(II) disuelto en el baño electrolítico, fue hecha por absorción atómica.

Después de cada electrólisis, la galena fue secada en un desecador con sílica gel. Sobre la galena electrólizada, se realizó un estudio de espectroscopía de infrarojo, con el propósito

de detectar especies de azufre. Además, también se llevó a cabo un estudio de caracterización voltamperométrica preparando un composite, CPE-galena-electrolizada (80:20 peso), de acuerdo a la metodología que se describe más abajo.

2.2. Experimental

2.2.1. Materiales y reactivos.

Se utilizó un concentrado de galena obtenido de un proceso de flotación proporcionado por Servicios Industriales Peñoles (México). Su composición por compuesto (% peso), se muestra en la **tabla 2.1**. El tamaño de partícula es de 200 mallas. Los reactivos empleados fueron de grado analítico. El agua desionizada (Millipore™) empleada presentó una resistencia específica de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. El baño electrolítico se mantuvo con atmósfera de nitrógeno antes y durante los experimentos. Por otro lado, se utilizó fieltro de grafito, Alfa Aesar con 99.9 % de pureza.

tabla 2.1. Composición de un concentrado de galena proporcionado por Servicios Industriales Peñoles S. A de C. V.

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

2.2.2. Equipo y procedimientos.

2.2.2.1. Para experimentos de microelectrólisis sobre CPE-galena.

Para los estudios de microelectrólisis se empleó una celda típica de tres electrodos, ver **fig. 2.1**. Esta celda contó con baño de temperatura. Los estudios voltamperométricos fueron realizados usando un potenciostato-galvanostato EG&G PAR 273 acoplado a una PC con interfase de adquisición GPIB.

El electrodo de trabajo está compuesto con polvo de grafito y galena (CPE-galena), 80:20 % peso, en peso utilizando aceite de silicón como aglomerante. La mezcla se hizo con 0.8 g de grafito y 0.2 g de galena con 0.2 ml de aceite de silicón y la homogenización fue cuidadosamente realizada en un mortero de ágata. La pasta resultante se aglomeró en una jeringa de 7 cm de longitud y 0.2 cm de diámetro interno y se utilizó el émbolo de la jeringa para remover la pasta ya trabajada; una vez llevado a cabo esto, se homogenizó la superficie usando una lija de sílice grado 600, para su siguiente experiencia.

El cálculo de las densidades de corriente fue considerando el área transversal del CPE-galena, dado que hacer una estimación del área superficial de la especie electroactiva en este tipo de electrodos no es fácil. Por lo tanto, teniendo en cuenta una mezcla uniforme en la pasta, se considera a la sección transversal en contacto con el electrolito, para hacer la estimación de la densidad de corriente, el área fue 0.0314 cm^2 .

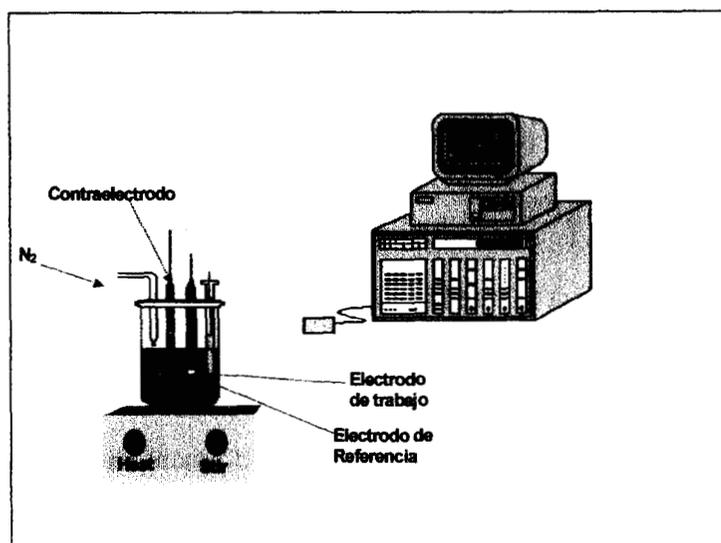


fig. 2.1. Celda para estudios de microelectrólisis.

2.2.2.2. Para experimentos sobre galena masiva.

El dispositivo experimental para llevar a cabo estos experimentos, se muestra en la *fig. 2.2*. El ánodo de bolsa de grafito, *fig. 2.2 (a)*, tuvo dimensiones de 3.5 cm de ancho y 4.5 cm de altura, el espesor fue de 0.56 cm. Dentro de esta bolsa, se adicionó 15 gramos de concentrado de galena. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo, *fig. 2.2 (b)*, y como referencia un Electrodo de Calomel Saturado, SCE, *fig. 2.2 (c)*.

En este dispositivo experimental se utilizó un puente salino de NaNO_3 saturado, *fig. 2.2 (d)*. Este puente es de vidrio Pyrex de 1.1 cm de diámetro y los extremos están sellados con alambre de Pt. Se utilizó un contraelectrodo de grafito, dado que un electrodo de plomo se disuelve en el baño electrolítico de estudio.



fig. 2.2. Celda electroquímica para la electrolixiviación masiva de un concentrado de galena con ánodo de bolsa de grafito. (a) ánodo de bolsa de grafito, (b) electrodo auxiliar (barra de grafito), (c) electrodo de referencia y (d) puente salino.

La selección de la celda dividida fue con el propósito de mantener el pH constante en la semicelda anódica, para así poder comprobar que la disolución anódica del concentrado masivo de galena, es llevado a cabo con éxito.

Para cuantificar la cantidad de plomo disuelta en el baño durante la electrólisis, se utilizó un equipo de absorción atómica Perkin Elmer 3110.

En la identificación de especies sólidas de azufre sobre la galena electrolizada, se utilizó un equipo de infrarrojo Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Paragon 100.

Capítulo 3
Galena en medio de percloratos a pH = 0

BIBLIOTECA

Capítulo 3. Galena en medio de percloratos a pH = 0

En el presente capítulo se estudia el mecanismo de un concentrado de galena en medio de percloratos a pH = 0. Además, se establecen las zonas de potencial donde la galena es oxidada a los diferentes estados de oxidación para el azufre. Por otro lado, se llevó a cabo un estudio del estado superficial de la galena después de que ésta fue sometida a una electrólisis, con el propósito de identificar especies de azufre que pudieran inhibir la electrodisolución de este concentrado mineral.

3.1. Mecanismo de Galena en medio de percloratos a pH = 0.

En la *fig. 3.1*, se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena (80:20 % peso) en solución de percloratos a pH=0, sin agitación de electrolito. El barrido de potencial fue iniciado en dirección negativa y positiva a partir del potencial de circuito abierto, OCP (por sus siglas en Inglés), que fue de 0.1 V vs SCE. El intervalo de estudio se estableció de 1.0 a -1.0 V y la velocidad de barrido fue de 100 mV s⁻¹. Se seleccionó esta velocidad de barrido, dado que estudios de caracterización sobre CPE-mineral no requieren de velocidades de barrido lentas como es el caso de los electrodos sólidos o sobre CPE-mineral con aglomerante conductor[Ahlberg & Asbjornsson, 1993].

En la *figura 3.1 (a)*, se trazó el voltamperograma sin agitación de electrolito, iniciando el barrido de potencial en dirección negativa. En este intervalo se detectó un pequeño pico de reducción (B₂), y hacia valores de potencial más negativos, se detectó un proceso (D) con una corriente asociada mayor. Por otra parte, al invertir el barrido, aparece un proceso de oxidación, pico (E), posiblemente relacionado con los procesos catódicos (B₂) y (D). Siguiendo el barrido hacia el límite anódico, se observa un proceso de oxidación denominado proceso (A).

Para el barrido iniciado en la dirección positiva, *figura 3.1 (b)*, se detectó el proceso (A'), y al invertir el barrido de potencial hacia la zona negativa, apareció el pico (B'). A diferencia del barrido en dirección negativa, aparece un nuevo proceso de reducción, (C') en un potencial cercano a -0.8 V vs SCE. A potenciales más catódicos se presenta el

denominado proceso (D') y para finalizar el barrido, apareció el pico de oxidación (E') antecedido por un prepico.

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

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

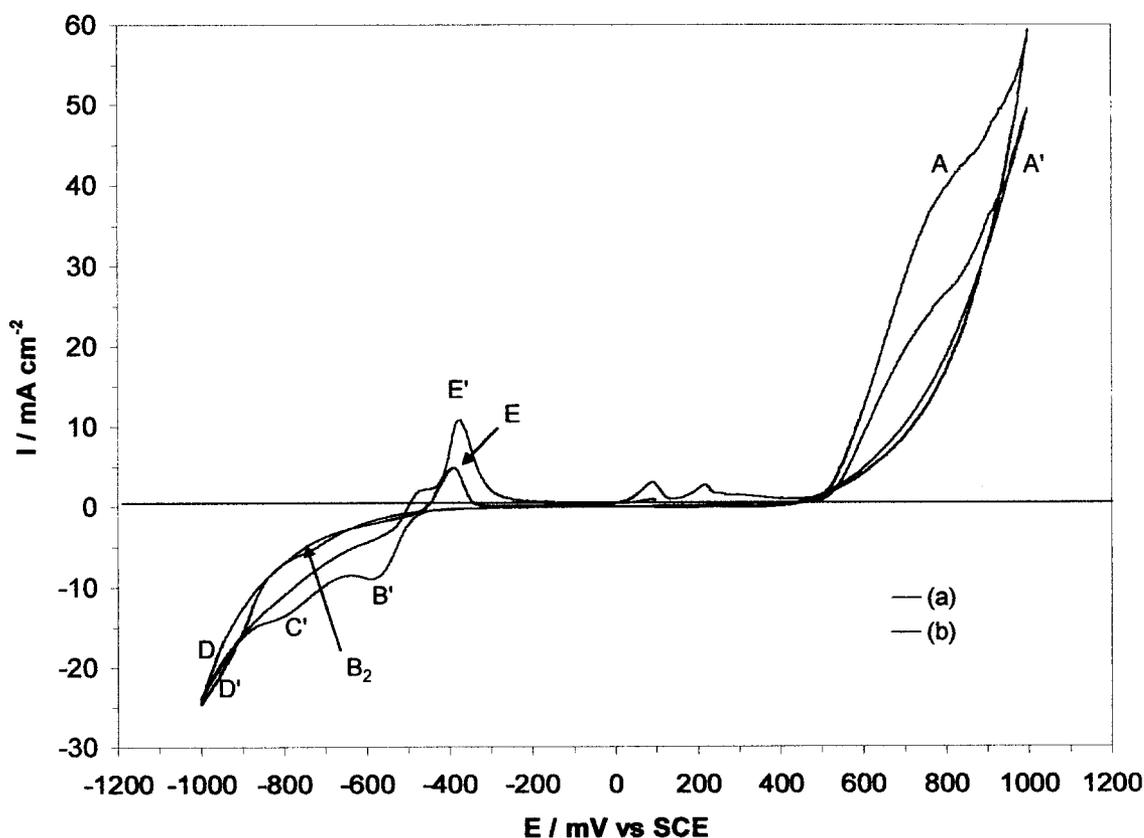


fig. 3.1. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO₄, pH = 0. Velocidad de barrido 100 mV s⁻¹. (a) barrido negativo, (b) barrido positivo. Sin Agitación de electrolito.

Respecto a las cargas asociadas a los procesos de reducción mostrados en las *figs. 3.1 (a)-(b)*, resultaron aproximadamente diez veces mayores que las cargas obtenidas en los procesos de oxidación (E) y (E'). Este hecho sugiere que además de los procesos de reducción asociados a la galena, puedan existir otros procesos adicionales. En las siguientes secciones se procede a identificar cada uno de las especies involucradas en estas reacciones, así como su influencia superficial en la electrodisolución de galena.

3.1.1. Procesos de reducción de galena.

Para identificar los procesos de reducción de galena, se realizó un estudio voltamperométrico en la dirección negativa cambiando el potencial de inversión negativo, E_{λ} , sin y con agitación de electrolito (*figs. 3.2 y 3.3*). El intervalo de estudio estuvo comprendido entre $-0.8 \leq E_{\lambda} \leq -0.6$ V, con incrementos de 0.1 V. El potencial de circuito abierto fue de 0.1 V y los voltamperogramas también fueron obtenidos a 100 mV s^{-1} .

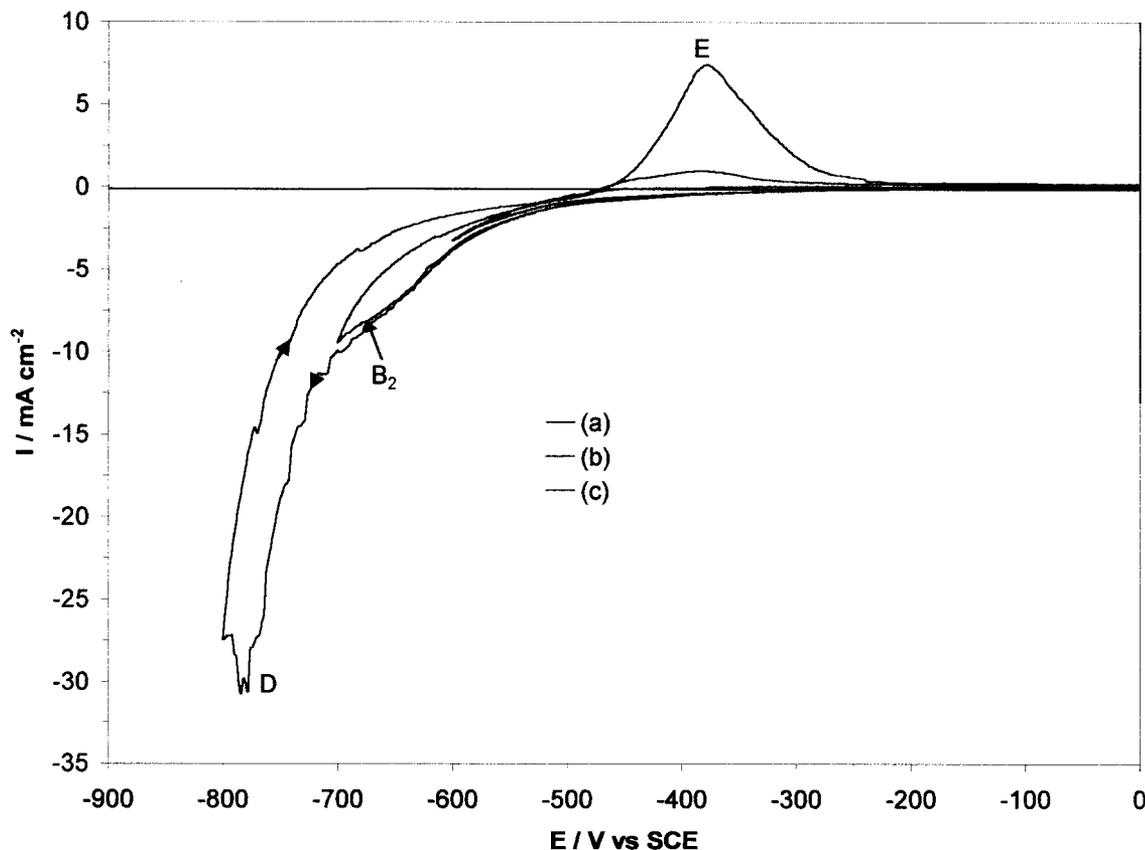


fig. 3.2. Voltamperogramas típicos de CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 0$. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa a 100 mV s^{-1} . Los potenciales de inversión, E_{λ} , son: (a) -0.60 V, (b) -0.70 V y (c) -0.80 V. Sin agitación de electrolito.

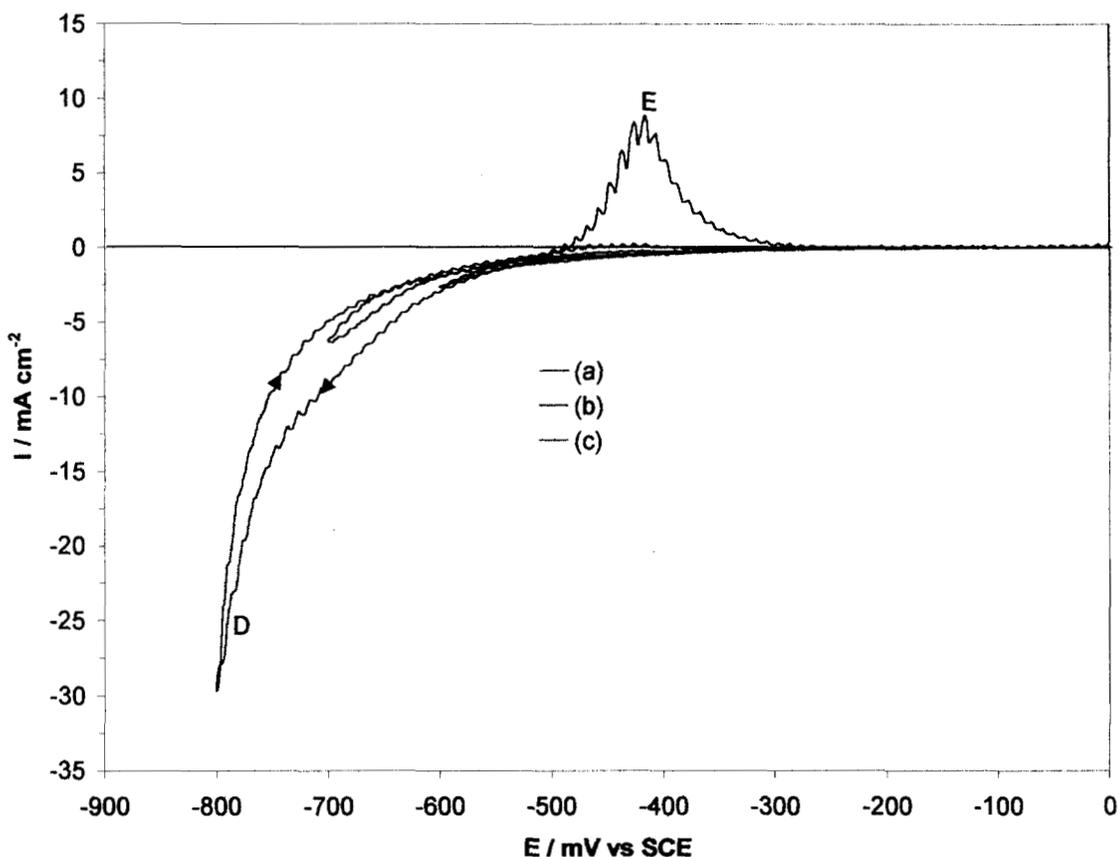


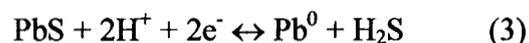
fig. 3.3. Voltamperogramas típicos de CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 0.0$. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección negativa a 100 mV s^{-1} . Los potenciales de inversión, E_{λ} , son: (a) -0.60 V , (b) -0.70 V y (c) -0.80 V . Con agitación de electrolito.

De acuerdo a la **fig. 3.2 (a)**, cuando $E_{\lambda} = -0.6 \text{ V}$, apareció una corriente de reducción, la cual no tiene asociado ningún proceso de oxidación. Cuando $E_{\lambda} = -0.7 \text{ V}$, **fig. 3.2 (b)**, una preonda (B_2) que antecede a los procesos asociados a (D), es perceptible. Además, (B_2), está asociada con un pequeño pico ancho de oxidación (E). A un $E_{\lambda} = -0.80 \text{ V}$, **fig. 3.2 (c)**, se detectó un incremento considerable en corriente, asociado al proceso (D), y cuando se invirtió el barrido de potencial, se detectó un pico ancho (E) mejor definido.

Por otro lado, en la **fig. 3.3 (b)** (cuando el electrolito fue agitado), se puede notar que a $E_{\lambda} = -0.7 \text{ V}$, la preonda (B_2) desaparece y al invertir el barrido no se detectó el pico (E). Lo anterior indica que las especies reducidas en (B_2) son solubles y disminuyen su concentración en la interfase por efecto de la agitación, impidiendo así que sean detectadas

en (E). Por otro lado, cuando $E_{\lambda} = -0.8$ V, **fig. 3.3 (c)**, nuevamente se manifiesta el proceso (D) y su correspondiente pico de oxidación (E). Se puede observar que la forma del pico (E), se hace angosta con la agitación.

Respecto al voltamperograma obtenido a un $E_{\lambda} = -0.8$ V, el proceso de reducción (D) sin y con agitación de electrolito, **figs. 3.2 (c) y 3.3 (c)**, podría corresponder a la reducción directa de galena:



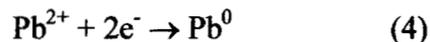
$$E^* = -0.595 \text{ V vs ECS}$$

El potencial de equilibrio, E^* , relacionado con la ecuación (3), fue calculado tomando en cuenta el correspondiente potencial normal, E^0 , para la reacción [Bard et. al., 1977] y considerando una concentración 10^{-6} M para las especies formadas en la interfase. Esta consideración es frecuentemente usada cuando se trata de la corrosión de metales o la lixiviación de concentrados minerales [Pourbaix M., 1977]. En este trabajo el valor de E^* , es muy similar al reportado en la bibliografía [Sivienas & Foulkes, 1984], cuyo valor es de -0.596 V vs SCE.

Se requirió de un sobrepotencial de -0.2 V, relativo al de equilibrio, para llevar a cabo la reducción directa de galena asociada con la ecuación (3) sobre el CPE-galena (**figs. 3.2 (c) y 3.3 (c)**).

De esta manera, el proceso de oxidación asociado al pico (E), podría corresponder a la oxidación del Pb(0) a Pb(II). Analizando la corriente asociada al proceso de oxidación en (E), **fig. 3.2 (c)**, cuando $E_{\lambda} = -0.8$ V, se puede notar que sin agitación el pico es ancho. Lo anterior sugiere que la presencia de H_2S en la interfase, reacciona con el Pb(II), producido en la reacción de oxidación del Pb(0), para formar sulfuro de plomo. Este sulfuro de plomo rápidamente inhibe el proceso de oxidación (E) provocando un pico ancho [Cisneros-González et. al., 2000; Ahlberg & Asbjörnsson, 1993]. Sin embargo, con la agitación del electrolito, **fig. 3.3(c)**, el ácido sulfídrico es incorporado al seno de la solución y la

oxidación de Pb(0) a Pb(II), da un pico (E) angosto, descrito por la inversa de la ecuación (4).

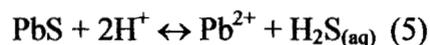


$$E^* = -0.544 \text{ V vs SCE}$$

El valor para el potencial de equilibrio, E^* , encontrado en este trabajo es muy similar al reportado en la literatura [Sivienas & Foulkes, 1984], cuyo valor fue de -0.545 V vs SCE .

Debido a que los potenciales de equilibrio de las ecuaciones (3) y (4) son muy similares, ambos procesos aparecieron en el pico (E).

Por otro lado, debido a que el pico (B_2) desapareció con la agitación (ver *fig. 3.3 (b)*), se propone que el proceso de reducción asociado al pico (B_2) mostrado en la *fig. 3.2 (b)*, corresponde a la reducción de Pb(II) proveniente de un proceso de disolución de galena no oxidativo (durante el tiempo de inmersión del CPE-galena en el electrolito), de acuerdo a la ecuación (5).



Esta reacción es termodinámicamente posible a condiciones de pH muy ácidas [Paul et. al., 1978; Sivienas & Foulkes, 1984; Scott & Nicol, 1976]. La constante condicional del producto de solubilidad para la ecuación (5) es $K'_{\text{ps}} = 1 \cdot 10^{-6.87}$ [Atkins, 1992].

Finalmente, para los voltamperogramas mostrados en las *figs. 3.2 (c) y 3.3 (c)*, a $E_{\lambda} = -0.8 \text{ V}$, se evaluó la relación entre la carga anódica del proceso (E) y la carga catódica, Q_c , asociada a todos los procesos de reducción. El valor de esta relación, Q_E/Q_c , fue de 0.162 sin agitación y 0.136 con agitación, lo que sugiere que además de los procesos de reducción descritos por las ecuaciones (3) y (4), se están reduciendo los protones del medio. El hidrógeno producido catódicamente no es oxidado en el pico (E).

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

3.1.2. Procesos de oxidación de galena.

El estudio voltamperométrico, cambiando los potenciales anódicos de inversión, $E_{\lambda+}$, se realizó con el fin de acotar la zona de potencial donde la galena se oxida a los diferentes estados de oxidación de azufre. Los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, estuvieron comprendidos en $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70$ V con incrementos de 0.2 V. El límite catódico, $E_{\lambda-}$, se mantuvo constante en -0.65 V, ya que a este potencial no ocurren las reacciones catódicas asociadas a los picos (C') y (D') (ver **fig. 3.1 (b)**). En las **figs. 3.4 y 3.5**, se muestran algunos de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{\lambda+}$, sin y con agitación de electrolito respectivamente.

En la **fig. 3.4 (b)-(d)**, se presentan tres voltamperogramas a $E_{\lambda+}$ de 0.54, 0.58, y 0.62 V. Estos voltamperogramas fueron comparados con un voltamperograma cuyo barrido inició en la dirección negativa desde el potencial de circuito abierto, **fig. 3.4 (a)**. Las corrientes anódicas asociadas a los procesos en (A') crecen como función de $E_{\lambda+}$, al igual que las corrientes en (B') y en (E').

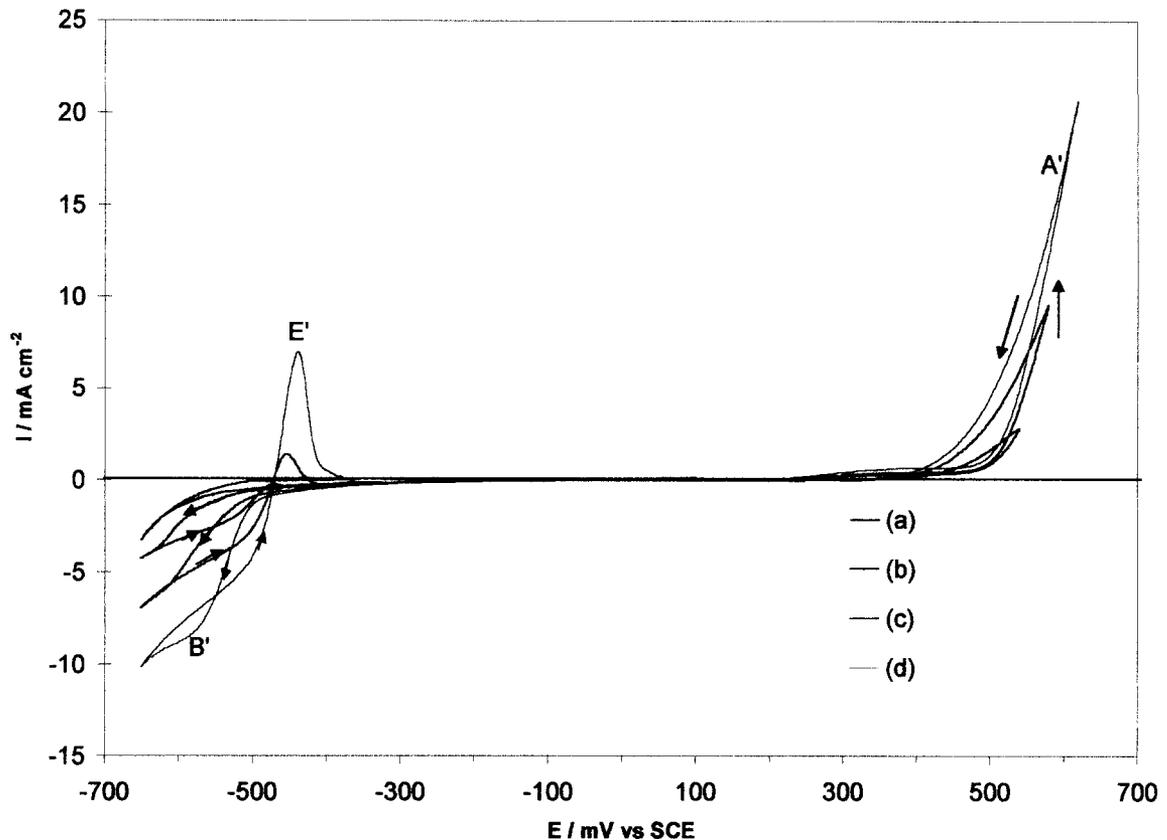


fig. 3.4. Voltamperogramas típicos sobre CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 0$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El pulso de potencial negativo fue fijado en -0.65 V . El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y el pulso de potencial positivo ($E_{\lambda+}$), fue variado: (b) 0.54 V , (c) 0.58 V y (d) 0.62 V . Con el propósito de comparar los procesos de reducción, en (a) se muestra un voltamperograma cuyo barrido inició en la dirección negativa. Sin agitación de electrolito.

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

En la **figs. 3.5 (b)-(d)**, los voltamperogramas, a los tres diferentes $E_{\lambda+}$, mostraron que las corrientes asociadas a los procesos (A'), con agitación de electrolito, crecieron como función de $E_{\lambda+}$. Estas corrientes fueron menores que las obtenidas sin agitación y los procesos (B') y (E') desaparecieron (**figs. 3.4 (b)-(d)**).

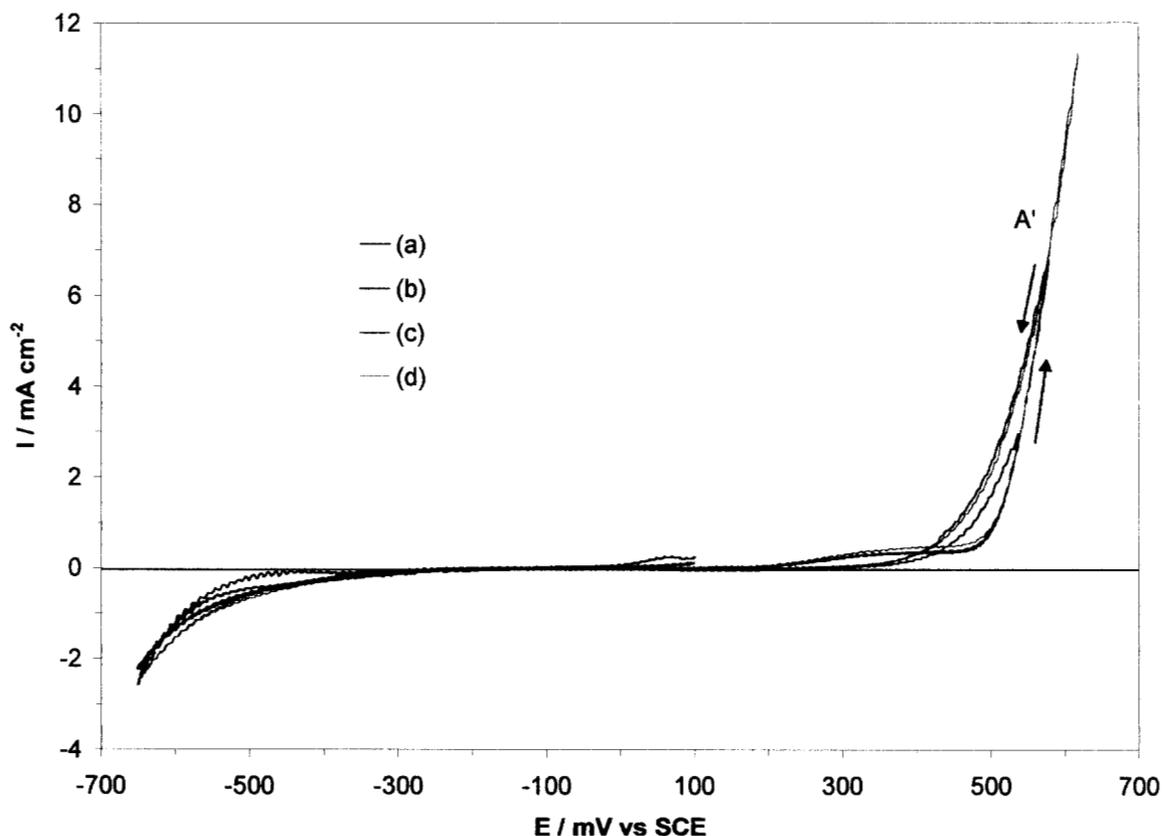


fig. 3.5. Voltamperogramas típicos sobre CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 0$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El pulso de potencial negativo fue fijado en -0.65 V . El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y el pulso de potencial positivo ($E_{\lambda+}$), fue variado: (b) 0.54 V , (c) 0.58 V y (d) 0.62 V . Con el propósito de comparar los procesos de reducción, en (a) se muestra un voltamperograma cuyo barrido inició en la dirección negativa. Con agitación de electrolito.

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

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

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

Considerando que la galena se puede oxidar a diferentes estados de oxidación del azufre, se procedió a identificar el intervalo de potencial donde estas especies predominan. Para lo cual, se evaluaron las cargas asociadas a los procesos en (A'), (B') y (E') de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{\lambda+}$ comprendidos en $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70$ V con y sin agitación.

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

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

Comparando las tendencias de las cargas mostradas en la **figs. 3.6 (a) y (d)**, se puede distinguir que la carga anódica, $Q_{A'}$, no se ve favorecida con la agitación a $E_{\lambda+} > 0.54$ V, **fig. 3.6 (d)**. Por otro lado, al comparar la carga catódica, $Q_{B'}$, con $Q_{A'}$ sin agitación, **figs. 3.6 (b) y (a)**, se observa que guardan una relación 2:1 a un $E_{\lambda+} \leq 0.56$ V, sin embargo, a partir de este potencial la relación disminuye hasta volverse 1:1 en $E_{\lambda+} = 0.60$ V. Pasando este potencial, se invierte la proporción, por lo tanto, cualitativamente se pueden describir dos zonas para la oxidación de galena: La primera a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V y la segunda a $E_{\lambda+} > 0.62$ V. Estas dos regiones de potencial podrían indicar que al menos se tienen dos estados de oxidación para el azufre.

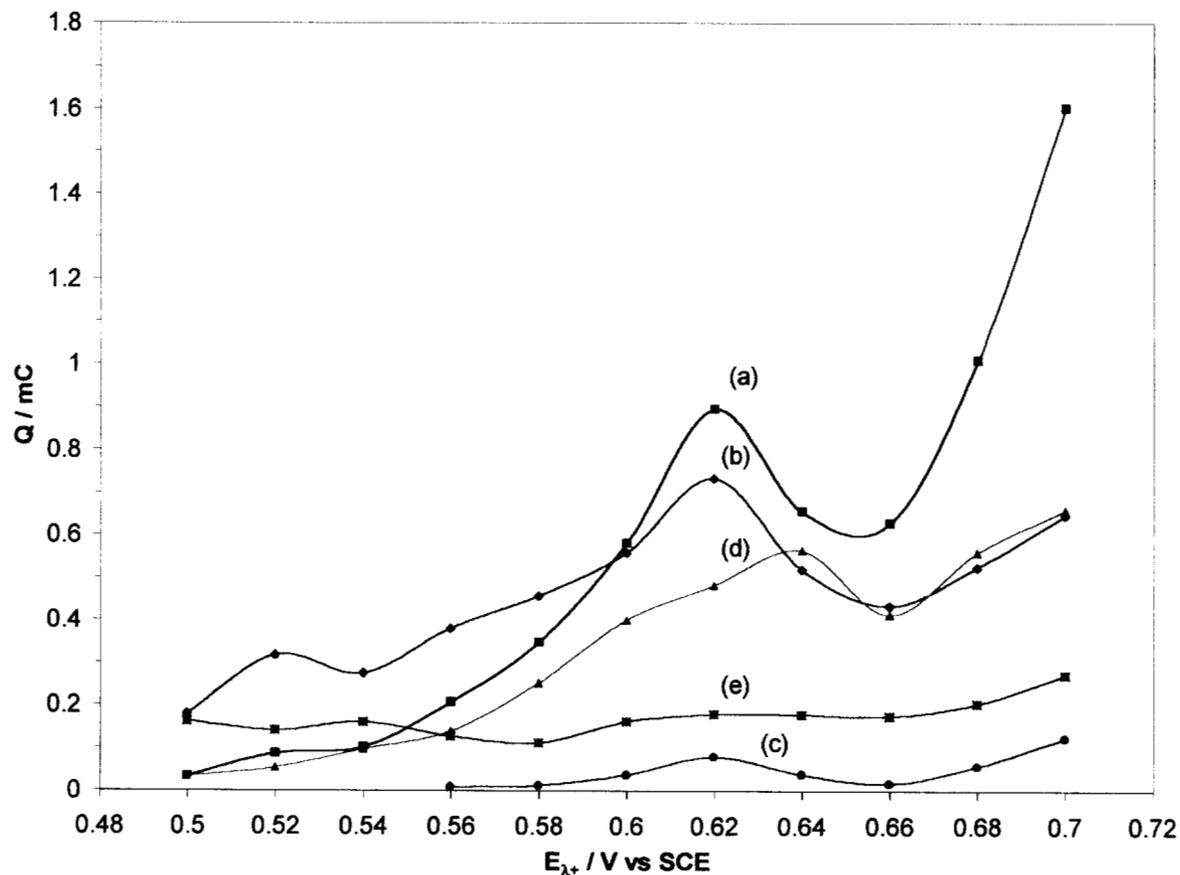


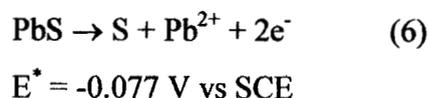
fig. 3.6. Variación de la carga voltamperométrica, Q , con el pulso potencial de inversión positivo $E_{\lambda+}$. Las cargas fueron evaluadas de los voltamperogramas sobre CPE-galena (**figs. 3.4** y **3.5**). Las cargas asociadas a los procesos sin agitación de electrolito son: (a) $Q_{A'}$, (b) $Q_{B'}$, (c) $Q_{E'}$. Con agitación: (d) $Q_{A'}$ y (e) $Q_{B'}$.

Concerniente a la carga catódica, $Q_{B'}$ sin agitación, **fig. 3.6 (b)**, creció como función de $E_{\lambda+}$ entre $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.62$ V y hubo una disminución a partir de $E_{\lambda+} > 0.62$ V. Mientras que la $Q_{B'}$ con agitación, **fig. 3.6 (e)**, se mantuvo constante como función de $E_{\lambda+}$ y tuvo valores más pequeños.

Es importante mencionar que la carga asociada al proceso (E'), $Q_{E'}$, sólo fue detectada sin agitación de electrolito, **fig. 3.6 (c)**, a partir de $E_{\lambda+} \geq 0.56$ V y su valor máximo se logró con $E_{\lambda+}=0.62$ V.

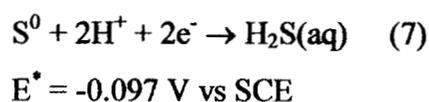
3.1.2.1 Oxidación de galena a bajos potenciales.

Como se mencionó anteriormente, al comparar la carga catódica, $Q_{B'}$ y anódica $Q_{A'}$ sin agitación, **figs. 3.6 (b) y (a)**, se observa que a un $E_{\lambda+}$ de 0.60 V la relación de cargas fue de 1:1 mientras que a un $E_{\lambda+} < 0.58$ V, la relación fue de 2:1. Esto implica que la reacción que se puede estar llevando a cabo en A', a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V es:



Cabe mencionar que la oxidación de sulfuros minerales requiere de muy altos sobrepotenciales relativos al de equilibrio, según lo reportado [Cisneros-González et. al., 2000; Gardener & Woods, 1979; Paul et. al., 1978; Sivienas & Foulkes, 1984]. Para la oxidación de galena se encontró un E^* de -0.077 V, lo cual está de acuerdo a lo reportado en la bibliografía [Cisneros-González et. al., 2000], cuyo valor fue de -0.0773 V vs SCE.

La reacción de reducción correspondiente al proceso en (B'), **fig. 3.6 (b)**, a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V, es la reducción de Pb(II) a Pb(0) de acuerdo a la ecuación (4). Es importante recordar que la $Q_{B'}$ para $E_{\lambda+} \leq 0.58$ V, corresponde casi al doble que $Q_{A'}$. Por lo tanto, se puede establecer que el proceso de reducción en (B'), a $E_{\lambda+} < 0.60$ V, también involucra a la reducción de azufre. Esta reducción de azufre elemental se detectó en las curvas mostradas en la **fig. 3.4 (b)-(c)**, para los procesos de reducción asociados en (B'), donde a $E_{\lambda+}$ de 0.54 y 0.58 se manifestó como un proceso de activación. La reducción de azufre puede ser descrita de la siguiente manera:



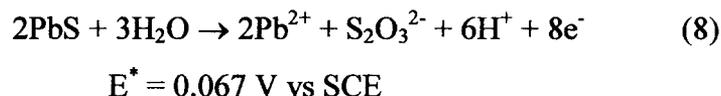
El potencial de equilibrio, E^* , fue calculado de acuerdo a la metodología ya descrita, y es muy parecido al reportado por Sivienas & Foulkes, cuyo potencial fue de -0.099 V vs SCE.

De esta manera se explica la relación 2:1 para $Q_B:Q_A$ sin agitación a $E_{\lambda+} < 0.60$ V, dado que la carga asociada a la oxidación de galena, Q_A , involucra $2e^-$, ecuación (6), mientras que Q_B , que corresponde a las reacciones descritas por las ecuaciones (4) y (7), involucran entre ambas $4e^-$.

Dado que Q_A fue siempre mayor sin agitación que con agitación entre $0.56 \leq E_{\lambda+} \leq 0.60$ V, **figs. 3.6 (a) y (d)**, esto sugiere que la presencia del ion plomo en la interfase, producido en (A'), favorece la electrodisolución de galena.

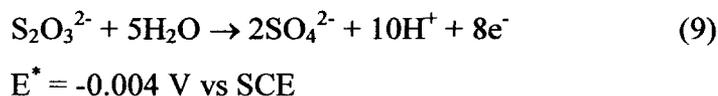
3.1.2.2. Oxidación de galena a altos potenciales.

Dado que Q_A fue mayor respecto a Q_B para $E_{\lambda+} \geq 0.62$ V sin agitación, **figs. 3.6 (a)-(b)**, se puede establecer que al menos existe una reacción adicional a la ecuación (6), por lo que la galena se oxida a especies de azufre con estado de oxidación mayor. Cisneros-González et al., Gardener & Woods, and Paul et. al., han reportado la formación de tiosulfatos en medio de percloratos durante la oxidación de galena a potenciales mayores que 0.6 V. La reacción que ocurre a estos potenciales se describe de la siguiente manera:



El valor del potencial de equilibrio, E^* , fue calculado de acuerdo a la metodología ya discutida, y el cual fue similar al encontrado en la bibliografía[Cisneros-González, 2000], cuyo valor fue de 0.077 V vs SCE.

Dado que los tiosulfatos comienzan a formarse a partir de 0.6 V, este alto sobrepotencial permite que el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ formado en la interfase, sea oxidado a SO_4^{2-} , dado a que el E^* de la ecuación (9), es menos positivo al requerido en la ecuación (8).



El potencial de equilibrio, E^* , fue calculado de acuerdo a la metodología ya descrita. El valor de este potencial de equilibrio es muy cercano al reportado por Paul et. al., cuyo valor fue de -0.0043 V vs SCE.

En las *figs. 3.6 (a)-(d)*, se mostró que $Q_{A'}$ fue siempre mayor sin agitación que con agitación a $E_{\lambda+} > 0.60$ V. Esto permite establecer que el ion tiosulfato es removido de la interfase por efecto de la agitación. Por lo tanto, la formación de sulfato de acuerdo a la ecuación (9), no es favorecida cuando la solución fue agitada.

Finalmente, la presencia de Pb(II) en los procesos de oxidación a $E_{\lambda+} > 0.60$ V, podría llevar a la precipitación de $PbS_2O_3(s)$ y $PbSO_4(s)$ sobre el electrodo. La presencia de estas especies insolubles pasivaría la disolución anódica de galena, sin embargo, en los voltamperogramas mostrados en las *figs. 3.1 (a)*, *3.4 (d)* y *3.5 (d)*, esto no se detectó. Lo anterior, sugiere que los tiosulfatos formados en (A'), sobre CPE-galena, son solubles. Esto está de acuerdo con la presencia del proceso de reducción (C') de la *fig. 3.1 (b)*, que corresponde a la reducción de $S_2O_3^{2-}$ [Cisneros-González, 2000].

A través de los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, se estableció que la galena se oxida a azufre elemental, tiosulfatos y sulfatos como función del potencial aplicado. Es importante mencionar que en un estudio voltamperométrico, se tiene una competencia entre la velocidad con la que se forman las especies en la interfase y la velocidad con la que se polariza el electrodo. Esta competencia no permite la caracterización apropiada de los estados superficiales finales. En la siguiente sección se llevó a cabo un estudio de caracterización de los estados finales de la interfase a través de un estudio cronoamperométrico. En esta técnica se fija el potencial de electrodo y se analiza cómo evoluciona la interfase en función del tiempo. El ánimo del siguiente estudio es mostrar el efecto que estas especies de azufre tienen sobre la disolución electroquímica de la galena a $pH = 0$.

3.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometría.

En la presente sección, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico con el propósito de analizar la evolución de la interfase en función del tiempo durante la disolución anódica de galena. Este estudio permite detectar procesos de pasivación que se pudieran presentar durante la electrodisolución de este concentrado mineral. El estudio cronoamperométrico fue llevado a cabo imponiendo un pulso de oxidación sobre el CPE-galena durante 180 s. Los pulsos de potencial estuvieron comprendidos entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V.

En las *fig. 3.7 (a) y (c)*, se muestran dos cronoamperogramas realizados a potenciales de 0.58, sin y con agitación de electrolito respectivamente. Por otro lado, en las *figs. 3.7 (b) y (d)*, se muestran también dos cronoamperogramas a un potencial de 0.62 V sin y con agitación. Todos los cronoamperogramas mostrados en la *fig. 3.7*, fueron obtenidos a 180 segundos. Estas curvas corriente-tiempo alcanzan su máximo a tiempos muy próximos al inicial y posteriormente presentan un decaimiento característico de la oxidación de especies sólidas en la interfase [Lázaro et. al., 1997].

A potenciales de 0.58 y 0.62 V, *figs. 3.7 (a)-(d)*, la corriente cayó más rápido cuando el electrolito fue agitado. Además, las corrientes siempre fueron mayores a un potencial de 0.62 V, *figs. 3.7 (b) y (d)* con respecto a las de 0.58 V, *figs. 3.7 (a) y (c)*. Esto está de acuerdo con lo presentado en la *fig. 3.6*, donde la carga anódica, Q_{A^+} , a E_{λ^+} de 0.58 V fue mayor sin agitación. Lo anterior podría implicar que la presencia de iones plomo en la interfase permite que el azufre producido a este potencial tenga más porosidad (favoreciendo la disolución de galena). Por otro lado, a un potencial de 0.62 V, *fig. 3.7 (b) y (d)*, también la corriente fue mayor sin agitación. Lo que también está de acuerdo a lo mostrado a través de la *fig. 3.6*, donde Q_{A^+} a un E_{λ^+} de 0.62 V, fue mayor sin agitación. Esto indica que el ion tiosulfato formado a este potencial, a través de la ecuación (8), es removido de la interfase con la agitación, limitando la formación del sulfato, ecuación (9).

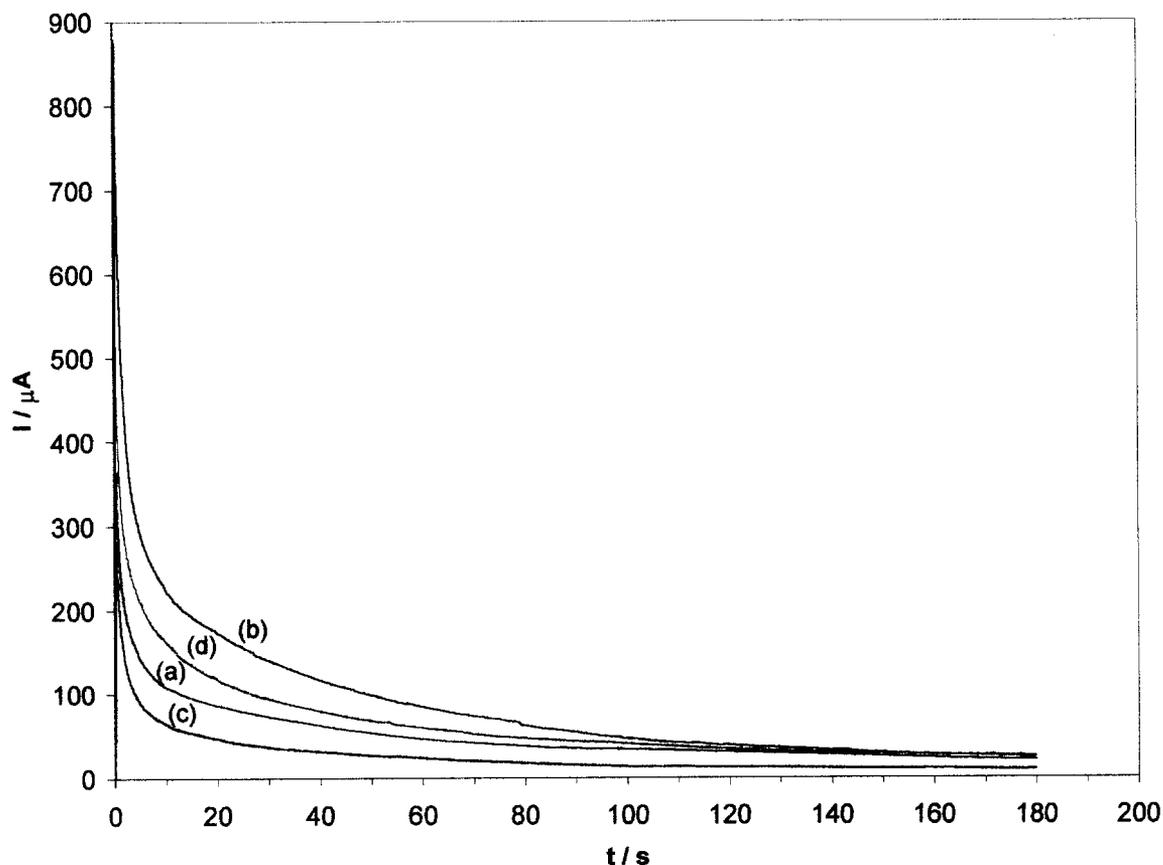


fig. 3.7. Cronoamperometrías obtenidas sobre CPE-galena (80:20 peso) en medio de percloratos a pH = 0. Los potenciales aplicados son: (a) 0.58 V y (b) 0.62 V sin agitación; (c) 0.58 V y (d) 0.62 V con agitación.

En la **fig. 3.8**, se muestra la carga asociada a los procesos oxidativos, Q , obtenidos a través de la integración de las corrientes proporcionadas por las cronoamperometrías. La carga fue evaluada hasta un tiempo de muestreo de 60 s, ver **fig. 3.7**. El intervalo de potencial aplicado estuvo comprendido entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V.

De la **fig. 3.8 (a)-(b)**, se observa que la carga anódica entre $0.58 \leq E \leq 0.66$ V, es mayor sin agitación de electrolito. Por otro lado, a $E \geq 0.68$ V, la carga, Q , presenta un comportamiento desordenado sin y con agitación de electrolito.

A través del análisis llevado a cabo en la **fig. 3.8 (a) y (b)**, se observa que a $E \leq 0.60$ V (donde se tiene la reacción $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), la carga anódica Q , fue mayor sin

agitación. Esto sugiere que la presencia de Pb(II) en la interfase, hace más poroso al depósito de azufre sobre la superficie de la galena, que cuando el ion plomo es removido con la agitación[Paul et. al., 1978]. El hecho de que el ión plomo en la interfase favorezca la electrodisolución de galena, podría deberse a que existe una película de azufre, la cual puede ser cristalina y con suficiente porosidad[Dandapani & Ghali, 1982; Gardener & Woods, 1979]. Por otro lado, cuando el Pb(II) es removido de la interfase, es posible que los depósitos de azufre sean menos porosos (ver más abajo).

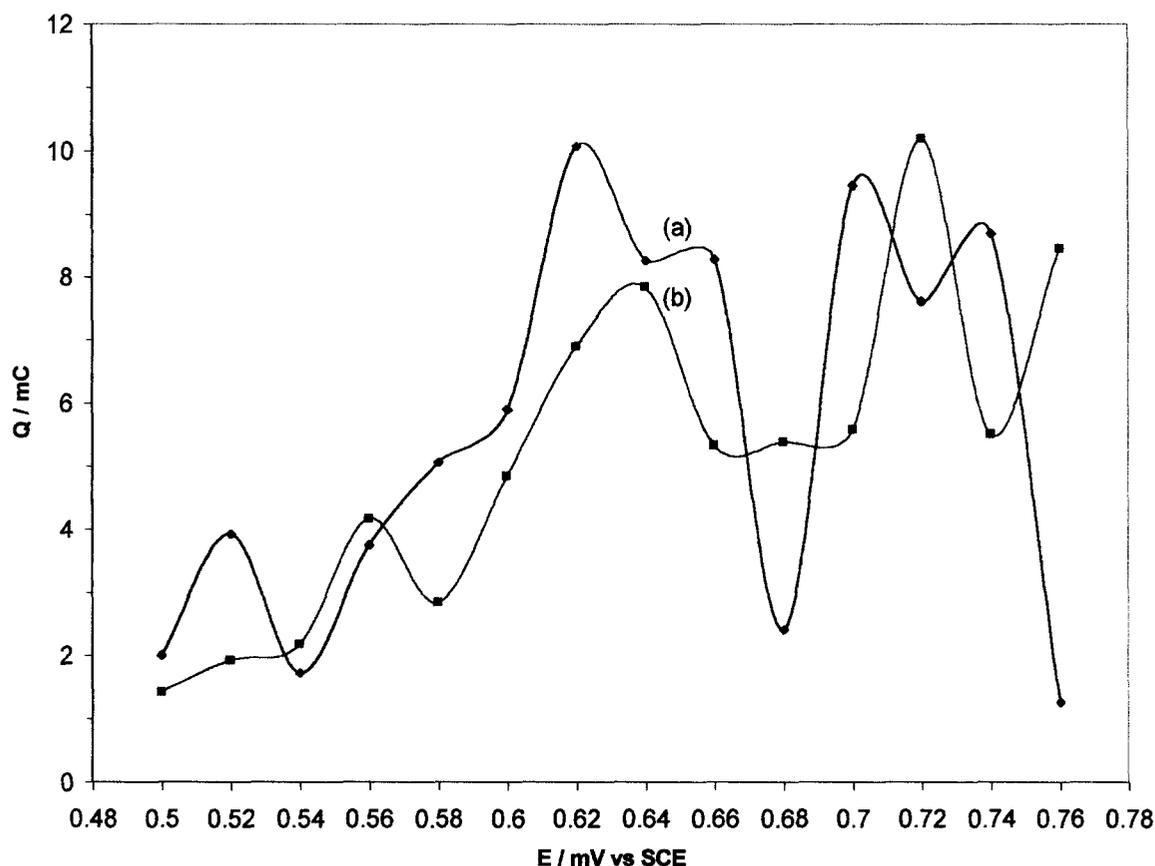


fig. 3.8. Curvas Q vs E obtenidas de los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados. La carga, Q, fue obtenida de las curvas cronoamperométricas sobre CPE-galena (**fig. 3.7**) durante los primeros 60 segundos. (a) sin agitación, (b) con agitación.

De la **figs. 3.8 (a)** y **(b)**, el desordenado comportamiento de Q, a $E > 0.66$ V, sin y con agitación de electrolito, podría implicar que la presencia de Pb(II) en la interfase forma especies insolubles de $PbS_2O_3(s)$ y $PbSO_4(s)$. La razón por la cual se forman estas especies, es debida a que el tiempo de polarización permite que se formen más especies de Pb(II), $S_2O_3^{2-}$ y SO_4^{2-} en la interfase que las que se producen durante el barrido voltamperométrico.

Por otro lado, a potenciales mayores de 0.60 V, la carga, Q, fue en promedio mayor que la obtenida a $E < 0.60$ V, esto podría implicar que las especies de tiosulfato y sulfato de plomo pueden ser porosas permitiendo la disolución continua de galena.

En la siguiente sección se realizó un estudio voltamperométrico para identificar a las especies sólidas de azufre formadas durante la disolución anódica de galena a potencial constante.

3.3. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica de galena, después de una electrólisis a potencial constante.

El presente estudio, fue llevado a cabo para identificar a los productos formados en la interfase durante la electrodisolución de un concentrado de galena en medio de percloratos a $\text{pH} = 0$. Para lo cual, se realizaron experimentos de microelectrólisis sobre CPE-galena a potencial constante y por voltamperometría cíclica, se caracterizó el estado superficial de la galena después de su electrodisolución. La metodología que se siguió fue la siguiente:

- I) Se impone un potencial de electrólisis constante sobre el CPE-galena durante 60, 120, 180 segundos.
- II) Una vez hecho el paso I, este mismo electrodo reposa 30 s dentro de la misma celda.
- (III) Inmediatamente después del paso II, se traza el voltamperograma.

En la *fig. 3.9*, se muestran cuatro voltamperogramas cuyo barrido fue iniciado en la dirección positiva sin agitación de electrolito, tres de ellos trazados después de una microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.56 V (donde la reacción que ocurre es: $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), durante 60, 120 y 180 s, *figs. 3.9 (b)-(d)*. Estos voltamperogramas fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, *fig. 3.9 (a)*. En los voltamperogramas trazados a los tres diferentes tiempos de electrólisis, *figs. 3.9 (b)-(d)*, se detectaron los procesos asociados en (A'), (B'), (C'), (D') y (E'). Note que las corrientes catódicas y anódicas son casi constantes a los tres tiempos de electrólisis y además son menores con respecto al voltamperograma trazado libre de productos de electrodisolución, *fig. 3.9 (a)*.

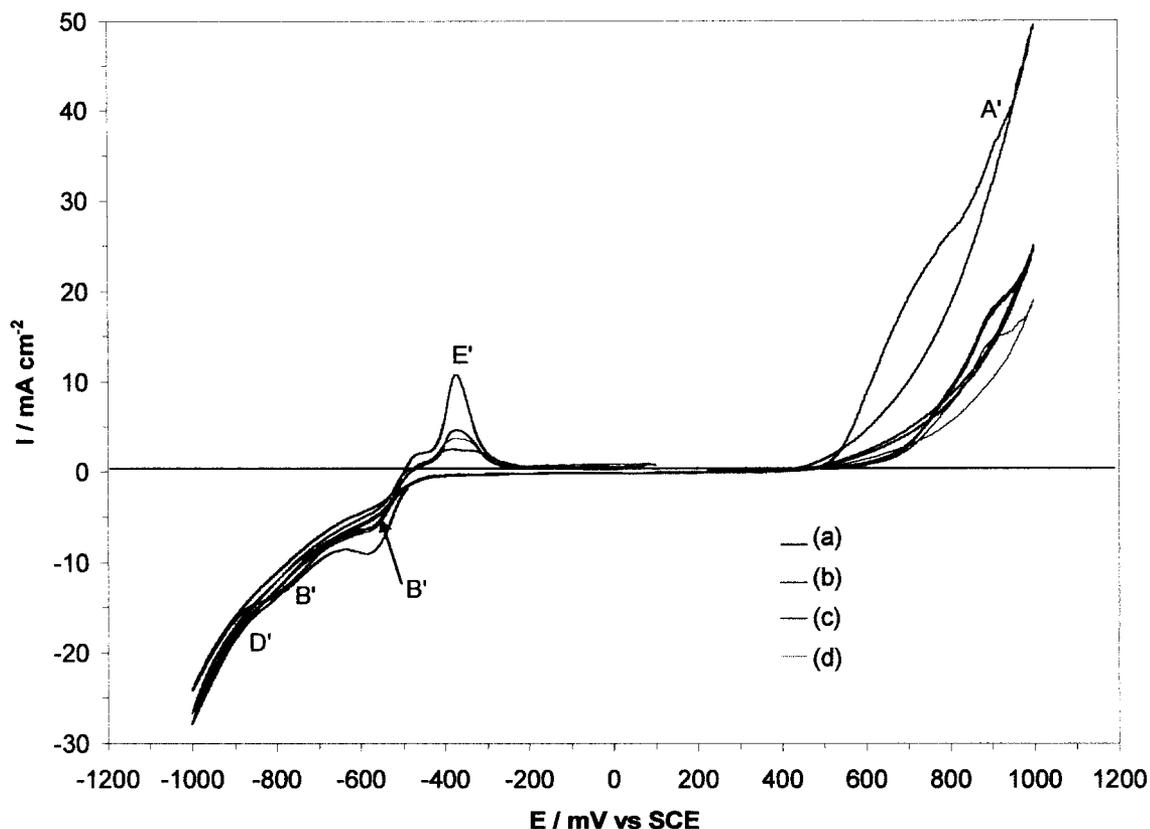


fig. 3.9. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

En la **fig. 3.10**, se muestran cuatro voltamperogramas iniciando su barrido en la dirección negativa, sin agitación de electrolito, tres de ellos obtenidos después de las microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.56 V a los diferentes tiempos de electrólisis, 60, 120 y 180 s, **fig. 3.10 (b)-(d)**. Estos también se comparan con un voltamperograma trazado sobre galena sin productos de disolución **fig. 3.10 (a)**. En los voltamperogramas trazados a los tres diferentes tiempos de microelectrólisis, se detectó un proceso de reducción (B_1) (que no fue visto en las **figs. 3.9 (b)-(d)**), además de los picos asociados a los procesos (D), (E) y (A).

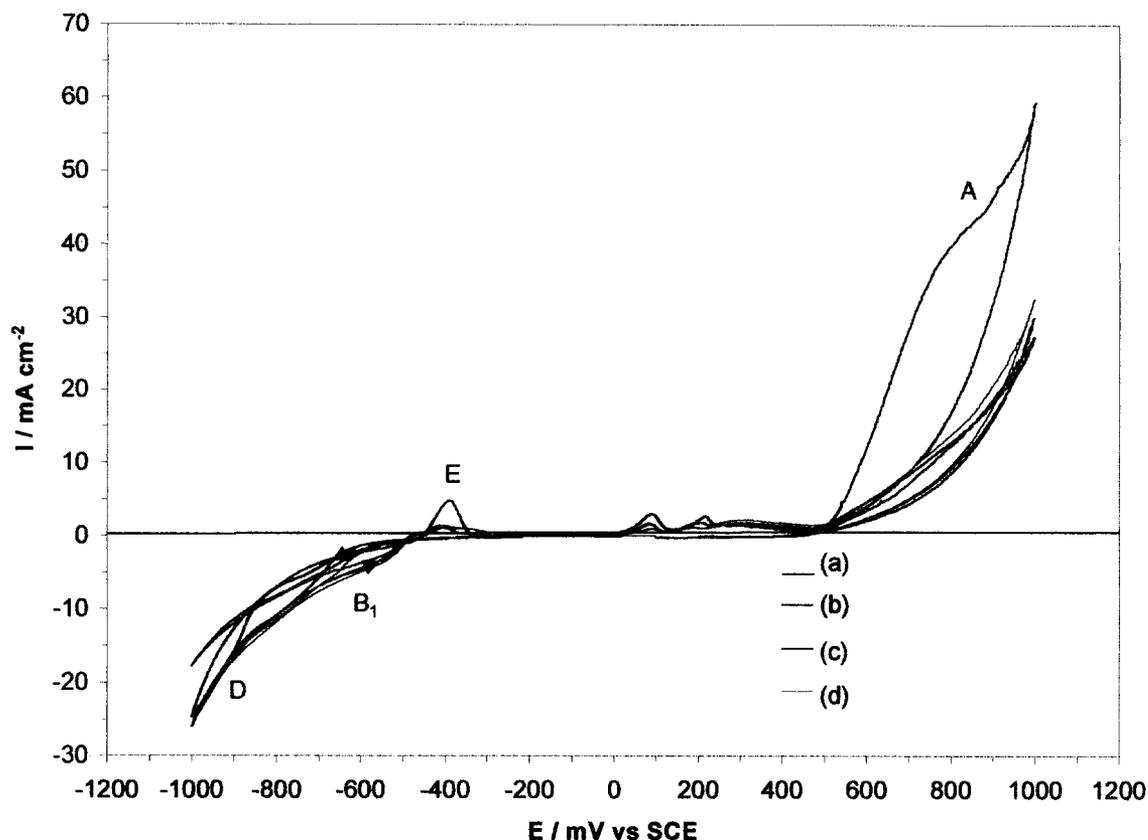


fig. 3.10. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

Observe que las corrientes catódicas obtenidas de los voltamperogramas después de las electrólisis, son ligeramente mayores que sobre galena fresca. Además, la carga asociada a los procesos en (E) y (A) son casi constantes a los diferentes tiempos de microelectrólisis y disminuyen con respecto al voltamperograma trazado sobre galena sin productos de disolución.

En la **figura 3.10**, se observó una activación para el proceso asociado a (B_1), es decir la corriente del barrido inverso es mayor que la del directo, la cual es una onda ancha característica de la reducción de azufre[Sivienas & Foulkes, 1984], ecuación (7). La razón por la cual este proceso no fue detectado en las **fig. 3.9 (b)-(d)**, pudo deberse a que parte del azufre elemental fue oxidado durante el trazado del voltamperograma en el barrido directo.

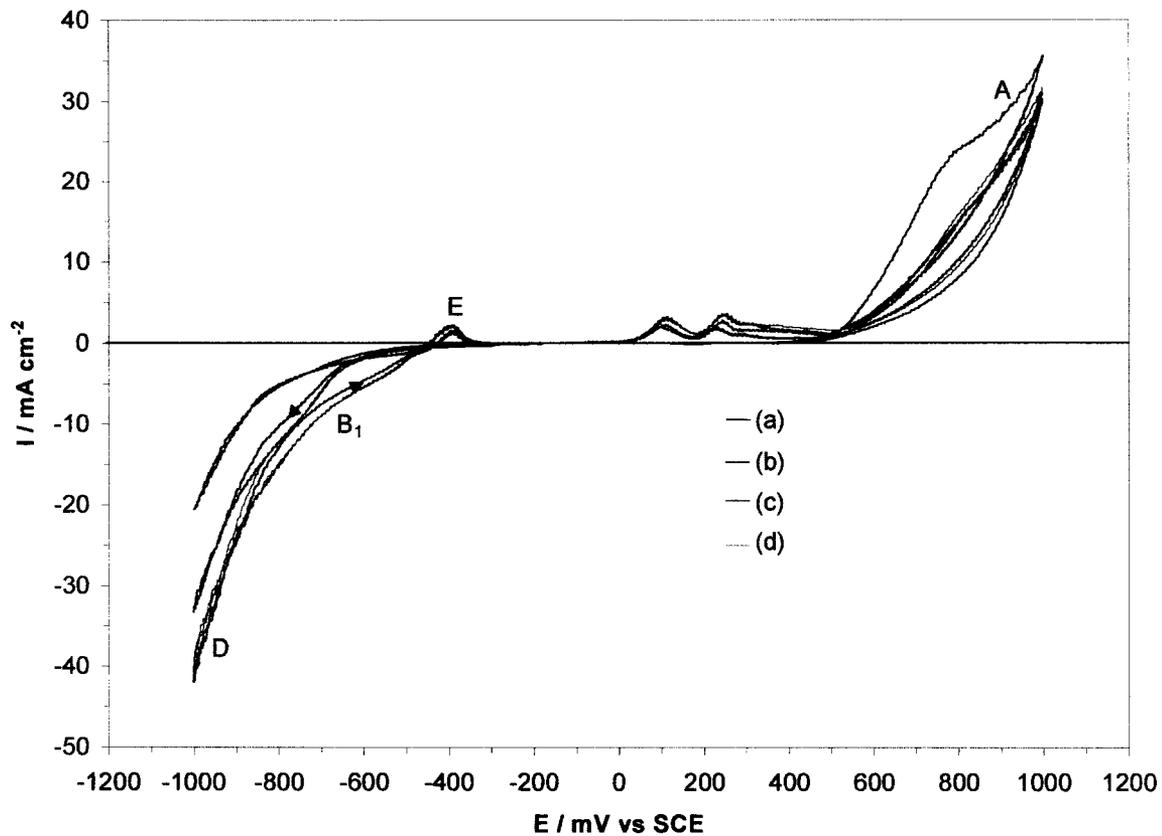


fig. 3.11. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias con agitación de electrolito.

Por otro lado, en la **fig. 3.11**, también se muestran cuatro voltamperogramas cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa donde se pone en evidencia la influencia de la convección. Tres de estos voltamperogramas fueron obtenidos después de la microelectrólisis a $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V, **figs. 3.11 (b)-(d)**. Observe que al igual que en las **figs. 3.10 (b)-(d)**, apareció el proceso asociado a (B_1) . Cabe destacar que la corriente catódica detectada en los voltamperogramas mostrados a los tres diferentes tiempos de microelectrólisis en las **figs. 3.11 (b)-(d)**, fueron mayores que las obtenidas en **figs. 3.10 (b)-(d)**. Esto sugiere que la reducción de azufre, ecuación (7), está controlada por la difusión de protones del medio. Además, dado que las corrientes catódicas son mucho mayores que las obtenidas en (E), esto sugiere que simultáneamente se están reduciendo los

protones del medio con el azufre, ya que en este caso el pico (E), que aparece en los voltamperogramas, es considerablemente más pequeño.

Tomando en consideración que las corrientes anódicas y catódicas (mostradas en las *figs. 3.9-11 (b)-(d)*), fueron constantes a los diferentes tiempos de microelectrólisis, esto corrobora la presencia de una capa de azufre elemental sobre la superficie de la galena, producida durante las microelectrólisis previas al trazado de los voltamperogramas. Este azufre elemental fue oxidado después de aplicar un alto sobrepotencial durante el barrido positivo de potencial y una vez que el azufre fue oxidado, aparece un proceso de oxidación (A') importante *figs. 3.9 (b)-(d)*.

En la *fig. 3.12*, se muestran cinco voltamperogramas, tres de ellos iniciados en la dirección positiva después de una microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.66 V (donde ocurren las reacciones descritas por las ecuaciones (8) y (9)), *figs. 3.12 (c)-(e)*. Estos fueron comparados con un voltamperograma trazado sobre galena fresca, *fig. 3.12 (b)*, y sobre un CPE-sin galena, *fig. 3.12 (a)*. De acuerdo al voltamperograma mostrado en la *fig. 3.12 (a)*, se distingue que la corriente anódica obtenida sobre un electrodo sin mineral, es prácticamente cero. Por otro lado, la disminución en corriente para los procesos en (A') a los tres diferentes tiempos de electrólisis, *figs. 3.12 (c)-(e)*, no llega a cero y además estas corrientes son menores a la obtenida sobre galena fresca, *fig. 3.12 (b)*. Esto indica que a pesar del potencial aplicado durante la microelectrólisis de galena, todavía existen especies químicas en la interfase que son susceptibles a ser oxidadas. Por otro lado, en la región catódica se detectó el proceso de reducción en (B'), *figs. 3.12 (c)-(e)*, y a potenciales más negativos se presentó un cambio abrupto en corriente para los procesos de reducción. Estos procesos se dieron a potenciales menos negativos que los requeridos para los procesos en (C') y (D'), ver *fig. 3.12 (b)*.

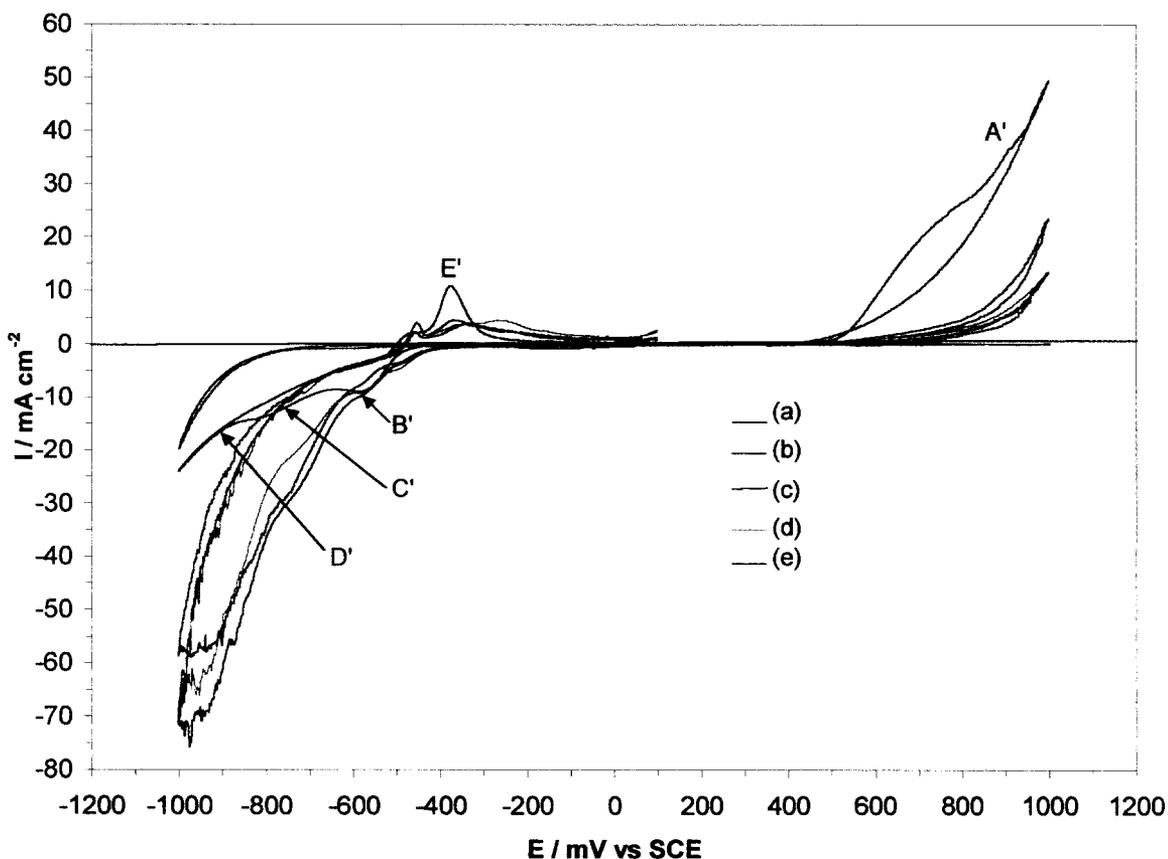


fig. 3.12. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre EPC-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 0. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. **(a)** CPE-sin mineral, **(b)** galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: **(c)** 60 s, **(d)** 120 s y **(e)** 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

El cambio abrupto en la corriente asociada a los procesos de reducción, a los tres diferentes tiempos de electrólisis, **figs. 3.12 (c)-(e)**, podría deberse a que especies de tiosulfato y sulfato de plomo en la interfase permiten la reducción simultánea del medio y de las especies producidas en (A'), dado que en este caso el pico anódico (E'), que aparece en los voltamperogramas, es más pequeño. Voltamperogramas trazados en la dirección negativa, **figs. 3.13 (b)-(d)**, presentaron el mismo comportamiento. Lo que podría implicar que a este potencial, E_{impuesto} de 0.66 V, se tengan especies sólidas de tiosulfato y sulfato de plomo sobre la superficie de la galena.

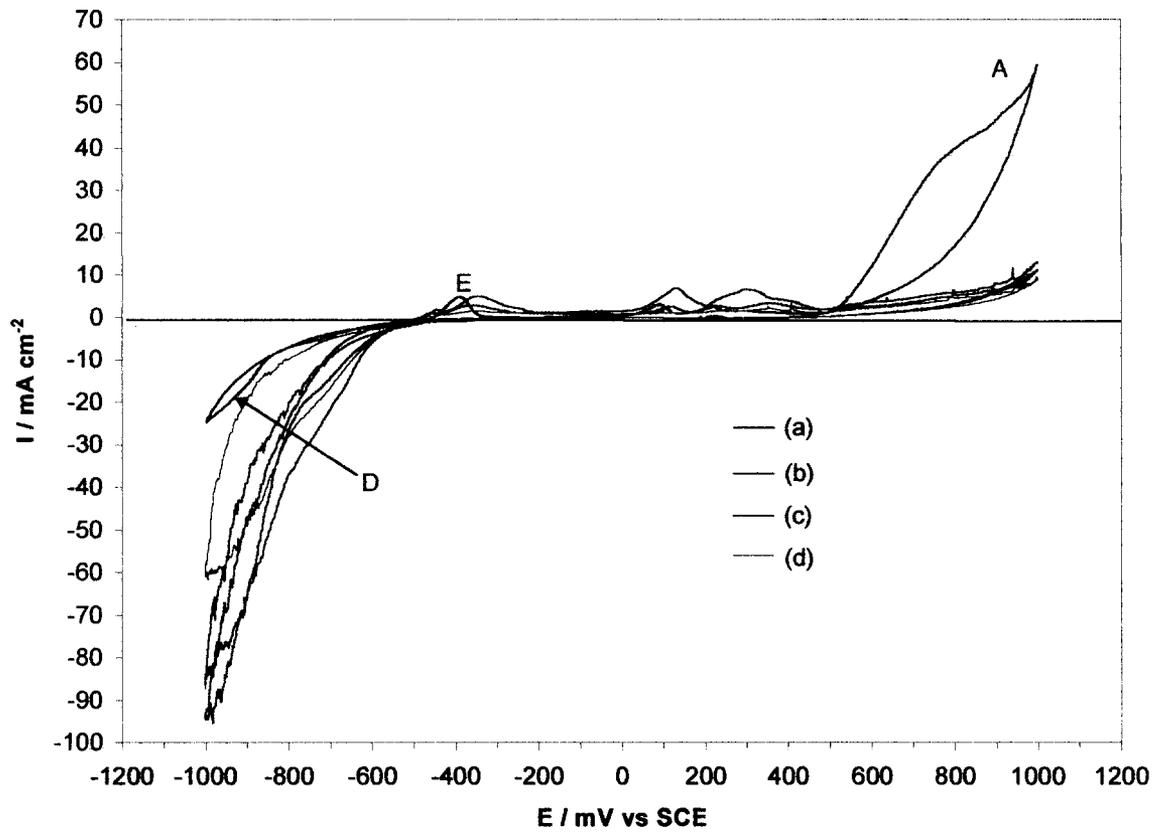


fig. 3.13. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

A través de la caracterización voltamperométrica de las especies producidas en la interfase, después de las microelectrólisis llevadas a cabo sobre CPE-galena, se pudo detectar azufre elemental a $E_{\text{impuesto}} < 0.60$ V, y a $E_{\text{impuesto}} > 0.60$ V, especies sólidas de tiosulfatos y sulfatos de plomo como se había pronosticado. Es importante mencionar, que en el estudio cronoamperométrico (sección 3.2), se demostró que a $E \leq 0.60$ V, la presencia de iones plomo en la interfase proporcionan mayor porosidad al azufre favoreciendo la disolución de galena, que cuando éste fue removido con la agitación, **figs. 3.8 (a)-(b)**. Además, se detectó que a $E_{\text{impuesto}} > 0.60$ V, los depósitos de tiosulfato y sulfato de plomo en la interfase son porosos ya que permiten que continúe la electrodisolución de galena.

La apropiada identificación de las especies sólidas de azufre, formadas durante la disolución anódica de galena a potencial constante, puede ser corroborada por otras técnicas, las cuales además son llevadas a cabo sobre galena masiva[Buckley & Woods, 1984; ibid. 1996; Kartio et. al. 1996; Ndzebet et. al. 1994; Murphy et. al. 1992]. Esto último, estuvo fuera de los alcances de esta tesis.

225974

3.4 Conclusiones.

El estudio voltamperométrico realizado sobre CPE-galena, permitió conocer el mecanismo de un concentrado de galena en medio de percloratos a $\text{pH} = 0$.

A través del estudio voltamperométrico, se mostró que la oxidación de galena de acuerdo a la reacción $\text{PbS} \rightarrow \text{S}^0 + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$, se da en una ventana de potencial de $0.50 \leq E \leq 0.60 \text{ V}$ vs SCE. Además, la oxidación de galena a estados de oxidación más altos, para el azufre, se lleva a cabo a $E > 0.60 \text{ V}$ vs SCE (en forma de tiosulfatos y sulfatos).

Se corroboró que la presencia de azufre elemental en la superficie de la galena inhibe la electrodisolución de este concentrado mineral, donde destaca, que la presencia del ión Pb(II) en la interfase proporciona mayor porosidad al azufre elemental. Además, se demostró que las especies sólidas de tiosulfato y sulfato de plomo, son también porosas y solo inhiben parcialmente la electrodisolución de galena.

Del mecanismo analizado en este capítulo, existen etapas de la disolución de galena que podrían estar influenciadas por el pH de la solución electrolítica. En el siguiente capítulo, se presentan los resultados obtenidos a $\text{pH} = 2$, con el fin de ubicar si el cambio en la concentración de protones en el medio influye de manera apreciable en el mecanismo de la electrodisolución de galena.

Capítulo 4

Galena en medio de percloratos a pH = 2

ANEXO 1
ANEXO 2
ANEXO 3
ANEXO 4
ANEXO 5
ANEXO 6
ANEXO 7
ANEXO 8
ANEXO 9
ANEXO 10
ANEXO 11
ANEXO 12
ANEXO 13
ANEXO 14
ANEXO 15
ANEXO 16
ANEXO 17
ANEXO 18
ANEXO 19
ANEXO 20
ANEXO 21
ANEXO 22
ANEXO 23
ANEXO 24
ANEXO 25
ANEXO 26
ANEXO 27
ANEXO 28
ANEXO 29
ANEXO 30
ANEXO 31
ANEXO 32
ANEXO 33
ANEXO 34
ANEXO 35
ANEXO 36
ANEXO 37
ANEXO 38
ANEXO 39
ANEXO 40
ANEXO 41
ANEXO 42
ANEXO 43
ANEXO 44
ANEXO 45
ANEXO 46
ANEXO 47
ANEXO 48
ANEXO 49
ANEXO 50
ANEXO 51
ANEXO 52
ANEXO 53
ANEXO 54
ANEXO 55
ANEXO 56
ANEXO 57
ANEXO 58
ANEXO 59
ANEXO 60
ANEXO 61
ANEXO 62
ANEXO 63
ANEXO 64
ANEXO 65
ANEXO 66
ANEXO 67
ANEXO 68
ANEXO 69
ANEXO 70
ANEXO 71
ANEXO 72
ANEXO 73
ANEXO 74
ANEXO 75
ANEXO 76
ANEXO 77
ANEXO 78
ANEXO 79
ANEXO 80
ANEXO 81
ANEXO 82
ANEXO 83
ANEXO 84
ANEXO 85
ANEXO 86
ANEXO 87
ANEXO 88
ANEXO 89
ANEXO 90
ANEXO 91
ANEXO 92
ANEXO 93
ANEXO 94
ANEXO 95
ANEXO 96
ANEXO 97
ANEXO 98
ANEXO 99
ANEXO 100

Capítulo 4. Galena en medio de percloratos a pH = 2.

En el presente capítulo se discute el mecanismo de un concentrado de galena en medio de percloratos a pH = 2.0. Además, se determinan las zonas de potencial donde la galena es oxidada a azufre elemental y a sales de tiosulfatos y sulfatos de plomo. Por otro lado, se caracterizó el estado superficial de la galena después de una electrólisis a potencial constante, con el propósito de identificar especies de azufre que pudieran inhibir la electrodisolución de galena. Los resultados mostrados en este capítulo a pH = 2, son comparados con los obtenidos a pH = 0.

4.1. Mecanismo de galena en medio de percloratos a pH = 2.

El mecanismo de las reacciones involucradas en los procesos de reducción y oxidación de galena en medio de percloratos a pH = 2.0, fue estudiado de acuerdo a la metodología empleada en el capítulo anterior.

En la *fig. 4.1*, se muestran dos voltamperogramas típicos obtenidos sobre un EPC-galena (80:20 % peso) en solución de percloratos a pH = 2. El barrido de potencial fue iniciado tanto en la dirección negativa como en la positiva en cada voltamperograma. El potencial de circuito abierto fue 0.1 V vs SCE. El intervalo de estudio fue de 1.0 a -1.0 V vs SCE a una velocidad de 100 mV s⁻¹.

En la *fig. 4.1 (a)*, se muestra un voltamperograma sin agitación de electrolito, iniciando el barrido de potencial en la dirección negativa. En este voltamperograma se detectaron los procesos de reducción asociados a los picos (B₂) y (D), además de los procesos oxidación asociados a (E) y (A). Estos procesos son los mismos que se detectaron a pH = 0.

Por otro lado, cuando el barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva, *fig. 4.1 (b)*, se detectaron los procesos en (A') en el barrido directo de potencial. Cuando se invirtió el barrido, los procesos de reducción asociados a los picos (B'), (C') y (D'), también fueron

observados. El proceso de oxidación (E) fue detectado en el mismo potencial que a pH = 0, dado que la ec. (4) es independiente del pH.

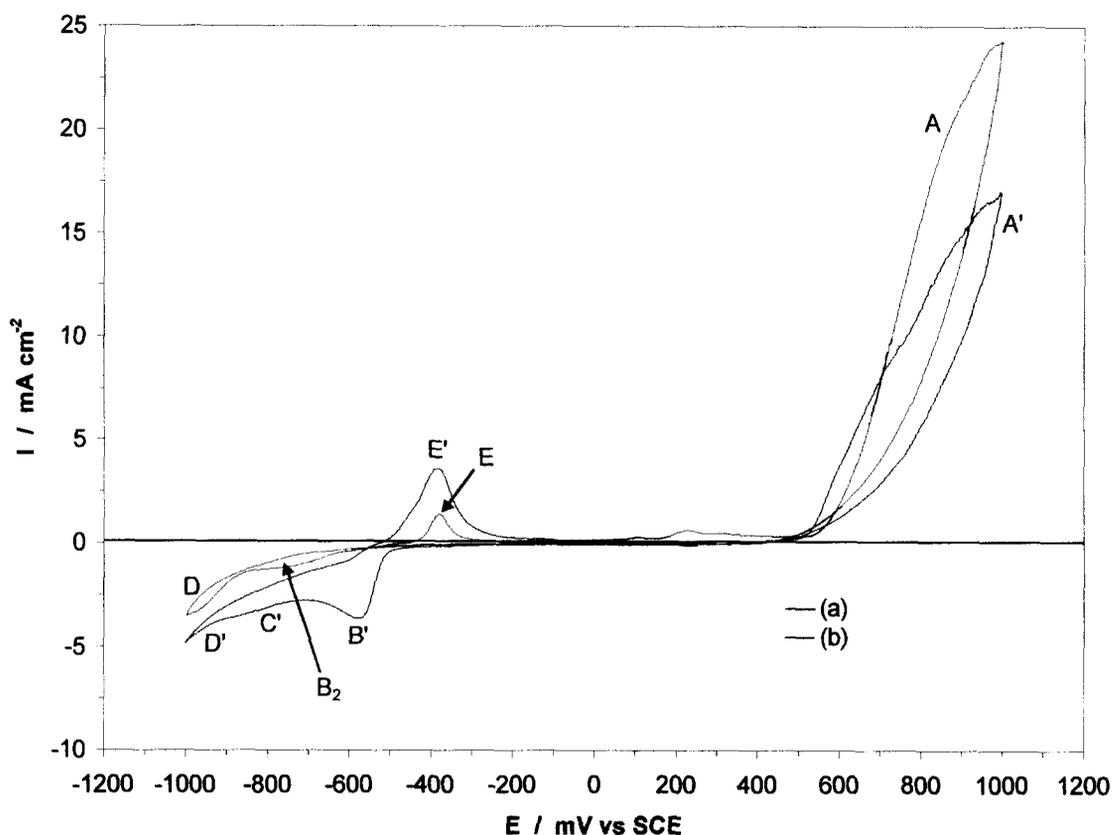


fig. 4.1. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 , pH = 2. Velocidad de barrido 100 mV s^{-1} . (a) barrido negativo, (b) barrido positivo. Sin Agitación de electrolito.

Calculando el área bajo las curvas para los procesos asociados a la oxidación de galena, picos (A) y (A') (para los voltamperogramas mostrados en la **fig. 4.1**), se determinó una carga de 3.09 mC para el proceso en (A), y 2.33 mC para el proceso (A'). La diferencia entre ellas también se atribuye a una activación superficial del electrodo inducida durante el barrido catódico. Estas cargas son menores que las obtenidas a pH = 0, **fig. 3.1**.

Es importante mencionar que los procesos asociados a las reducciones y oxidaciones de galena en medio de percloratos a pH = 2, detectados en los voltamperogramas mostrados en la **fig. 4.1 (a)** y **(b)**, fueron los mismos que los obtenidos a pH = 0, **fig. 3.1 (a)** y **(b)**. Sin embargo, la magnitud en corriente tanto anódica como catódica en ambos

voltamperogramas a pH = 0, fue el doble que a pH = 2. Donde destaca, que a pH = 2 se requiere de un sobrepotencial mayor en 100 mV que a pH = 0, para detectar cuantitativamente a los procesos asociados en (A'). Esto último se discute en las siguientes dos secciones.

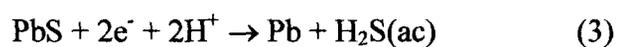
4.1.1. Procesos de reducción de galena.

Para identificar a los procesos de reducción de galena a una condición menos ácida que a pH = 0, se realizó un estudio voltamperométrico en la dirección negativa cambiando los potenciales de inversión, E_{λ^-} , como se muestra en la **fig. 4.2** y **fig. 4.3** sin y con agitación de electrolito respectivamente.

En la **fig. 4.2 (a)**, a E_{λ^-} de -0.6 V, ningún proceso de reducción fue detectado. A un E_{λ^-} de -0.7 V, **fig. 4.2 (b)**, se detectó el proceso de reducción asociado a (B₂) (reducción de Pb(II) proveniente de la disolución no oxidativa de galena, ecuación (5)), el cual no tuvo asociado ningún un proceso oxidativo en el barrido inverso. Finalmente, a un E_{λ^-} de -0.8 V, **fig. 4.2 (c)**, apareció el proceso de reducción (D), el cual tiene asociado un pico de oxidación (E).

Por otro lado, en la **fig. 4.3 (b)**, donde se muestra el efecto de la convección, no se detectó el proceso (B₂). A E_{λ^-} de -0.8 V, **fig. 4.3 (c)**, el proceso (D) fue detectado así como su correspondiente proceso de oxidación (E) en el barrido inverso. Este resultado sigue mostrando una gran similitud con los procesos catódicos que presenta la galena a una concentración mayor de protones.

Respecto a los voltamperogramas obtenidos a E_{λ^-} de -0.8 V, **figs. 4.2 (c)** y **4.3 (c)**, se puede establecer que el proceso que corresponde al pico (D), es la reducción directa de galena, que es descrita por la ecuación (3):



$$E^* = -0.536 \text{ V vs SCE}$$

A continuación se analizan las reacciones anódicas que ocurren durante la electrodisolución del concentrado de galena a $\text{pH} = 2$.

4.1.2. Procesos de oxidación de galena.

Con las voltamperometrías obtenidas cambiando los potenciales anódicos de inversión, $E_{\lambda+}$, se pudo acotar la zona de potencial donde la galena se oxida a los diferentes estados de oxidación de azufre. Los potenciales de inversión, $E_{\lambda+}$, estuvieron comprendidos entre $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70$ V con incrementos de 0.2 V. El límite catódico, $E_{\lambda-}$, se mantuvo constante en -0.65 V, por lo discutido, en la sección 3.1.2.

En la **figs. 4.4 (a)-(d)**, se presentan cuatro voltamperogramas a $E_{\lambda+}$ de 0.50, 0.54, 0.58, y 0.62 V. Las corrientes anódicas asociadas a los procesos en (A'), **figs. 4.4 (b)-(d)**, crecen como función de $E_{\lambda+}$, al igual que las corrientes en (B') y en (E'). Observe que a un $E_{\lambda+}$ de 0.50, **fig. 4.4 (a)**, aún no se distinguen procesos de oxidación ni de reducción.

Por otro lado, las corrientes catódicas en (B'), **figs. 4.4 (b)-(c)**, presentaron características de activación, es decir que la corriente del barrido inverso fue mayor que la del barrido directo. A medida que $E_{\lambda+}$ fue mayor, **figs. 4.4 (b)-(d)**, el pico (B') fue mejor definido y éste a su vez se desplazó a potenciales menos negativos.

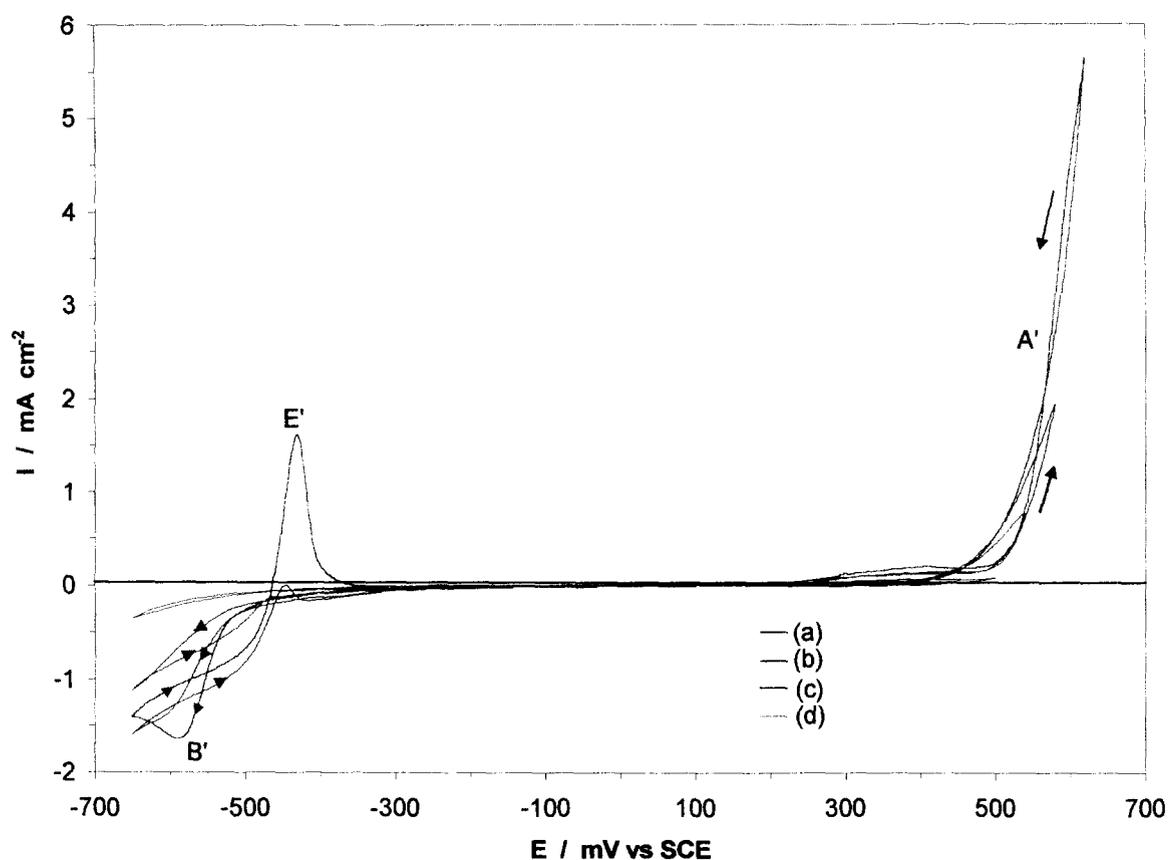


fig. 4.4. Voltamperogramas típicos sobre CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 2$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El pulso de potencial negativo fue fijado en -0.65 V . El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y el pulso de potencial positivo ($E_{\lambda+}$), fue variado: (a) 0.50 V , (b) 0.54 V , (c) 0.58 V y (d) 0.62 V . Sin agitación de electrolito.

En la **figs. 4.5 (a)-(d)**, los voltamperogramas, mostraron que las corrientes asociadas a los procesos (A'), con agitación de electrolito, crecieron como función de $E_{\lambda+}$.

Tomando en consideración el análisis anterior, se puede establecer que las especies que se reducen en (B'), son solubles, **figs. 4.5 (b)-(d)**, y se encuentran en la interfase con baja concentración, ya que fueron removidas por efecto de la agitación, **figs. 4.5 (b)-(d)**.

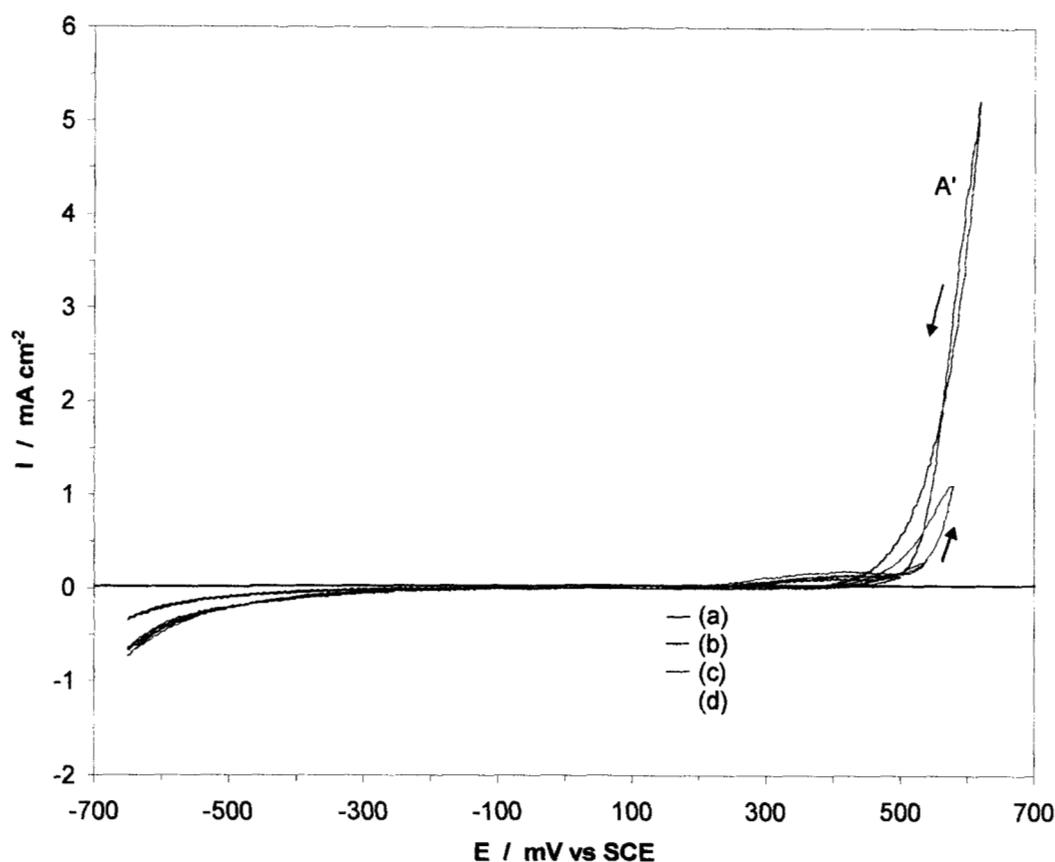


fig. 4.5. Voltamperogramas típicos sobre CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO_4 a $\text{pH} = 2$ ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$). El pulso de potencial negativo fue fijado en -0.65 V . El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva y el pulso de potencial positivo ($E_{\lambda+}$), fue variado: (a) 0.50 V , (b) 0.54 V , (c) 0.58 V y (d) 0.62 V . Con agitación de electrolito.

Considerando que la galena se puede oxidar en diferentes estados de oxidación del azufre (como se mostró en el capítulo anterior), de igual manera, se procedió a identificar el intervalo de potencial donde estas especies predominan. Para lo cual, se evaluaron las cargas asociadas a los procesos en (A'), (B') y (E') de los voltamperogramas obtenidos a los diferentes $E_{\lambda+}$ comprendidos en $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70 \text{ V}$ con y sin agitación. La evaluación de estas cargas fue llevada a cabo de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.1.2.

En la **figs. 4.6 (a)-(d)**, se muestran las cargas asociadas a $Q_{A'}$, $Q_{B'}$ y $Q_{E'}$ como función de $E_{\lambda+}$ sin y con agitación de electrolito.

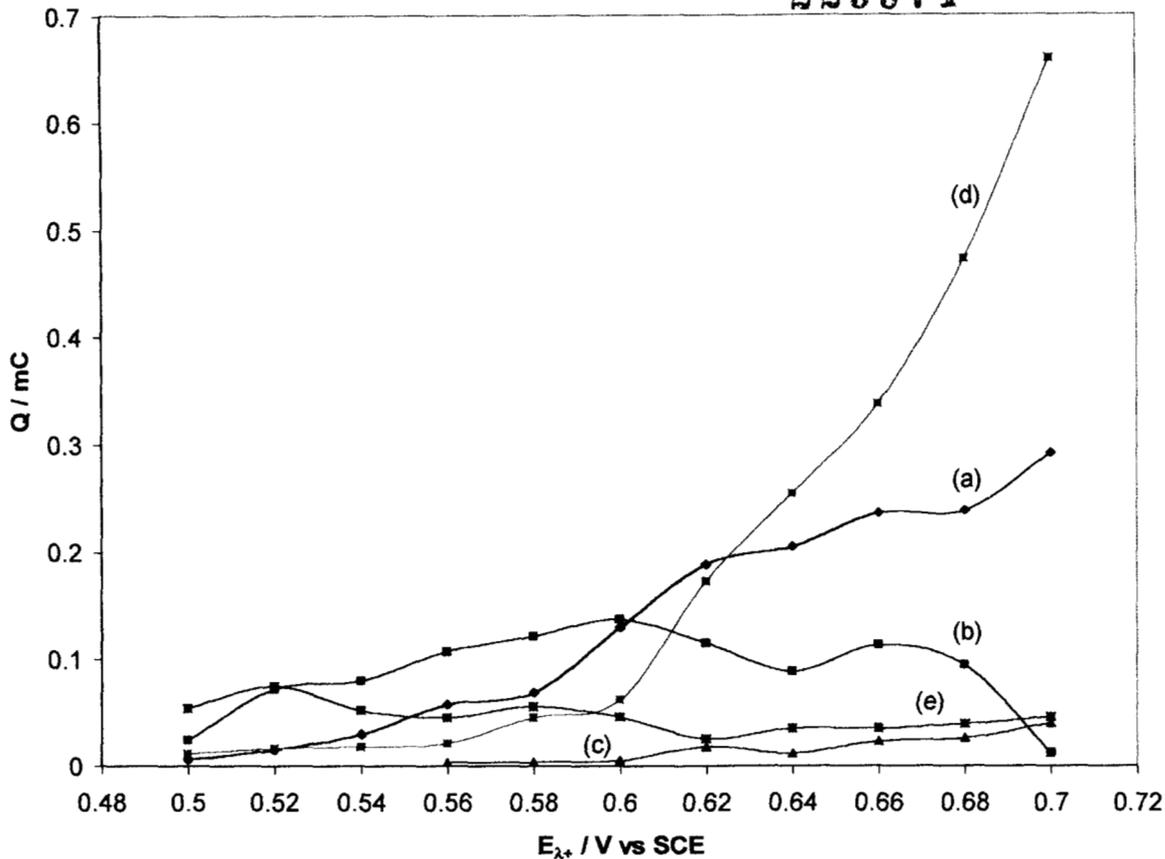


fig. 4.6. Variación de la carga voltamperométrica, Q , con el potencial de inversión positivo $E_{\lambda+}$. Las cargas fueron evaluadas de los voltamperogramas sobre CPE-galena (**figs. 4.4 y 4.5**). Las cargas asociadas a los procesos sin agitación de electrolito son: (a) $Q_{A'}$, (b) $Q_{B'}$, (c) Q_E . Con agitación: (d) $Q_{A'}$ y (e) $Q_{B'}$.

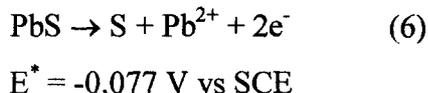
A través de las tendencias de las cargas mostradas en la **figs. 4.6 (a) y (d)**, se puede distinguir que la carga anódica, $Q_{A'}$, se ve desfavorecida con la agitación a $0.52 < E_{\lambda+} < 0.64$ V. Por otro lado, al comparar la carga catódica, $Q_{B'}$, con $Q_{A'}$ sin agitación, **figs. 4.6 (b) y (a)**, se observa que guardan una relación 2:1 a un $E_{\lambda+} \leq 0.58$ V, sin embargo, la relación disminuye hasta volverse 1:1 en $E_{\lambda+} = 0.60$ V. Pasando este potencial, se invierte la proporción, por lo tanto, cualitativamente se pueden describir dos zonas para la oxidación de galena: La primera a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V y la segunda a $E_{\lambda+} \geq 0.62$ V. Es importante mencionar que a $\text{pH} = 0$, **fig 3.6**, la formación de estas especies de azufre se dan en la misma ventana de potencial.

Concerniente a la carga catódica, Q_B , sin agitación, **fig. 4.6 (b)**, creció como función de $E_{\lambda+}$ hasta un $E_{\lambda+}$ de 0.60 V, posteriormente decrece a partir de $E_{\lambda+} = 0.62$ V. Mientras que la Q_B , con agitación, **fig. 4.6 (e)**, se mantuvo constante como función de $E_{\lambda+}$ y tuvo valores más pequeños.

De igual manera, que a $\text{pH} = 0$, se observa que la galena se puede oxidar al menos en dos diferentes estados de oxidación para el azufre. Estos dos estados de oxidación para la galena en medio de percloratos a $\text{pH} = 2$, se discute a continuación.

4.1.2.1 Oxidación de galena a bajos potenciales.

Como se mencionó anteriormente, al comparar la carga catódica, Q_B , y anódica Q_A , sin agitación, **figs. 4.6 (b) y (a)**, se observa que a un $E_{\lambda+}$ de 0.60 V la relación de cargas fue de 1:1 mientras que a un $E_{\lambda+} < 0.58$ V, la relación fue de 2:1. Esto implica que la reacción que se puede estar llevando a cabo en A', a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V es:

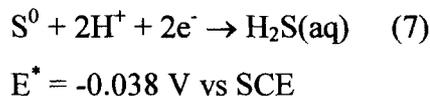


Misma que es independiente del pH. Para la oxidación de galena se encontró un E^* de -0.077 V, lo cual está de acuerdo a lo reportado en la bibliografía[Cisneros-González et. al., 2000], cuyo valor fue de -0.0773 V vs SCE.

Es importante resaltar que aún considerando que la ecuación (6), es independiente del pH, ésta se ve favorecida con la concentración de protones de medio, dado que Q_A , sin y con agitación fue siempre mayor a $\text{pH} = 0$ (comparar **figs. 3.6 (a) y (d)** con **figs. 4.6 (a) y (d)**).

La reacción de reducción correspondiente al proceso en (B'), **fig. 4.6 (b)**, a $E_{\lambda+} \leq 0.60$ V, es la reducción de Pb(II) a Pb(0) de acuerdo a la ecuación (4). Por otro lado, dado que Q_B para $E_{\lambda+} \leq 0.58$ V, corresponde casi al doble que Q_A , se puede establecer que el proceso de reducción en (B'), a $E_{\lambda+} \leq 0.58$ V, también involucra a la reducción de azufre. Esta reducción de azufre elemental se detectó en las curvas mostradas en la **fig. 4.4 (b)-(c)**, para

los procesos de reducción asociados en (B'), donde a $E_{\lambda+}$ de 0.54 y 0.58 se manifestó como un proceso de activación. La reducción de azufre es descrita por la ecuación (7):



Esta reacción es dependiente del pH. El potencial de equilibrio, E^* , calculado, es muy parecido al reportado por Sivienas & Faulkes, cuyo potencial fue de -0.038 V vs SCE .

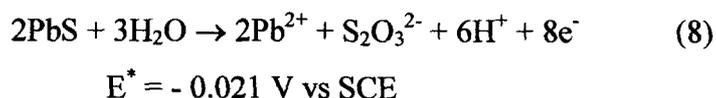
De esta manera se explica la relación 2:1 para $Q_{B'}:Q_{A'}$ sin agitación a $E_{\lambda+} < 0.60 \text{ V}$, dado que la carga asociada a la oxidación de galena, $Q_{A'}$, involucra 2e^- , ecuación (6), mientras que $Q_{B'}$, que corresponde a las reacciones descritas por las ecuaciones (4) y (7), involucran entre ambas 4 e^- .

Resulta interesante observar que aún a $\text{pH} = 2$, se observó la reducción de azufre elemental, ecuación (7). Sin embargo, la carga asociada a la reducción de Pb(II)/Pb(0) y S(0)/S(-II) , $Q_{B'}$, sin agitación, fue 4 veces menor respecto a $\text{pH} = 0$ (dado que a $\text{pH} = 2$ la concentración de protones es menor), *figs. 4.6 (b) y 3.6 (b)*.

En resumen, es importante mencionar que la oxidación de galena a bajos potenciales, $E \leq 0.60 \text{ V}$, ecuación (6), es termodinámicamente independiente del pH. Sin embargo, esta reacción se ve favorecida cinéticamente con la concentración de protones del medio. Esto último, es atribuido a la influencia que tiene la concentración de protones del baño sobre la disolución no oxidativa de galena. Esta disolución química, inducida durante los 30 s de contacto entre CPE-galena-electrolito previos al trazado del voltamperograma, crea más sitios activos sobre la galena. Esto facilita la electrodisolución del concentrado mineral cuando el CPE-galena es polarizado anódicamente.

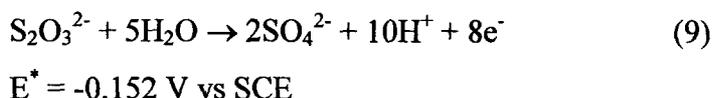
4.1.2.2. Oxidación de galena a altos potenciales.

Dado que $Q_{A'}$ fue mayor respecto a $Q_{B'}$ para $E_{\lambda+} \geq 0.62$ V sin agitación, **figs. 4.6 (a)-(b)**, se puede establecer que al menos existe una reacción adicional a la ecuación (6). La reacción que ocurre a estos potenciales se describe de la siguiente manera:



Esta reacción es dependiente del pH. El valor de E^* calculado en este trabajo, fue similar al encontrado en la bibliografía [Paul et. al., 1978], cuyo valor fue de -0.022 V vs SCE.

Dado que los tiosulfatos comienzan a formarse a partir de 0.6 V, este alto sobrepotencial permite que el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ formado en la interfase, sea oxidado a SO_4^{2-} , dado a que el E^* de la ecuación (9), es menos positivo al requerido en la ecuación (8).



También esta reacción es dependiente del pH. El valor de este potencial de equilibrio, E^* , es muy cercano al reportado por Paul et. al., cuyo valor fue de -0.153 V vs SCE.

En las **figs. 4.6 (a) y (d)**, se mostró que $Q_{A'}$ fue siempre mayor con agitación a $E_{\lambda+} > 0.62$ V. El hecho de que $Q_{A'}$ sin agitación, **fig 4.6 (a)**, permanezca constante entre $0.62 \leq E_{\lambda+} \leq 0.68$ V, podría estar asociado a la formación de $\text{PbS}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{PbSO}_4(s)$ sobre la superficie de galena. Por otro lado, con la agitación el ion Pb(II) es removido de la interfase evitando la formación de sales insolubles. Esto último favorece la disolución continua de galena, **fig. 4.6 (d)**.

Es importante mencionar que las reacciones que ocurren a $E \geq 0.60$ V son dependientes del pH, ecuaciones (8) y (9), donde destaca que a $\text{pH} = 2$, se favorece la formación de los iones tiosulfato y sulfato. Sin embargo a $\text{pH} = 2$, la presencia del ion Pb (II) en la interfase forma

especies de $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$ y PbSO_4 (ver **fig. 4.6 (a)** entre $0.62 \leq E_{\lambda+} \leq 0.68$ V). En cambio a $\text{pH} = 0$ sin agitación, **fig. 3.6 (a)**, estas sales insolubles se forman entre $0.64 \leq E_{\lambda+} \leq 0.66$ V y a $E_{\lambda+} > 0.66$ V, la oxidación de galena se favorece con el potencial.

A través del análisis de los procesos de oxidación de galena, fue posible distinguir que la baja concentración de protones del medio, $\text{pH} = 2$, no favorece la disolución anódica de galena relativa a $\text{pH} = 0$.

4.2. Disolución anódica de galena a potencial constante a través de cronoamperometría.

En la presente sección, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico de la disolución anódica de galena a $\text{pH} = 2$, para analizar la oxidación de este sulfuro metálico en función del tiempo. Como se mencionó en la sección 3.2, este estudio permite detectar procesos de pasivación que se pudieran presentar durante la electrodisolución de este concentrado mineral. El estudio cronoamperométrico fue llevado a cabo imponiendo un pulso de oxidación sobre el CPE-galena durante 180 s. Los pulsos de potencial estuvieron comprendidos entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V.

En la **fig. 4.7 (a)-(d)**, se muestran cuatro cronoamperogramas realizados a potenciales de 0.58 y 0.62 V, sin y con agitación de electrolito durante 180 segundos. Estas curvas corriente-tiempo, muestran características muy similares a las realizadas a $\text{pH} = 0$, **fig. 3.7**. Sin embargo, a $E = 0.62$ V con agitación del electrolito, **fig. 4.7 (d)**, la curva alcanza valores de corriente considerablemente mayores.

A un potencial de 0.58 V, **fig. 4.7 (a)** y **(c)**, la corriente cayó más rápido cuando el electrolito fue agitado. Sin embargo, a un potencial de 0.62 V este fenómeno se invirtió, **fig. 4.7 (b)** y **(d)**. Esto último indica que los iones $\text{Pb}(\text{II})$ y tiosulfato formados a este potencial, a través de la ecuación (8), forman $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$, **fig. 4.7 (b)**. Sin embargo, con la agitación estos iones son removidos de la interfase favoreciendo la electrodisolución de galena, **fig. 4.7 (d)**.

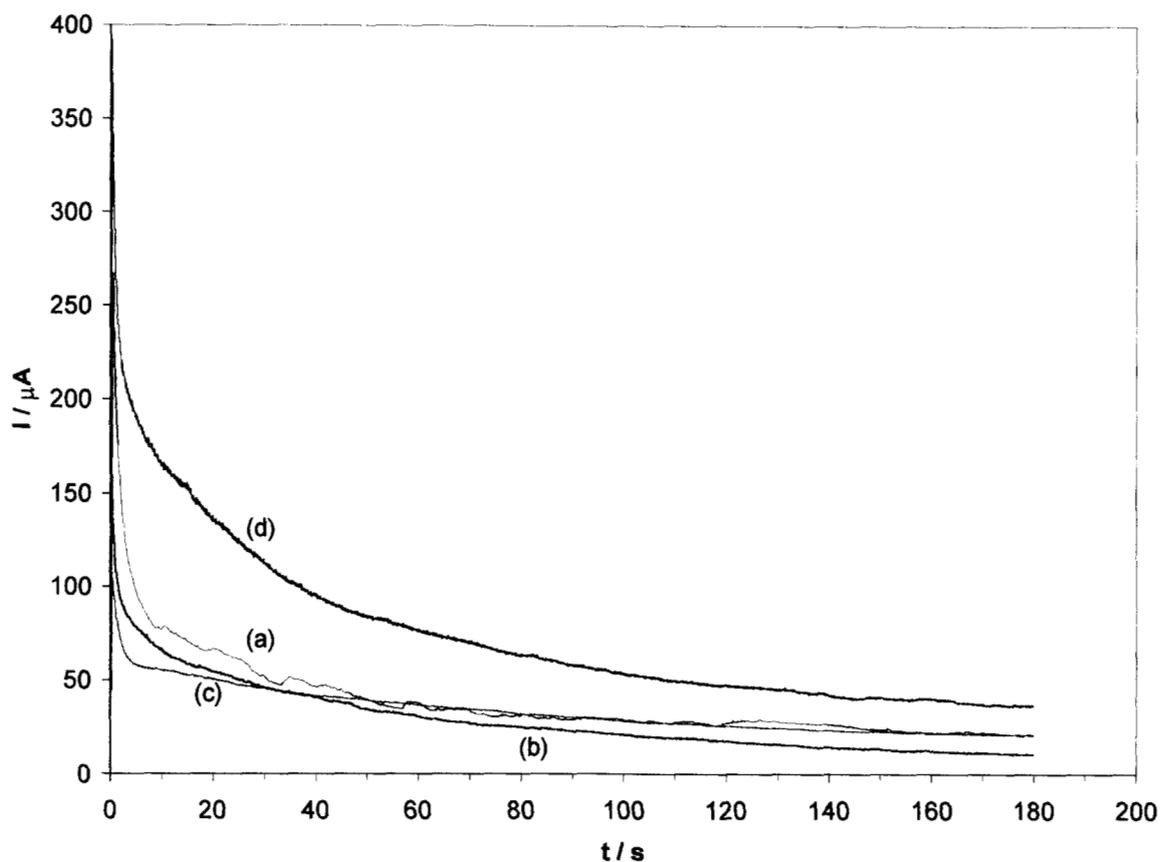


fig. 4.7. Cronoamperométricas obtenidas sobre CPE-galena (80:20 peso) en medio de percloratos a pH = 2. Los potenciales aplicados son: (a) 0.58 V y (b) 0.62 V sin agitación; (c) 0.58 V y (d) 0.62 V con agitación.

En la **fig. 4.8**, se muestra la carga asociada a los procesos oxidativos, Q , como función del potencial aplicado, E , obtenidos a través de la integración de las corrientes proporcionadas por las cronoamperométricas. La carga fue evaluada hasta un tiempo de muestreo de 60 s, (similar a la **fig. 4.7**).

A través del análisis llevado a cabo en la **fig. 4.8**, se observa que a $E \leq 0.60$ V (donde se tiene la reacción $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), Q sin agitación fue mayor. Esto sugiere que la presencia de Pb(II) en la interfase, hace más poroso al depósito de azufre sobre la superficie de la galena, que cuando el ion plomo es removido con la agitación (similar a lo reportado a pH = 0, capítulo 3).

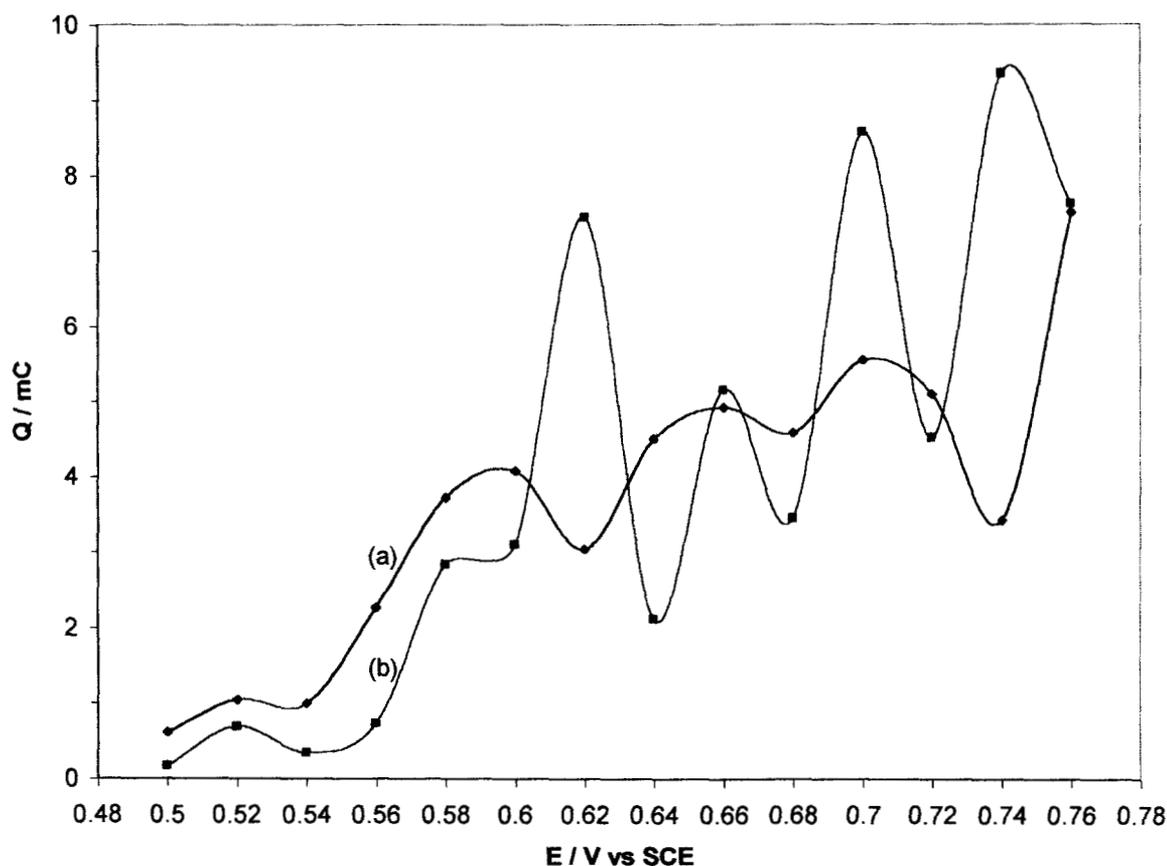


fig. 4.8. Curvas Q vs E obtenidas de los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados. La carga, Q, fue obtenida de las curvas cronoamperométricas sobre CPE-galena (**fig. 4.7**) durante los primeros 60 segundos. (a) sin agitación, (b) con agitación.

De la **fig. 4.8 (a)**, la carga Q sin agitación, se mantuvo constante entre $0.64 \leq E \leq 0.72$ V. Esto podría implicar que la presencia de Pb(II) en la interfase forma especies insolubles de $PbS_2O_3(s)$ y $PbSO_4(s)$. La razón por la cual precipitan estas especies sobre el electrodo, se debe al tiempo de electrólisis, 60 s. De esta manera, se forman más especies en la interfase que las que se producen durante el barrido voltamperométrico y puede ocurrir la precipitación de especies de tiosulfato y sulfato de plomo. Sin agitación, se presentó un comportamiento desordenado a $E > 0.60$ V. Este comportamiento también podría estar relacionado con la formación de sales insolubles de plomo, ya que aún con la agitación algunos iones de plomo, tiosulfatos y sulfatos podrían quedar atrapados en la interfase.

De manera general se distingue que a potenciales mayores de 0.60 V, la carga, Q, fue mayor en promedio a la obtenida a $E \leq 0.60$ V, esto podría implicar que los depósitos de

tiosulfato y sulfato de plomo pueden ser porosos permitiendo la disolución continua de galena. En la siguiente sección, se identifican estas especies de azufre a través de un estudio de caracterización voltamperométrico.

Globalmente se distinguió que a $\text{pH} = 0$, la disolución anódica de galena se ve favorecida respecto a $\text{pH} = 2$, *figs. 4.8 (a) y 3.8 (a)*. Un análisis a detalle de la disolución anódica de galena como función del pH , es tema de discusión del siguiente capítulo.

4.3. Caracterización voltamperométrica de los productos de electrodisolución anódica de galena, después de una electrólisis a potencial constante.

Después de realizar una microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.56 V (donde la reacción que ocurre es: $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), durante 60, 120 y 180 s, se trazaron los voltamperogramas iniciados en la dirección positiva sin agitación del electrolito, *figs. 4.9 (b)-(d)*. Estos voltamperogramas fueron comparados con uno trazado sobre galena fresca, *fig. 4.9 (a)*. En los voltamperogramas trazados a los tres diferentes tiempos de electrólisis, se detectaron los procesos asociados a los picos (A'), (B'), (C'), (D') y (E'). Es importante mencionar que las corrientes catódicas y anódicas son casi constantes a los tres tiempos de electrólisis y además son mayores con respecto al voltamperograma trazado libre de productos de electrodisolución.

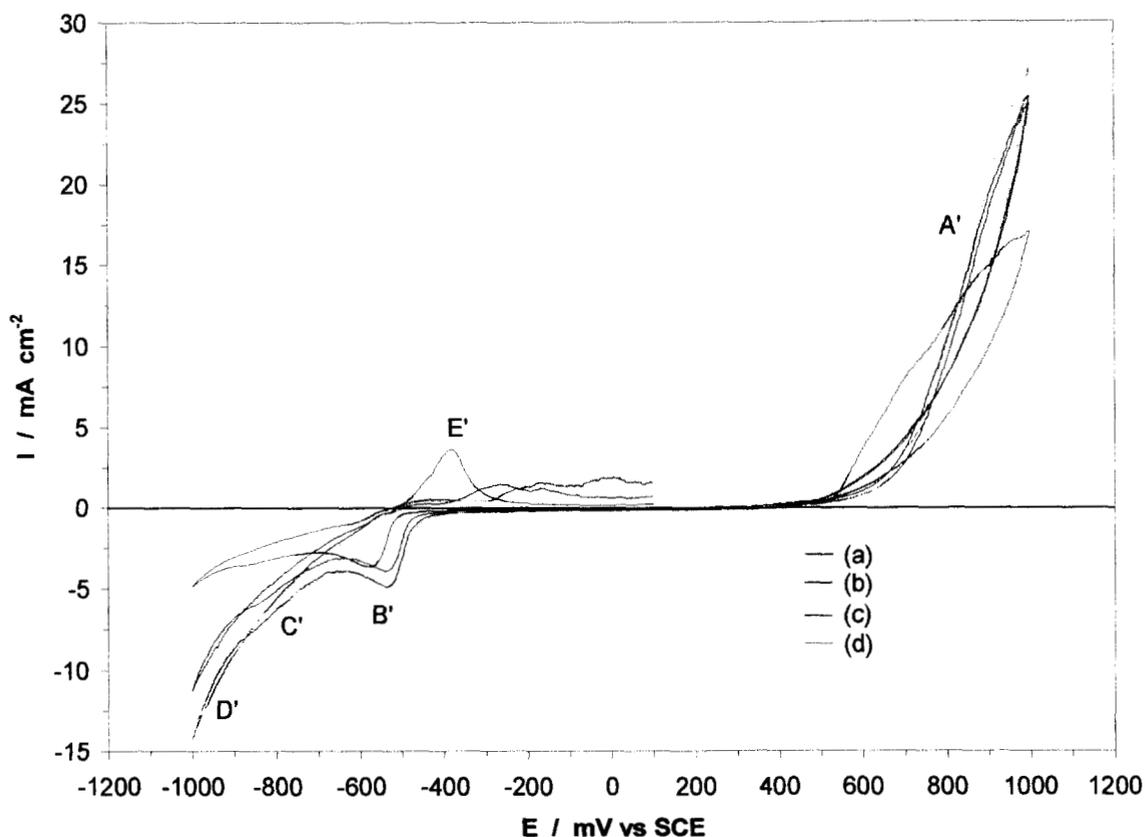


fig. 4.9. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

En la **fig. 4.10**, se muestran cuatro voltamperogramas iniciando su barrido en la dirección negativa, sin agitación de electrolito, tres de ellos obtenidos después de las microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.56 V a los diferentes tiempos de electrólisis, 60, 120 y 180 s, **fig. 4.10 (b)-(d)**. Estos también se comparan con un voltamperograma trazado sobre galena sin productos de disolución **fig. 4.10 (a)**. En los voltamperogramas trazados a los tres diferentes tiempos de microelectrólisis, se detectaron los procesos de reducción (B) y (D), además de los procesos oxidativos asociados a los picos (E) y (A). Observe que las corrientes catódicas obtenidas de los voltamperogramas después de las electrólisis, son mayores que sobre galena fresca. Además, la carga asociada a los procesos en (A) es casi constante a los diferentes tiempos de microelectrólisis y también fueron mayores que sobre galena fresca.

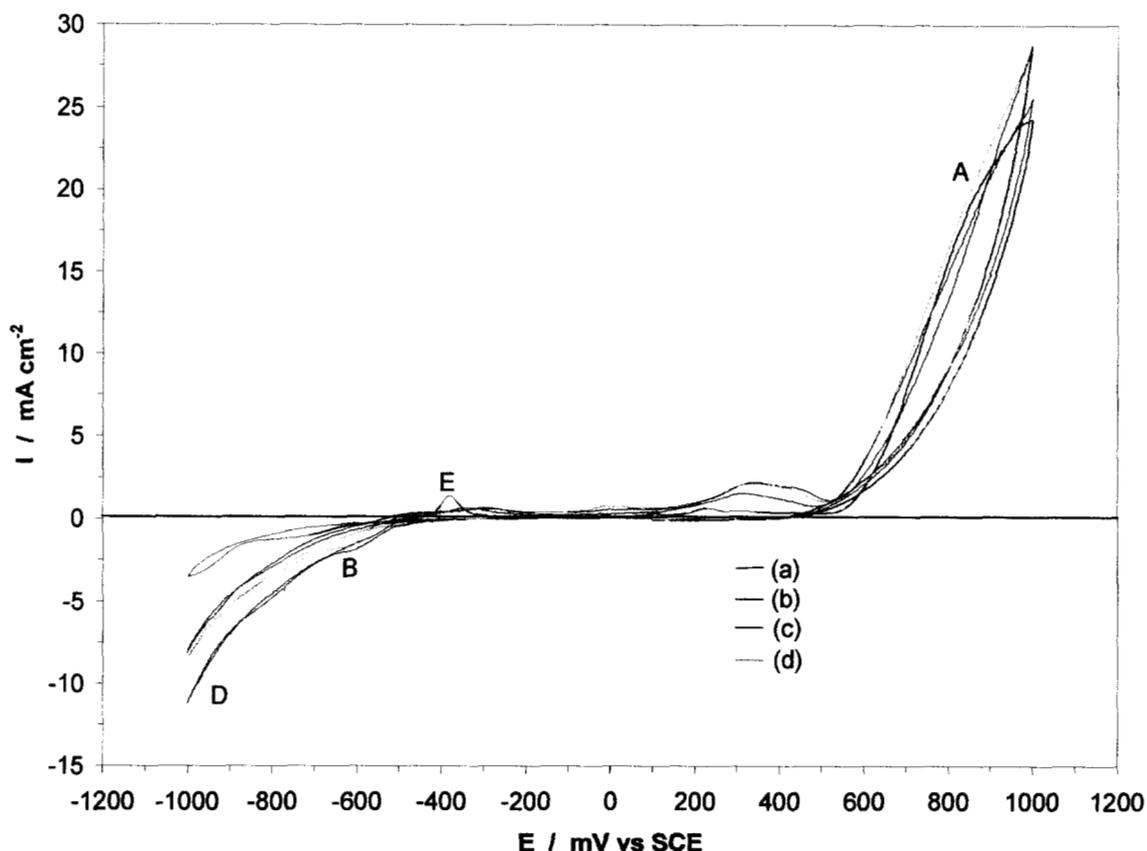


fig. 4.10. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

El hecho de que las cargas asociadas a los procesos de oxidación de galena en (A') y (A) a $\text{pH} = 2$, **figs 4.9 (b)-(d)** y **4.10 (b)-(d)**, sean mayores que sobre galena fresca puede estar relacionado a que a este pH de solución, se forma una capa de azufre elemental compacta y la galena no se disuelve por completo durante los tiempos de electrólisis. Por lo tanto, cuando el barrido de potencial alcanza valores de $E > 0.6$ V, además de oxidar al azufre elemental, también se oxida la galena. Sin embargo, a $\text{pH} = 0$, **figs. 3.9 (b)-(d)** y **3.10 (b)-(d)**, la galena fue electrodisuelta más cuantitativamente durante las electrólisis, dado que las corrientes detectadas en (A') y (A), son menores respecto a los voltamperogramas trazados sobre galena fresca.

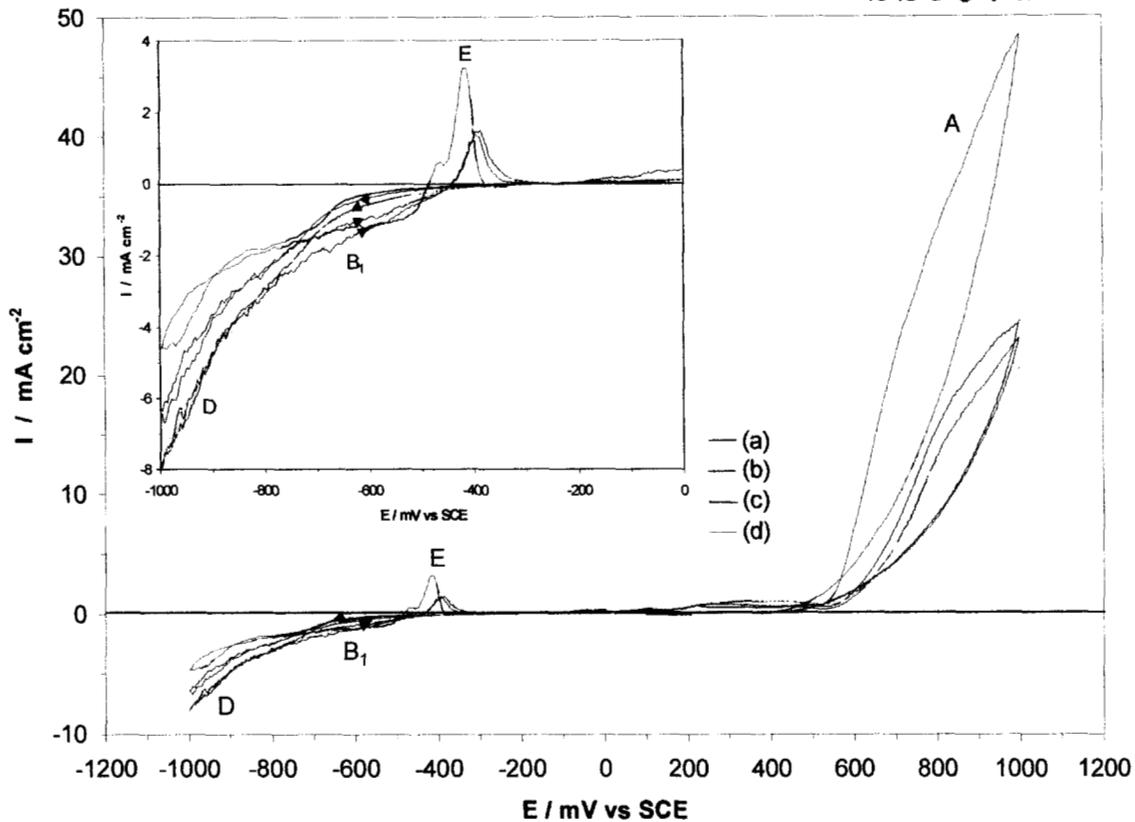


fig. 4.11. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias con agitación de electrolito.

Por otro lado, en la **fig. 4.11**, también se muestran cuatro voltamperogramas cuyo barrido fue iniciado en la dirección negativa donde se pone en evidencia la influencia de la convección. Tres de estos voltamperogramas fueron obtenidos después de la microelectrólisis a $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V, **figs. 4.11 (b)-(d)**. Cabe destacar que en el barrido directo de potencial apareció el proceso (B_1), además de los procesos asociados a los picos (D), (E) y (A). El proceso asociado a la reducción de azufre, pico (B_1), presentó características de activación, es decir, la corriente del barrido inverso es mayor que la del directo. Es importante mencionar que a $\text{pH} = 0$ con agitación a E_{impuesto} de 0.56 V, **fig 3.11 (b)-(d)**, la reducción de azufre elemental fue más cuantitativa. Esto fue debido a que a $\text{pH} = 0$, se forma más azufre elemental durante las microelectrólisis (por lo discutido

previamente) y además por que la reducción de azufre, ecuación (7), se ve favorecida con la concentración de protones del medio.

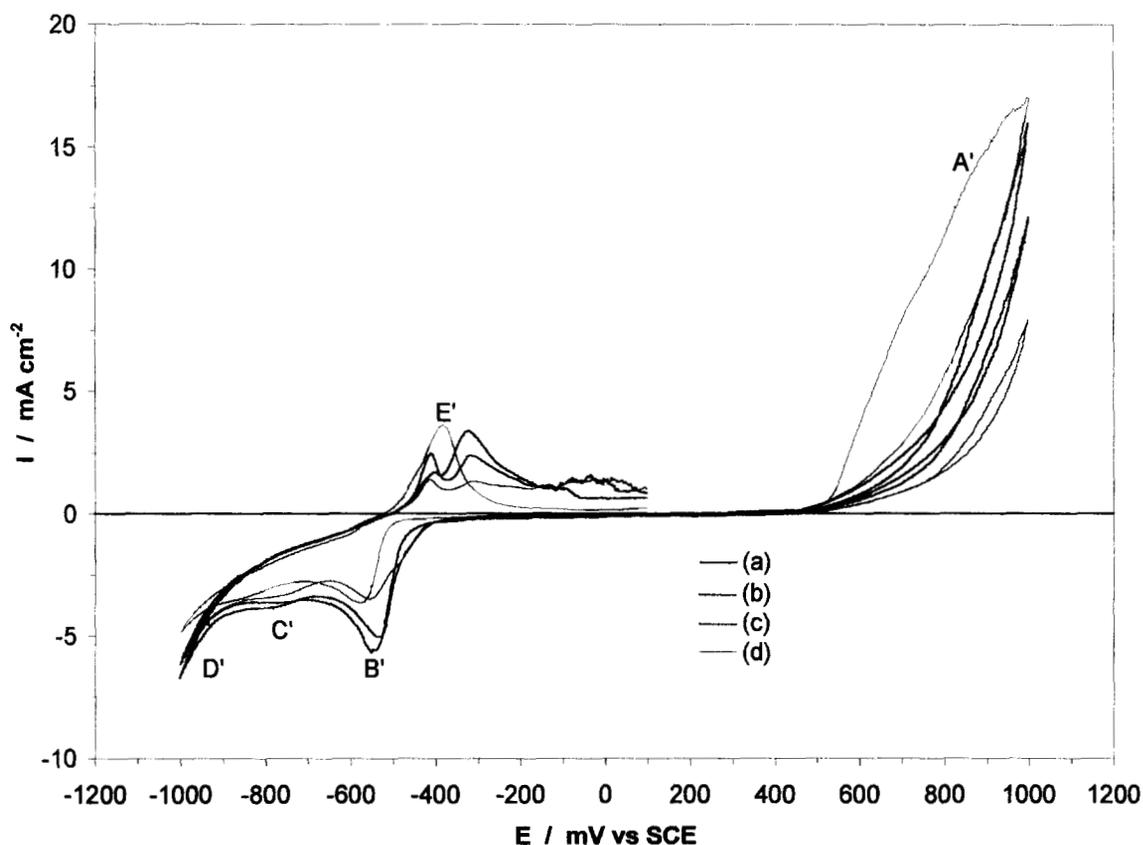


fig. 4.12. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 2. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

En la **fig. 4.12**, se muestran cuatro voltamperogramas, tres de ellos iniciados en la dirección positiva después de una microelectrólisis a un E_{impuesto} de 0.66 V (donde ocurren las reacciones descritas por las ecuaciones (8) y (9)), **figs. 4.12 (b)-(d)**. Estos fueron comparados con un voltamperograma trazado sobre galena fresca, **fig. 4.12 (a)**. La corriente asociada a los procesos en (A'), a los tres diferentes tiempos de electrólisis, **figs. 4.12 (b)-(d)**, fue menor a la corriente obtenida sobre galena fresca, **fig. 4.12 (a)**. Además, estas corrientes disminuyen con el tiempo de electrólisis. Por otro lado, en la región catódica se detectaron los procesos de reducción (B'), (C') y (D'), **figs. 4.12 (b)-(d)**. La presencia de

los picos (B'), (C') y (D') implica que la galena no fue agotada en la microelectrólisis previa al trazado de los voltamperogramas.

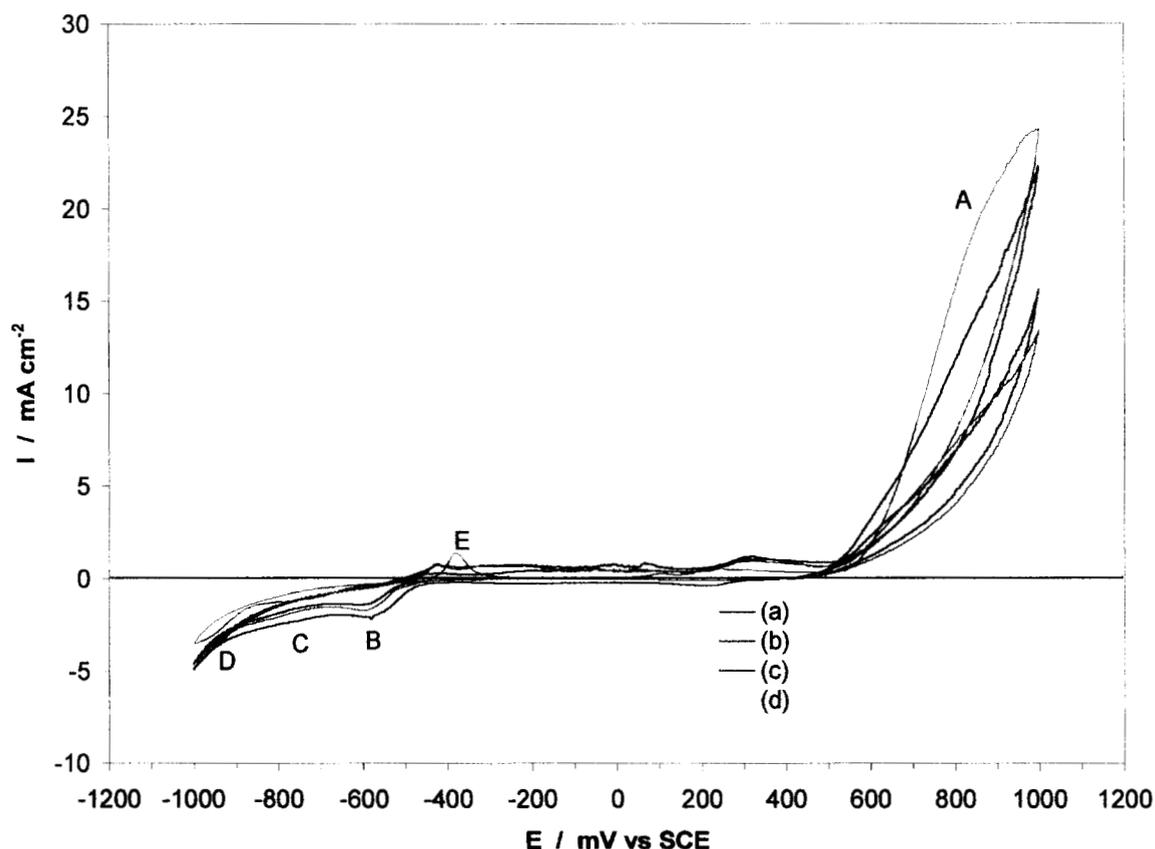


fig. 4.13. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 2. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias sin agitación de electrolito.

Voltamperogramas trazados en la dirección negativa a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V sin agitación de electrolito, **figs. 4.13 (b)-(d)**, presentaron el mismo comportamiento que los mostrados en las **figs. 4.12 (b)-(d)**. Lo que implica que el $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$, formado por microelectrólisis, se disuelve químicamente en la solución durante los 30 s previos al trazado de los voltamperogramas ($k'_{\text{ps}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$). Por lo tanto, los iones plomo y tiosulfato, picos (B) y (C), fueron detectados, **figs. 4.13 (b)-(d)**. En la **fig. 4.14 (b)-(d)**, se demuestra que las especies de plomo y tiosulfatos, son solubles dado que los picos (B) y (C) desaparecieron con la agitación del electrolito.

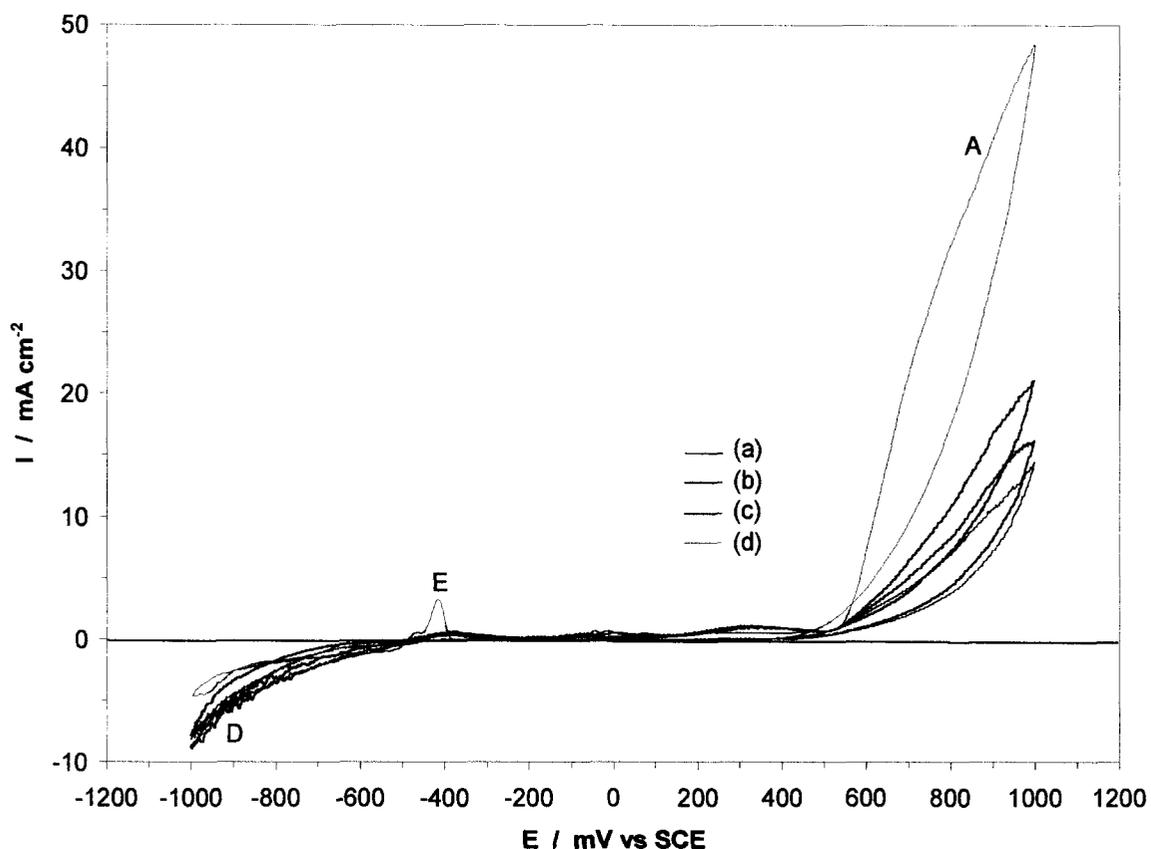


fig. 4.14. Voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de que se realizaron electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. Los tiempos de microelectrólisis previos al trazado de los voltamperogramas fueron: (b) 60 s, (c) 120 s y (d) 180 s. Experiencias con agitación de electrolito.

Es importante mencionar que a $\text{pH} = 0$ sin agitación de electrolito a $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V cuando el barrido inició en la dirección positiva y negativa, *figs. 3.12 (c)-(e) y 3.13 (b)-(d)*, se detectaron en la región catódica especies insolubles de tiosulfato de plomo a los tres tiempos de electrólisis. La presencia de estas especies inhibieron los procesos oxidativos en (A') y (A), dado que estas corrientes fueron mucho menores a la detectada sobre galena fresca para cada voltamperograma. Este comportamiento contrasta con lo mostrado a $\text{pH} = 2$, donde el $\text{PbS}_2\text{O}_{3(s)}$, formado por electrólisis, se disuelve químicamente.

El hecho de que a $\text{pH} = 0$ se detectaron especies insolubles, puede deberse a que a este pH la formación de tiosulfatos es más cuantitativa que a $\text{pH} = 2$, y por lo mismo se produce más $\text{PbS}_2\text{O}_{3(s)}$. Entonces, la cantidad de tiosulfato de plomo que se disuelve químicamente,

durante los 30 s de relajación previos al trazado de los voltamperogramas, es menor que la que se encuentra en la interfase. Por lo tanto, la presencia de estas especies insolubles en la interfase es detectada, *figs. 3.12 (c)-(e) y 3.13 (b)-(d)*. Sin embargo, a pH = 2 la cantidad de $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$ en la interfase es pequeña y se disuelve por completo, ya que la reducción de los iones plomo y tiosulfato, picos (B) y (C), fue únicamente detectada, *figs. 4.13 (b)-(d)*.

A través de la caracterización voltamperométrica de las especies producidas en la interfase, después de las microelectrólisis llevadas a cabo sobre CPE-galena en medio de percloratos a pH = 2, se pudo detectar azufre elemental a $E \leq 0.60 \text{ V}$, y a $E > 0.60 \text{ V}$, especies solubles de tiosulfatos.

La apropiada identificación de las especies de azufre, formadas durante la disolución anódica de galena a potencial constante, puede ser corroborada por otras técnicas[Buckley & Woods, 1984; *ibid.* 1996; Kartio et. al. 1996; Ndzebet et. al. 1994; Murphy et. al. 1992], lo cual estuvo fuera de los alcances de esta tesis.

4.4 Conclusiones.

A través de las experiencias llevadas a cabo sobre un CPE-galena en medio de percloratos a pH 2.0, se concluye brevemente que:

El azufre elemental es formado sobre la superficie de galena entre $0.50 \leq E \leq 0.60$ V vs SCE. Además, la oxidación de galena a tiosulfatos y sulfatos se lleva a cabo a $E > 0.60$ V vs SCE. Las zonas de potencial donde predominan los productos de disolución de galena fueron las mismas que las encontradas a pH = 0.

Por otro lado, la disolución anódica de galena a pH = 2, se ve cinéticamente desfavorecida respecto a pH = 0. Este comportamiento, es atribuido a la influencia que tiene la concentración de protones del medio sobre la disolución no oxidativa de galena, ($\text{PbS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$). Esta disolución química crea más sitios activos sobre la galena, lo que facilita la electrodisolución de este concentrado mineral inducido durante la polarización anódica del CPE-galena.

Finalmente, se corroboró que los depósitos de azufre elemental sobre la superficie de galena, inhiben parcialmente la electrodisolución de este concentrado mineral, donde destaca que la presencia del ion Pb(II) en la interfase proporciona mayor porosidad al azufre.

Capítulo 5
Electrodisolución de galena
en medio de percloratos.
Efecto del pH.

Capítulo 5. Electrodisolución de galena en medio de percloratos. Efecto del pH.

En el presente capítulo, se hace una comparación de los estudios realizados sobre la disolución anódica de galena en medio de percloratos, con el propósito de mostrar el efecto que tiene el pH en la electrodisolución de este concentrado mineral. Se comparan las experiencias de microelectrólisis (CPE-galena) llevadas a cabo a $\text{pH} = 2$ y $\text{pH} = 0$, y se analizan experimentos de macroelectrólisis sobre galena masiva a potencial anódico constante dentro de una celda con ánodo de bolsa de fieltro de grafito. Estas experiencias fueron llevadas a cabo con el propósito de conocer la posibilidad de electrodisolver galena masiva a las condiciones de pH y potencial mostradas a través de las experiencias de microelectrólisis.

5.1. Comparación del comportamiento electroquímico de la disolución anódica de galena a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$. Estudio voltamperométrico sobre CPE-galena.

En la *fig. 5.1*, se muestran cuatro voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena en solución de percloratos a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$, sin y con agitación de electrolito. El barrido de potencial fue iniciado en la dirección positiva a partir del potencial de circuito abierto, OCP (por sus siglas en Inglés), que fue de 0.1 V vs SCE. El intervalo de estudio se estableció entre 1.0 a -1.0 V y la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

En las *figs. 5.1 (a)-(b)*, se muestran dos voltamperogramas cuyo barrido de potencial inició en dirección positiva sin agitación de electrolito a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$ respectivamente. De manera general, se detectaron los procesos asociados a (A'), (B'), (C'), (D') y (E'). Las corrientes detectadas en todos los procesos fueron mayores a $\text{pH} = 0$.

Por otro lado, en la *fig. 5.1 (c)*, $\text{pH} = 0$ con agitación de electrolito, se detectaron los procesos (A'), (D') y (E'), además de la reducción de azufre, (B₁'), la cual es una banda ancha con características de activación. Observe que los picos (B') y (C'), no fueron detectados.

Finalmente en la **fig. 5.1 (d)**, pH = 2 con agitación de electrolito, los procesos (D'), (E') y (A'), fueron detectados. Note que el proceso asociado a la reducción en (B₁'), no fue detectado como en la **fig. 5.1 (c)**. Además, las corrientes obtenidas para todos los procesos fueron menores que las mostradas en la **fig. 5.1 (c)**.

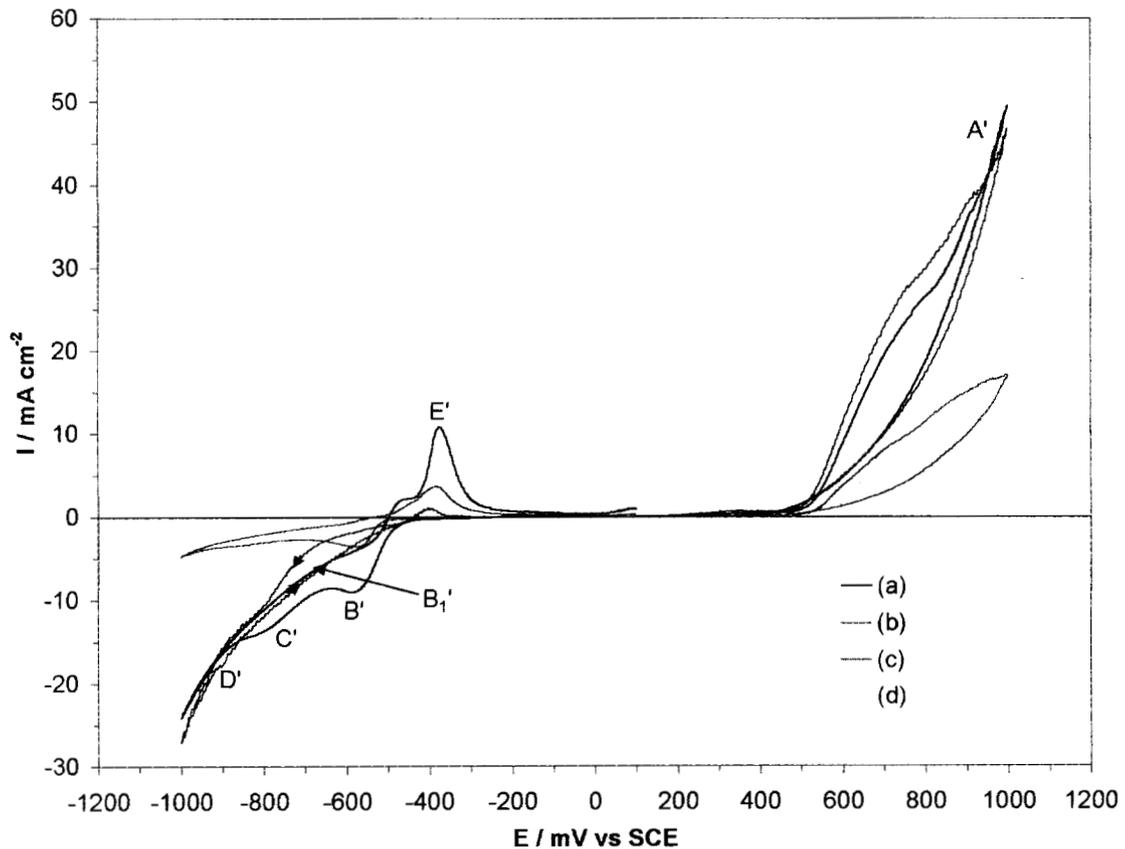


fig. 5.1. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO₄, pH = 0. Barrido iniciado en dirección positiva ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Sin agitación de electrolito: (a) pH = 0, (b) pH = 2. Con agitación: (c) pH = 0, (d) pH = 2.

Es importante mencionar que a pH = 2, la disolución anódica de galena es más lenta y requiere de más energía que a pH = 0 (por lo discutido en el capítulo anterior), dado que los procesos en (A'), cuantitativamente comienzan a darse a potenciales más positivos que los requeridos a pH = 0, ver **fig. 5.1** a $E > 0.4 \text{ V}$.

En la **tabla 5.1**, se muestran los potenciales de cruce anódicos obtenidos de los voltamperogramas mostrados en la **fig. 5.1**. Se seleccionó una corriente constante de 2 mA cm^{-2} , con el propósito de mostrar el potencial de polarización requerido para tener la velocidad de electrodisolución a 2 mA cm^{-2} , a los diferentes pH's.

tabla 5.1. Potenciales de cruce anódicos, barrido directo $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ y barrido inverso $E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ obtenidos de los voltamperogramas mostrados en la **fig. 5.1**.

pH		$E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{ mV vs SCE}$	$E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{ mV vs SCE}$
0	Sin agitación	532	524
	Con agitación	520	518
2	Sin agitación	566	652
	Con agitación	608	610

A través del análisis de los potenciales de cruce, se establece que los procesos de oxidación a $\text{pH} = 2$, requieren de más energía, dado que el potencial requerido en el barrido directo, $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$, fue mayor que el requerido a $\text{pH} = 0$. Además, a $\text{pH} = 0$ se presentaron procesos de activación para la disolución anódica de galena, dado que $E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ fue menor que $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ sin y con agitación de electrolito. Sin embargo, a $\text{pH} = 2$ esto no fue detectado. Esto indica que a condiciones de $\text{pH} = 0$ la disolución de galena se ve favorecida.

En la **fig. 5.2**, se muestran cuatro voltamperogramas típicos obtenidos sobre un CPE-galena en solución de percloratos a $\text{pH} = 0$ y $\text{pH} = 2$, sin y con agitación de electrolito. El barrido de potencial en todos los voltamperogramas fue iniciado en la dirección negativa a partir del potencial de circuito abierto, OCP, que fue de 0.1 V vs SCE . El intervalo de estudio se estableció de 1.0 a -1.0 V y la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} .

En la **fig. 5.2 (a)** y **(b)**, se trazaron los voltamperogramas iniciando el barrido de potencial en la dirección negativa a $\text{pH} = 0$ y a $\text{pH} = 2$ sin agitación del electrolito. En el barrido directo, se detectaron los procesos de reducción (B_2) y (D) y en el barrido inverso los procesos asociados en (E) y (A), aparecieron. Note que la corriente catódica obtenida a $\text{pH} = 0$ fue mayor que la detectada a $\text{pH} = 2$.

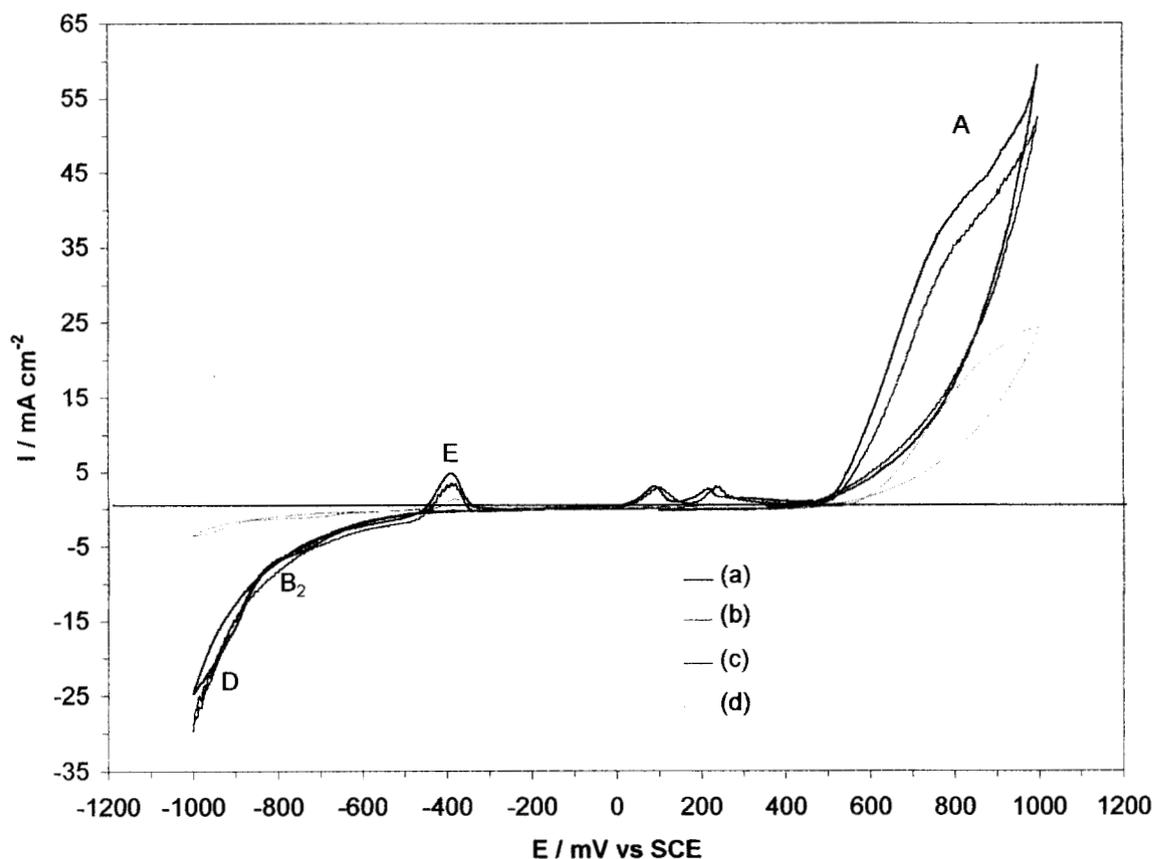


fig. 5.2. Voltamperogramas típicos obtenidos en CPE-galena (80:20 peso) en 1 M de NaClO₄, pH = 0. Barrido iniciado en dirección negativa ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$). Sin agitación de electrolito: (a) pH = 0, (b) pH = 2. Con agitación: (c) pH = 0, (d) pH = 2.

En las **figs. 5. 2 (c) y (d)**, se muestran dos voltamperogramas a pH = 0 y pH = 2, respectivamente. Ambos voltamperogramas fueron trazados con agitación del electrolito. Note que la corriente catódica (pico (D)) a pH = 0, fue mayor que a pH = 2.

Del análisis de los voltamperogramas mostrados en las **figs. 5.2 (a)-(d)**, se observó que a pH = 0, los procesos de reducción directa de galena fueron favorecidos, lo que está de acuerdo con la reacción: $\text{PbS} + 2e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$. Además, en ambos pH's se detectaron corrientes ligeramente mayores cuando el electrolito fue agitado. Esto indica que la reducción directa de galena, está controlada por la difusión de protones del medio.

En la *tabla 5.2*, se muestran las cargas anódicas detectadas en el barrido directo, (A^+), *figs. 5.1 (a)-(d)*. Además también se muestran las cargas catódicas correspondientes a los voltamperogramas cuyo barrido inició en la dirección negativa, *figs. 5.2 (a)-(d)*.

tabla 5.2. Cargas asociadas a los procesos en A, a pH=2 y pH=0, sin y con agitación correspondientes a las *figs. 5.1 (a)-(d)* y *figs. 5.2 (a)-(d)* para la carga Q catódica.

pH	Q en A^+ (mC)	Q en A^+ (mC)	Q catódica (mC)	Q catódica (mC)
	barrido directo sin agitación	barrido directo con agitación	barrido directo sin agitación	barrido directo con agitación
0	6.39	6.55	2.505	2.731
2	2.33	2.85	0.360	0.565

A través de las cargas asociadas a los procesos de disolución anódica en (A^+), *tabla 5.2*, se establece que a condiciones de pH 0, se favorece la electrodisolución del concentrado de galena (por lo discutido en el capítulo anterior). Además, se observó que la reducción directa de galena, también se ve favorecida a pH = 0.

El hecho de que a pH = 0, la carga catódica no presente una variación importante con la agitación, es debida a que se establece un espesor de la capa de difusión pequeña (debido a la alta concentración de protones del medio). Entonces, con la agitación no se observa un control por difusión apreciable. No obstante, a pH = 2 (concentración de protones 100 veces menor que a pH = 0) el control por difusión de protones es más evidente.

En la siguiente sección se muestra una comparación del efecto del pH sobre los productos de electrodisolución de galena a potencial de electrólisis constante. Este estudio fue llevado a cabo a través de voltamperometría cíclica.

5.2. Efecto del pH en los productos de electrodisolución anódica de galena, después de una electrodisolución a potencial constante sobre CPE-galena. Caracterización voltamperométrica.

En la presente sección se analiza cómo la naturaleza de los productos de la disolución de galena se ve influenciada por el efecto del pH. Para lo cual, se identifican los productos de

electrodisolución formados en la interfase (a un potencial de electrólisis constante durante 180 s, a pH = 0 y pH = 2), a través de voltamperometría cíclica.

En la **fig. 5.3 (b)**, se muestra un voltamperograma que caracteriza a los productos de electrodisolución de galena formados a un potencial de electrólisis constante, $E = 0.56$ V durante 180 s. Este voltamperograma inició su barrido de potencial en dirección positiva. Además, este es comparado con uno trazado sobre galena fresca, **fig. 5.3 (a)**. En ambos voltamperogramas, los procesos en (A'), (B'), (C'), (D') y (E'), fueron detectados. La corriente asociada a los procesos en (A'), después de los 180 s de electrólisis, fue menor que la detectada sobre galena fresca.

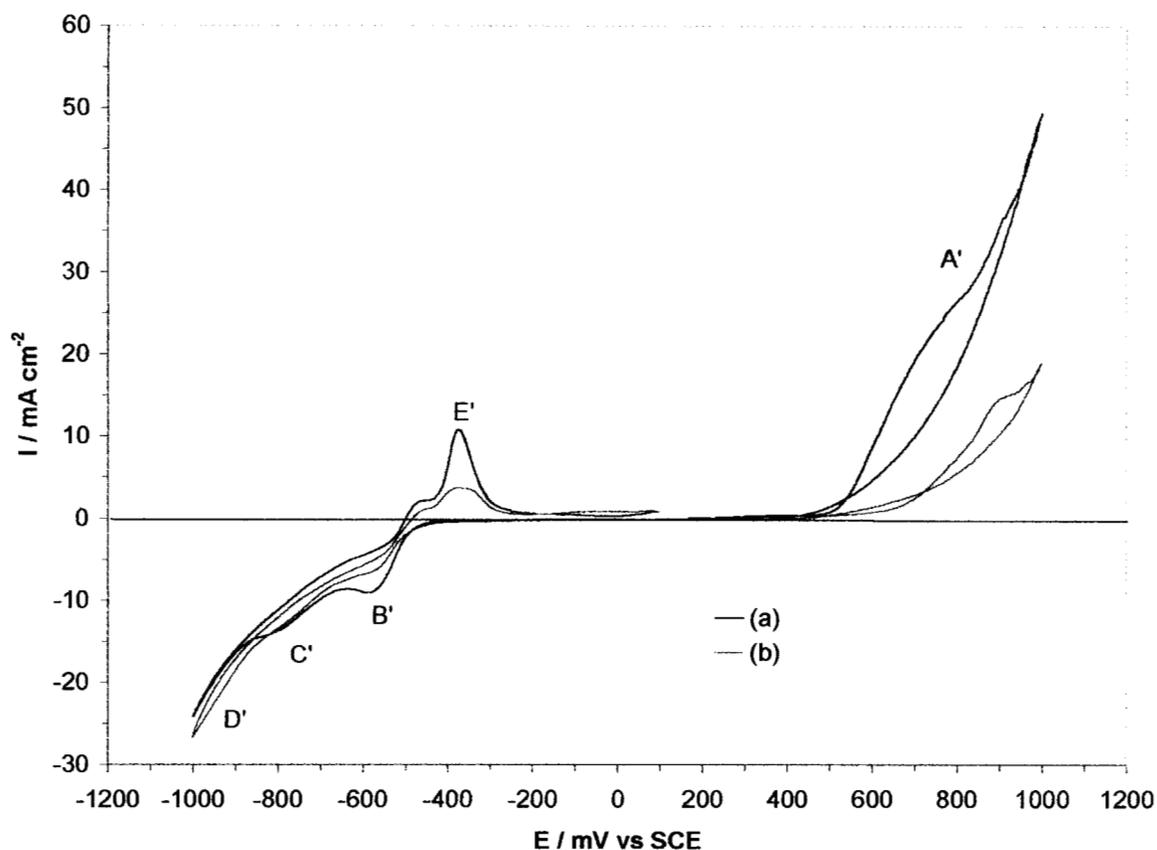


fig. 5.3. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 0. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s. Sin agitación del electrolito

En la *fig. 5.4*, se muestran dos voltamperogramas trazados en la dirección positiva a pH = 2. El voltamperograma que caracteriza a los productos de disolución, *fig. 5.4 (b)*, alcanzó corrientes en (A') mayores respecto al voltamperograma trazado sobre galena fresca, *fig. 5.4 (a)*. Además, los procesos de reducción asociados a los picos (B'), (C') y (D), también fueron mayores para el voltamperograma que caracteriza a los productos de electrodisolución relativo al trazado sobre galena libre de productos de electrodisolución.

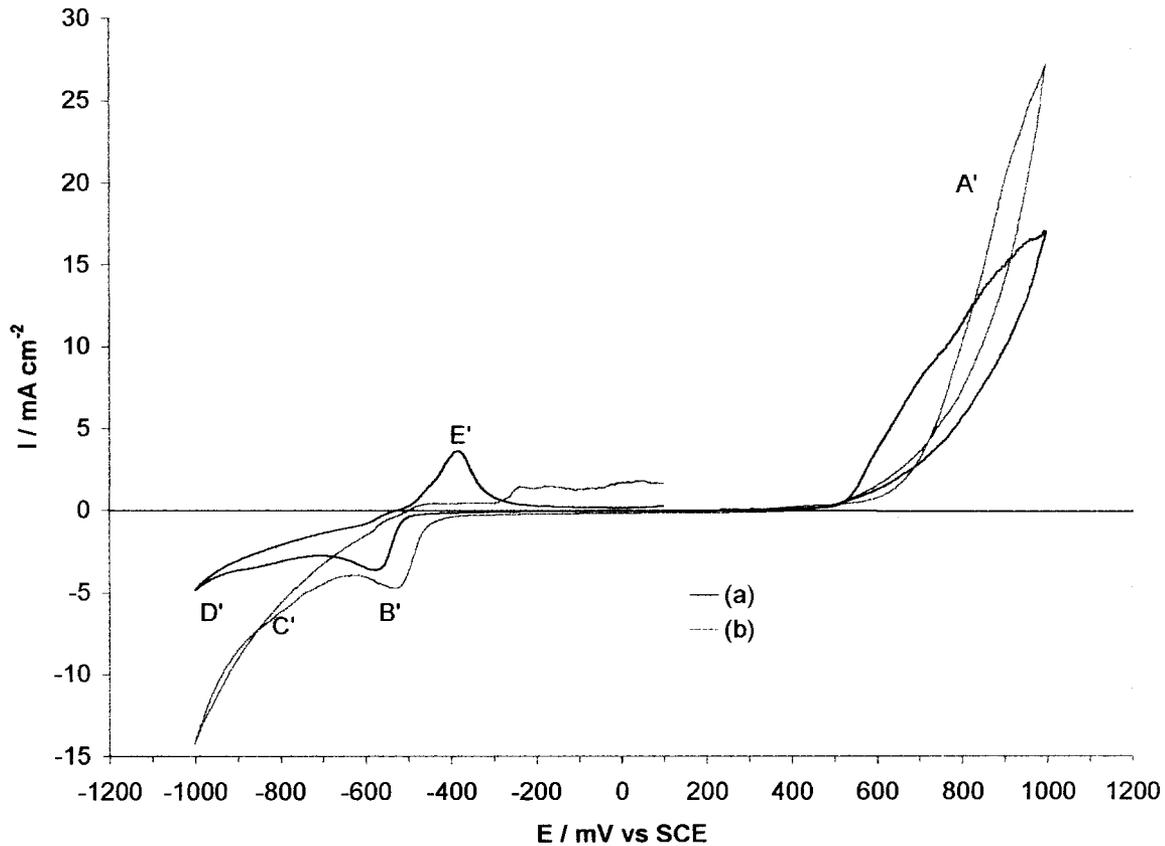


fig. 5.4. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 2. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s. Sin agitación de electrolito.

Tomando en consideración que a pH = 0, se favorece la electrodisolución de galena respecto a pH = 2, esto podría implicar que a pH = 0, la galena se electrodisuelve más cuantitativamente durante los 180 s de electrólisis. Por lo tanto, cuando se traza el

voltamperograma se detecta menos corriente que la detectada sobre galena fresca, *fig. 5.3 (a)*. No obstante, a pH = 2, *fig. 5.4 (b)*, la galena en la interfase no se agota por completo durante los 180 s de electrólisis ya que en el barrido directo de potencial además de oxidar al azufre elemental todavía se sigue oxidando galena, dado que las corrientes detectadas en (A'), fueron mayores que sobre galena fresca.

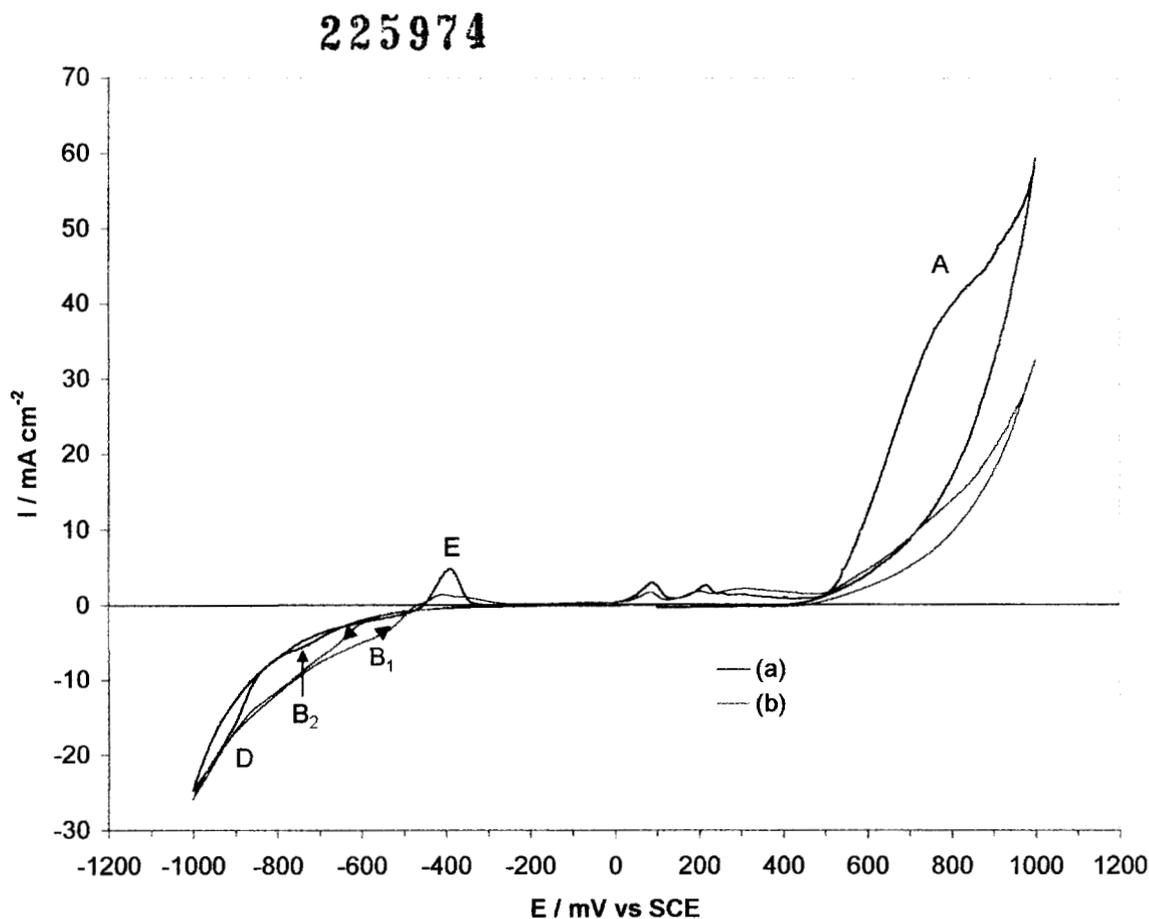


fig. 5.5. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 0. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s. Sin agitación del electrolito

En la *fig. 5.5*, se muestran dos voltamperogramas trazados en la dirección negativa a pH = 0, uno de ellos caracteriza los productos de disolución formados a $E_{\text{impuesto}} = 0.56$ V durante 180 s, *fig. 5.5 (b)*. Este es comparado con un voltamperograma trazado sobre galena libre de productos de disolución, *fig. 5.5(a)*. En el voltamperograma trazado después de la

electrólisis, se detectó un proceso de activación asociado a la reducción de azufre, onda (B₁), además de los procesos asociados a (D), (E) y (A). Sin embargo a pH = 2, **fig. 5.6 (b)**, la reducción de azufre no fue detectada. Este comportamiento indica que a pH = 0, se produce más azufre elemental, a $E_{\text{impuesto}} = 0.56 \text{ V}$, que a pH = 2, dado que el proceso en (B₁) a pH = 2, no fue detectado, **fig. 5.6 (b)**. Por otro lado, los procesos de reducción a pH = 0 se ven favorecidos relativos al pH = 2, dado que la reducción de azufre y galena, ecs. (7) y (3), involucra a la concentración de protones, **figs. 5.5 (a)-(b) y 5.6 (a)-(b)**.

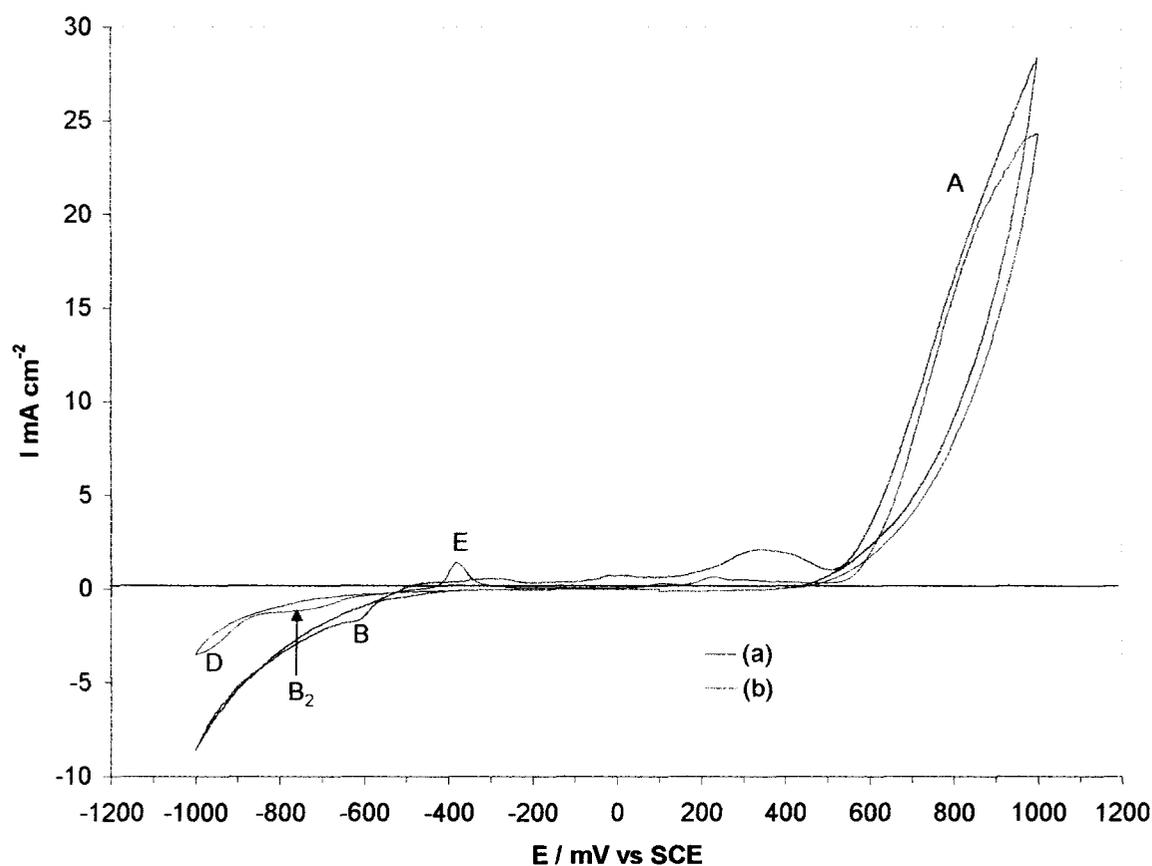


fig. 5.6. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.56 \text{ V}$. En 1.0 M de NaClO_4 , pH = 2. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s. Sin agitación del electrolito

En la **fig. 5.7(b)**, se presenta un voltamperograma trazado en la dirección positiva que caracteriza a los productos de disolución anódica de galena formados por electrólisis a

E_{impuesto} de 0.66 V a $\text{pH} = 0$. Este es comparado con uno trazado sobre galena fresca **fig. 5.7(b)**. En el voltamperograma que caracteriza a los productos de disolución, se detectó una corriente muy pequeña asociada a los procesos anódicos en (A'), respecto a la observada sobre galena fresca, **fig. 5.7(a)**. En la región catódica apareció un cambio abrupto en corriente para los procesos de reducción. Como fue previamente discutido, a $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V y $\text{pH} = 0$, se forma $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{PbSO}_4(\text{s})$ que inhiben la disolución anódica de galena, pico (A'). Además, estas sales insolubles a potenciales negativos catalizan la reducción de protones del medio.

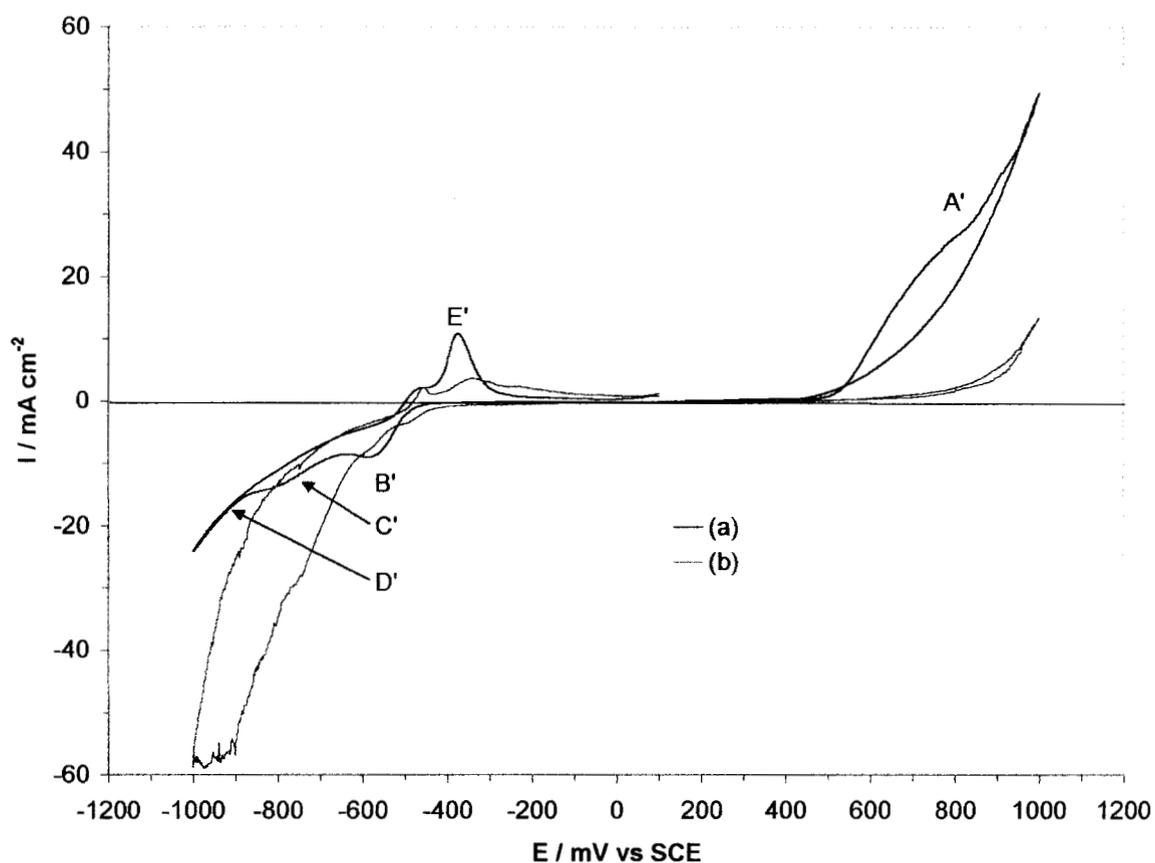


fig. 5.7. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66$ V. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s. (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s. Sin agitación del electrolito

Por otro lado, $E_{\text{impuesto}} = 0.66 \text{ V}$ a $\text{pH} = 2$, **fig. 5.8 (b)**, la corriente asociada a los procesos en (A') también fue menor a la obtenida sobre galena fresca, **fig. 5.8 (a)**. En la región catódica, se detectaron los procesos (B'), (C') y (D'). Esto último, indica que la galena no fue agotada (por lo ya discutido) y que además el $\text{PbS}_2\text{O}_3(\text{s})$, formado por electrólisis, se disuelve durante el tiempo de relajación previo al trazado del voltamperograma, dado que los picos (B') y (C') fueron detectados, **fig. 5.8 (b)**.

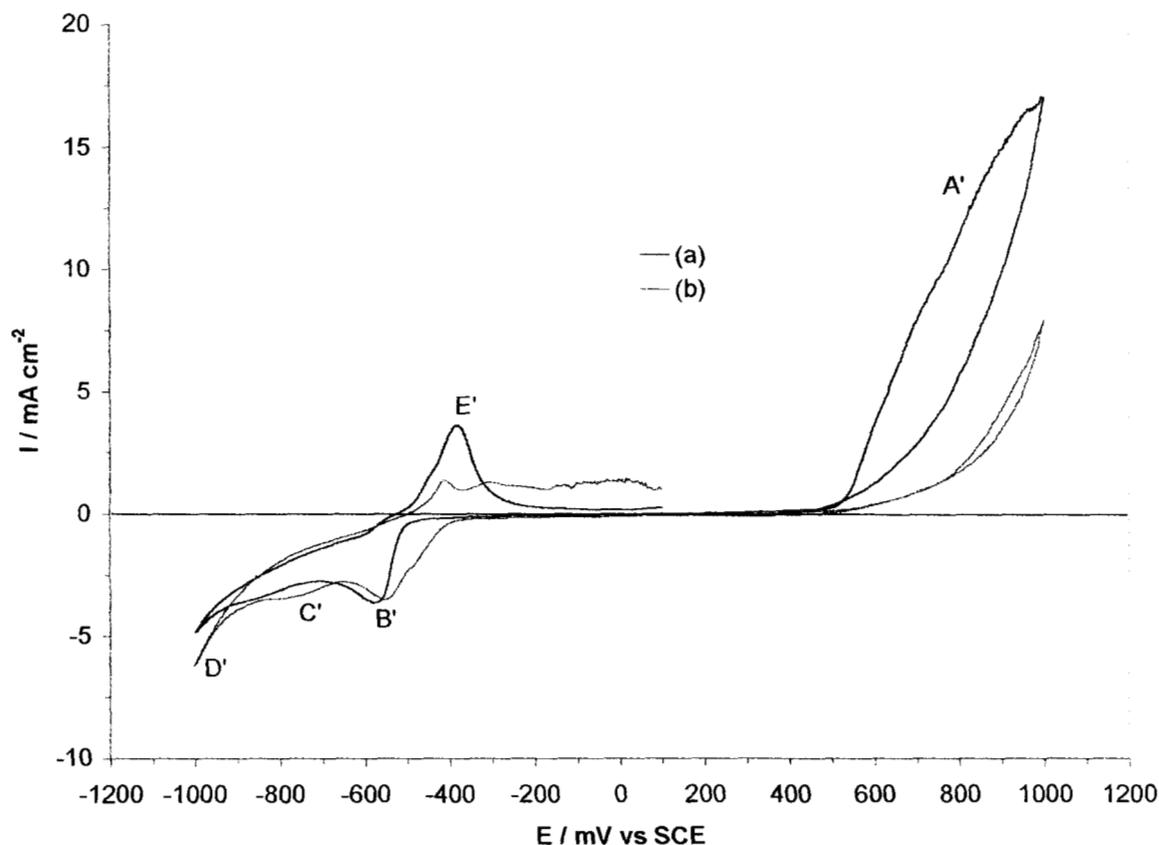


fig. 5.8. Voltamperograma que caracteriza la superficie de galena después de una electrólisis sobre CPE-galena a un $E_{\text{impuesto}} = 0.66 \text{ V}$. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección positiva, a 100 mV s^{-1} después de haber reposado la solución durante 30 s . (a) galena fresca. El tiempo de microelectrólisis previo al trazado del voltamperograma fue: (b) 180 s . Sin agitación del electrolito

Es importante mencionar que la disolución anódica de galena durante las microelectrólisis de 180 s a E_{impuesto} de 0.56 V y 0.66 V , fue favorecida a $\text{pH} = 0$ respecto a $\text{pH} = 2$, dado que las corrientes obtenidas en (A'), de los voltamperogramas mostrados en las **figs. 5.3, 5.4, 5.7 y 5.8**, fueron menores a $\text{pH} = 0$.

En la **tabla 5.3**, se muestran los potenciales de cruce para los procesos en (A'), para ambos pH's obtenidos de las **figs. 5.3, 5.4, 5.7 y 5.8**.

tabla 5.3. Potenciales de cruce anódicos, barrido directo $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ y barrido inverso $E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ obtenidos de los voltamperogramas mostrados en las **figs. 5.3, 5.4, 5.7 y 5.8**.

pH	$E_{\text{impuesto}} / \text{mV vs SCE}$	$E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{mV vs SCE}$	$E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}} / \text{mV vs SCE}$
0	Ninguno (galena fresca)	532	524
	0.56	684	644
	0.66	816	790
2	Ninguno (galena fresca)	566	652
	0.56	670	630
	0.66	810	826

A través de los potenciales de cruce, se observó en el barrido directo a E_{impuesto} de 0.56 y 0.66 V, que el potencial de cruce $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$, es mayor que el obtenido sobre galena fresca para ambos pH's. Donde destaca que a pH = 0 (a E_{impuesto} de 0.56 y 0.66 V), $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ es ligeramente mayor que los que se presentan a pH = 2. Esto puede estar relacionado con la cantidad de especies insolubles de azufre formadas en la interfase, dado que a pH = 0, esta formación es favorecida. Entonces, en el barrido directo e inverso, $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ y $E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}}$, estas especies de azufre se oxidan, dado que $E_{1=2 \text{ mA cm}^{-2}}$ y $E_{2=2 \text{ mA cm}^{-2}} > 0.60 \text{ V}$ (lo cual corresponde a procesos de $8 e^-$).

El estudio voltamperométrico de caracterización de las especies producidas en la interfase, después de las microelectrólisis llevadas a cabo sobre CPE-galena en medio de percloratos a pH = 0 y pH = 2, permitió detectar azufre elemental a $E \leq 0.60 \text{ V}$ y a $E > 0.60 \text{ V}$, especies de tiosulfatos.

En la siguiente sección, se presenta un estudio de macroelectrólisis sobre un concentrado masivo de galena en medio de percloratos a pH = 0 y pH = 2, con el propósito de demostrar que la disolución anódica de galena puede ser llevada a cabo con éxito.

5.3. Electrodisolución de galena masiva.

Con el propósito de conocer la posibilidad de electrodisolver galena a las condiciones de pH y potencial mostradas a través de las microelectrólisis, se realizaron experimentos de macroelectrólisis con galena masiva a potencial anódico constante dentro de una celda con ánodo de bolsa de fieltro de grafito, *fig. 2.2*. Estas electrólisis fueron llevadas a cabo a pH=0 y pH=2.

En la *fig. 5.9*, se muestra variación de la relación de plomo electrodisuelto relativo a la cantidad de plomo contenido en el concentrado inicial de galena (12.98 g) como función del tiempo de electrólisis. La cantidad de plomo electrodisuelto fue cuantificado por absorción atómica en cada hora de electrólisis.

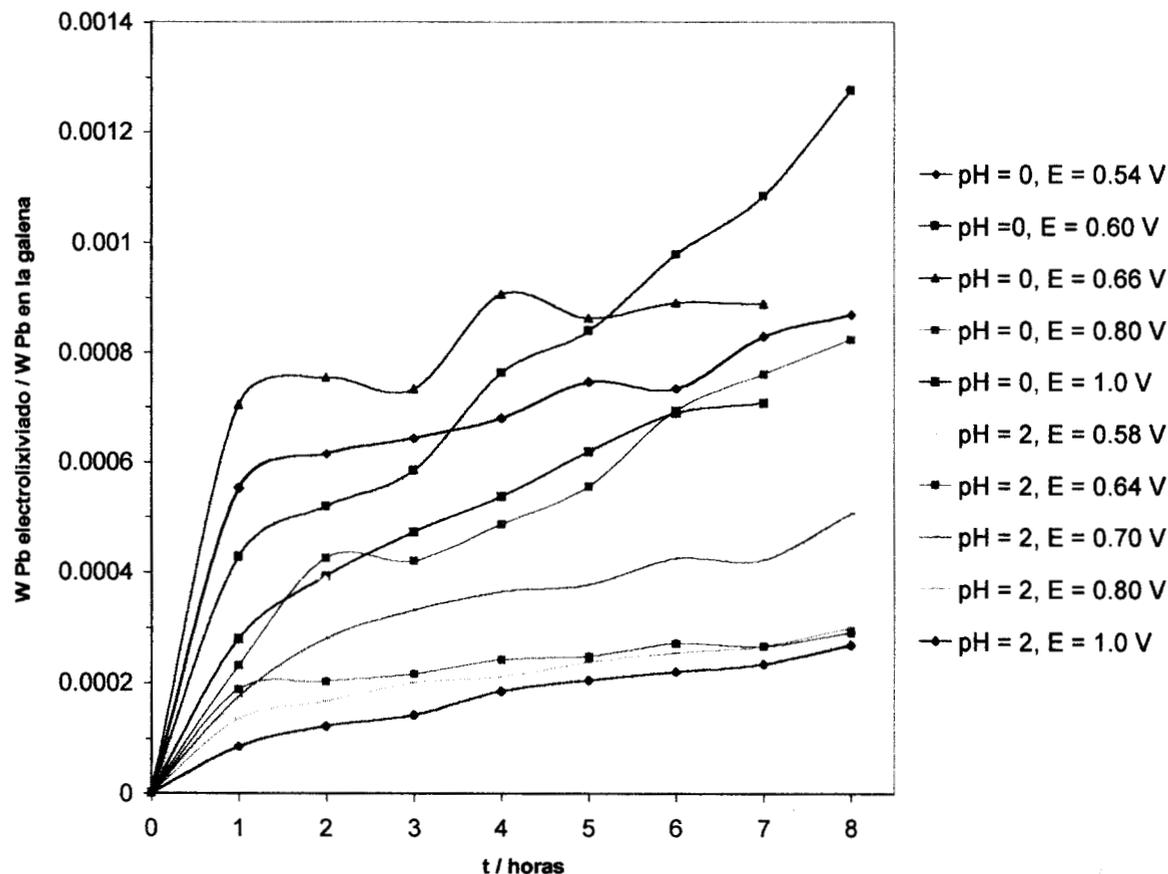


fig. 5.9. Relación en peso de Pb electrolixiviado con respecto a la masa inicial de plomo contenido en el concentrado de galena (12.98 g) como función del tiempo de electrólisis dentro de la celda electroquímica con ánodo de bolsa de grafito. Los pH's y potenciales de electrólisis son mostrados en la figura.

En la *fig. 5.9*, se observa que a todos los potenciales de electrólisis correspondientes al pH = 0, se favorece la electrodisolución respecto a pH = 2. Esto está de acuerdo con los resultados mostrados a través de las microelectrólisis. Además, observe que la cantidad de plomo recuperado en todas las electrólisis es muy pequeña con respecto a la masa inicial de Pb contenido en el concentrado.

Por otro lado, se observa que a potenciales aplicados menores que 0.60V (donde la reacción que ocurre es: $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$), la disolución de galena es favorecida a pH = 0. Esto también está de acuerdo con lo discutido en los experimentos de microelectrólisis.

A través del análisis de las tendencias, *fig 5.9*, se observa que a partir de la primera hora de electrólisis la relación de plomo electrolixiviado a todos los potenciales, permanece en promedio como una constante. Además, es importante mencionar que a $E > 0.60 \text{ V}$ (donde se forman especies de tiosulfato y sulfato), la relación en peso de plomo electrolixiviado disminuye en promedio respecto a $E < 0.60 \text{ V}$. Esto sucedió para ambos pH's. Esto podría implicar que especies insolubles de $\text{PbS}_2\text{O}_{3(s)}$ y $\text{PbSO}_{4(s)}$ adheridas a la interfase de galena, inhiben la electrodisolución de este concentrado mineral.

Partiendo de considerar que la galena se disuelve químicamente en el medio, $\text{PbS} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}$, se cuantificó la cantidad de plomo disuelto químicamente durante 8 horas. La relación en peso del plomo disuelto a pH = 0 fue de $4.3 \cdot 10^{-5}$ y $2.0 \cdot 10^{-5}$ a pH = 2. Esto indica que la cantidad de plomo disuelto químicamente, es despreciable respecto a la cantidad de plomo que se recupera por electrólisis.

El hecho de que se obtenga una disolución anódica de galena muy pobre, es debido a que dentro del saco de grafito la distribución de corriente y potencial es ineficiente. Por otro lado, la formación de $\text{PbS}_2\text{O}_{3(s)}$ y $\text{PbSO}_{4(s)}$, se erradicaría a través del eficiente acarreo de los productos de la interfase ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} y Pb^{2+}), hacia el seno de la solución. Esto limitaría la formación de sales insolubles que pasivan la electrodisolución de este concentrado mineral. Estos detalles deberán ser considerados en el diseño de la celda, con el propósito de alcanzar conversiones y eficiencias aceptables. Es importante recordar, que

en este trabajo la selección del ánodo, bolsa de grafito, sólo fue tomada con el propósito de demostrar la factibilidad de electrolixiviar galena masiva. El diseño apropiado del ánodo y de la celda en general, involucra un estudio a detalle de los fenómenos de transporte [Lyke, 1991; Oloman et. al. 1991; Verban & Crundwel, 1986; Wan et. al., 1982], lo cual será desarrollado en un futuro próximo.

Considerando que durante la electrólisis de galena se forman especies de azufre sobre la superficie de este concentrado mineral, se realizaron estudios de caracterización para identificar a las especies sólidas producidas después de las 8 horas de electrólisis. Estos estudios fueron llevados a cabo a través de espectroscopía de infrarrojo y por caracterización voltamperométrica.

5.3.1. Identificación por espectroscopía de infrarrojo de las especies insolubles de azufre formadas durante la electrodisolución de galena masiva.

En la **fig. 5.10**, se muestran algunas espectroscopías de infrarrojo de galena después de las 8 horas de electrólisis, las cuales fueron comparadas con un espectro de galena fresca.

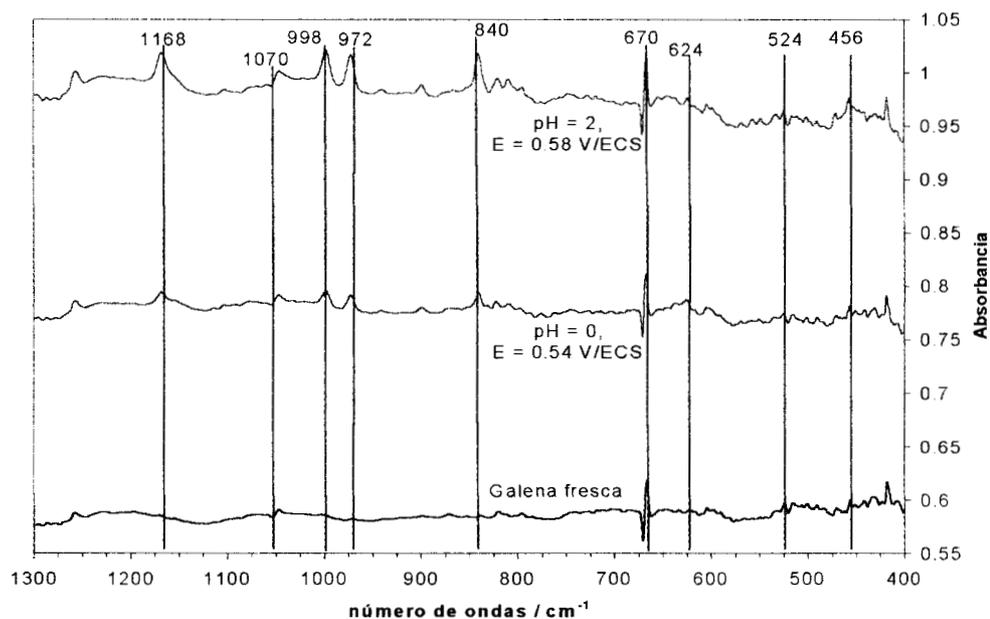


fig. 5.10. Espectros de infrarrojo de galena masiva después de las macroelectrólisis llevadas a cabo sobre galena masiva realizadas en la celda con ánodo de bolsa de grafito. Los pH's y potenciales de electrólisis son mostrados en la figura.

De la *fig. 5.10*, sólo se puede discutir que todos los picos diferentes al mostrado en 456 cm^{-1} , corresponden a especies de PbS_2O_3 (según la biblioteca del equipo utilizado). El pico en 456 cm^{-1} corresponde a S^0 (octahédrico). En este trabajo, se presume que la formación de estas especies se da en la frontera entre la pared del saco de grafito y la galena, ya que éstas pasivan la electrodisolución de galena después de la primera hora de electrólisis.

5.3.2. Caracterización voltamperométrica de las especies insolubles de azufre formadas durante la electrodisolución de galena masiva.

Dado que es muy difícil distinguir especies de azufre por espectroscopía de infrarrojo, en este trabajo de investigación, se optó por hacer uso de la voltamperometría cíclica. En la sección anterior, estudios de caracterización sobre CPE-galena mostraron su conveniencia. Los CPE-galena (80:20 % peso) fueron preparados de acuerdo a la metodología ya descrita, sólo que la galena fue tomada del saco (ánodo de bolsa de grafito), después de las ocho horas de electrólisis.

La caracterización voltamperométrica se llevo a cabo en el mismo baño electrolítico y a las mismas condiciones de pH (en el cual las electrólisis de galena masiva fueron realizadas), dado que existe la posibilidad de disolver a las especies insolubles de azufre a un pH diferente respecto al de su formación.

En la *fig. 5.11*, se muestran tres voltamperogramas trazados en la dirección negativa a 100 mV s^{-1} en un intervalo de potencial de 1 a -1 V . Estos voltamperogramas fueron llevados a cabo en medio de percloratos a $\text{pH} = 0$. Los voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de las electrólisis a $E = 0.54\text{ V}$ y 0.66 V , las cuales fueron llevadas a cabo a $\text{pH} = 0$, *figs. 5.11 (b) y (c)*, tuvieron un comportamiento muy parecido entre sí. La corriente catódica creció abruptamente respecto al voltamperograma trazado sobre galena fresca *fig. 5.11 (a)*.

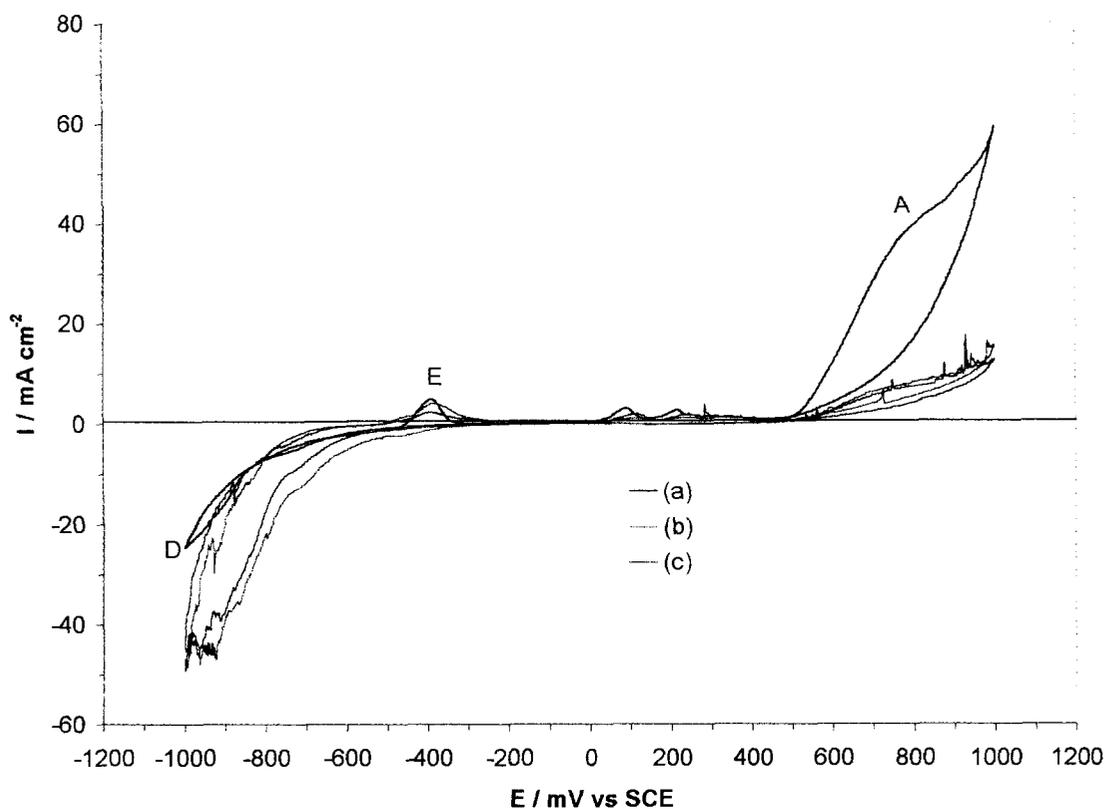


fig. 5.11. Voltamperogramas trazados sobre CPE-galena (80:20 % peso), que caracterizan la superficie de galena después de una electrólisis de 8 horas. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 0$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} . (a) galena fresca. Los potenciales aplicados en la electrólisis llevadas a cabo a $\text{pH} = 0$ fueron: (b) 0.54 V, (c) 0.66 V. Experiencias sin agitación de electrolito.

En la **fig. 5.12**, se muestran 3 voltamperogramas trazados en la dirección negativa a $\text{pH} = 2$. En los voltamperogramas que caracterizan la superficie de galena después de las electrólisis de 8 horas a $\text{pH} = 2$, **figs. 5.12 (b)-(c)**, también se observa en el barrido directo un incremento abrupto en corriente, respecto al trazado sobre galena libre de productos de disolución. Cuando se invirtió el potencial, los procesos asociados a (E) y (A) fueron detectados.

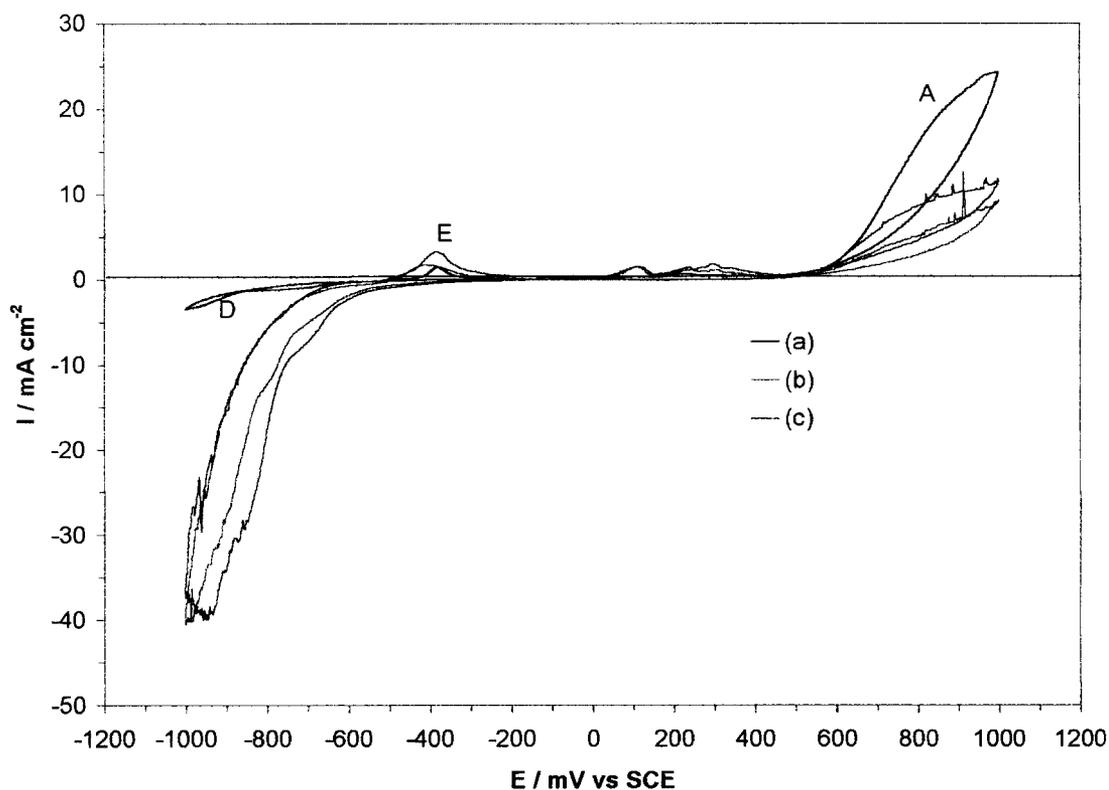


fig. 5.12. Voltamperogramas trazados sobre CPE-galena (80:20 % peso), que caracterizan la superficie de galena después de una electrólisis de 8 horas. En 1.0 M de NaClO_4 , $\text{pH} = 2$. Barrido de potencial iniciado en la dirección negativa, a 100 mV s^{-1} . (a) galena fresca. Los potenciales aplicados en la electrólisis llevadas a cabo a $\text{pH} = 2$ fueron: (b) 0.58 V, (c) 0.70 V. Experiencias sin agitación de electrolito.

En las **figs. 5.11–5.12 (b)**, no se distinguió la reducción de especies de azufre elemental, (B_1). Sin embargo, procesos de reducción de especies de tiosulfatos fueron detectados. Esto podría implicar que durante la electrólisis, aún a $E < 0.60 \text{ V}$, se estén formando especies de tiosulfato de plomo (algo que también fue detectado a través del infrarrojo). Esto último, podría estar relacionado con la distribución de potencial sobre el ánodo de bolsa de filtro de grafito.

Finalmente, los resultados mostrados a través de las macroelectrólisis, demostraron que es posible la electrolixiviación de un concentrado masivo de galena a las condiciones estudiadas en la presente investigación. Donde destaca que en medio de percloratos a $\text{pH} = 0$, se favorece la electrodisolución de este concentrado mineral.

Las actividades a seguir en el presente proyecto de investigación (desarrollado por el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la UAM-I) serán entonces, el diseño de un reactor que permita la electrolixiviación de galena eficientemente, donde el reto principal a alcanzar es el diseño del ánodo. En la bibliografía, existe escasa información al respecto, por ejemplo: Paraniguru et. al., proponen el uso de ánodos compactos en forma de pastillas como diseño de ánodo, Lamache et. al., muestran un diseño de ánodo en forma de regadera. En esta dirección y con ideas propias del grupo, se diseñará un ánodo óptimo para la electrolixiviación de galena masiva.

5.4 Conclusiones

Las experiencias de microelectrólisis llevadas a cabo sobre CPE-galena, mostraron congruencia con las electrólisis realizadas sobre galena masiva. Donde destaca que a $\text{pH} = 0$, se favorece la electrodisolución de un concentrado masivo de galena.

A través de la caracterización voltamperométrica de las especies de azufre formadas por electrólisis sobre galena masiva, se detectaron especies de tiosulfato de plomo, que inhiben la electrodisolución de este concentrado mineral a ambos pH 's.

Las experiencias de macroelectrólisis llevadas a cabo en la celda dividida con ánodo de bolsa de fieltro de grafito, mostraron que la electrodisolución de galena masiva podrá ser llevada a cabo con éxito. Donde el reto a alcanzar en lo futuro será el diseño de una celda de flujo y de un ánodo, que evite los problemas originados por la deficiente distribución de corriente y potencial; además de la pasivación anódica originada por la presencia de especies sólidas de azufre.

Capítulo 6

Conclusiones Generales

Capítulo 6. Conclusiones Generales

A través del estudio voltamperométrico sobre CPE-galena, se encontró que la oxidación de galena de acuerdo a la reacción $\text{PbS} \rightarrow \text{S} + \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$, es llevada a cabo en una ventana de potencial de $0.50 \leq E \leq 0.60 \text{ V vs SCE}$. Mientras, que la oxidación de galena a estados de oxidación más altos (en forma de tiosulfatos y sulfatos), se lleva a cabo a $E > 0.60 \text{ V vs SCE}$. Estos dominios de potencial donde predominan las especies de azufre mostraron independencia con el pH.

Los resultados obtenidos a través de las microelectrólisis sobre CPE-galena, mostraron que la disolución anódica de galena se ve cinéticamente favorecida con el pH, dado que a $\text{pH} = 0$ la disolución de galena fue más cuantitativa. Este comportamiento, es atribuido a la influencia que tiene la concentración de protones del medio sobre la disolución no oxidativa de galena, ($\text{PbS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$). Esta disolución química crea más sitios activos sobre la galena, lo que facilita la electrodisolución de este concentrado mineral inducido durante la polarización anódica del CPE-galena.

Se corroboró que la presencia de azufre elemental en la superficie de la galena inhibe parcialmente la electrodisolución de este concentrado mineral, donde destaca, que la presencia del ión Pb(II) en la interfase proporciona mayor porosidad al azufre elemental.

De las experiencias de macroelectrólisis realizadas sobre un concentrado masivo de galena, se concluye lo siguiente:

Las experiencias de macroelectrólisis llevadas a cabo sobre galena masiva, mostraron congruencia con los resultados obtenidos por microelectrólisis. Donde destaca que a $\text{pH} = 0$, se favorece la electrodisolución de este concentrado mineral.

Las experiencias de macroelectrólisis mostraron que la electrodisolución de galena masiva podrá ser llevada a cabo con éxito. No obstante, especies sólidas de tiosulfato y sulfato de

plomo así como la deficiente distribución de corriente y potencial (dentro de la bolsa de fieltro de grafito), desfavorecieron la electrodisolución de este concentrado mineral durante la primera hora de electrólisis. Por lo tanto, las actividades a seguir en el presente proyecto de investigación (desarrollado por el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la UAM-I) serán entonces, el diseño de un reactor que permita la electrolixiviación de galena eficientemente, donde el reto principal a alcanzar es el diseño del ánodo.

Por lo tanto, el reto a alcanzar en lo futuro será el diseño de una celda de flujo con una nueva geometría de ánodo que evite los problemas de pasivación originados por la presencia de especies sólidas de azufre.

Referencias

Referencias.

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

Atkins P. W., *Química General*, Omega 1992.

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

Buckley A. N. & Woods R.; An X-ray photoelectron spectroscopy study of the oxidation of galena, *Application of surface science* **17** (1984) 401-414.

Buckley A. N. & Woods R.; Relaxation of the lead-deficient sulfide surface layer on oxidized galena, *J. App. Electrochem.* **26** (1996) 899-907.

Buckley A. N. & Woods R.; The galena surface revisited, *Electrochemical proceedings V 96-6* (1996) 1-12.

Branina, K. Z. & Vyderich, M. B.; Stripping Analysis of solids, *J. Electroanal. Chem.*, **121** (1981) 1-28.

Cisneros-González, I., Oropeza-Guzmán, M. T., & González, I.; Cyclic voltametry applied to the characterisation of galena, *Hydrometallurgy*, **53** (1999) 133-144.

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

Cruz R., Lázaro I., Rodriguez J. M., Monroy M., González I., Surface characterization of arsenopyrite in acidic medium by triangular scan voltammetry on carbon paste electrodes, *Hydrometallurgy* **46** (1997) 303-319.

Cruz R., Bertrand V., Monroy M., González I., Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: a multi tools aproach, *Appl. geochemistry* **0** (2000) 1-17.

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

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

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

Kartio I., Laajalehto K., & Souninen E., Recent progress in applications of SR-XPS to surface studies of solid minerals, *Electrochemical proceedings of Electrochem. Soc.* (1996) p6-6, 13-23.

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

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

Lázaro I., González I., Cruz R. & Monroy M.; Electrochemical study of orpiment (As₂S₃) and realgar (As₂S₂) in acidic medium, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 4128-4132.

Lyke S. E. & Langer S. H.; Internal ohmic drops limits on effectiveness of Packed Bed Electrodes Obeying Tafel kinetics, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (8) (1991) 2327-2330.

Lu-Zy, Jeffrey-Mi, Zhu Y. & Lawson F., Studies of pentandlite leaching in mixed oxygenated acidic chloride-sulfate solution, *Hydrometallurgy* **5** (2000) 63-74.

Murphy O. J., Supramaniam S. & Conway B. E.; *Electrochemistry in transition*, Plenum Press, New York, (1992), Capítulo 35, 561-573.

Ndzebet E., Schuhmann D. & Vanel P.; Study of the impedance of a galena electrode under conditions similar to those used in sulphide mineral flotation.-I Electrode oxidation and xanthate adsorption, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 745-753.

Ndzebet E., Schuhmann D. & Vanel P.; Study of the impedance of a galena electrode under conditions similar to those used in sulphide mineral flotation.-II Effect of oxygen bubbling, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 2061-2066.

Oloman C., Matte M. & Lum C., Electronic conductivity of graphite fiber fixed bed electrodes, *J. Electrochem. Soc.* **138** (8) (1991) 2330.

Page P. W., Branden N. P., Mahmood M. N. & Forgarty P. O., One step recovery of nickel by an electrohydrometallurgical process, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 779-786.

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

Paramguru R. K., Kuceci E. & Kammel R., Direct electrowinning of lead from suspension galena concentrate anode in different electrolytes, *Metallurgical transactions B-process metallurgy*, **19** (1988) 59-65.

Paramguru R. K. & Kammel R., Bed performance in the direct electrowinning of lead from suspension galena anodes, *Metallurgical transactions B-process metallurgy*, **19** (1988) 67-72.

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

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

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

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

Richardson, P. E., & O'Dell, S. C.; Semiconducting characteristics of galena electrodes. Relationship to mineral flotation, *J Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1350-1356.

Scott P. D. & Nicol M. J.; *Trans Inst. Min. Metall.* **85** (1976) c40.

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

Spence W. W., & Cook W. R., The Thompson refinery, *Trans. Can. Inst. Min. Metall.* **67** (1964) 257-267.

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

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

Wan Y., Lu S., Wan Ch., Hwang J. & Wen K., Effect of particle conductivity of a packed bed reactor on the electrowinning of copper, *Hydrometallurgy* **8** (1982) 231-239.

