

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

“Mat. Luis Manuel Rivera Gutiérrez”



División de Estudios de Posgrado

MICROELECTROQUÍMICA DE MINERALES SULFUROSOS

TESIS

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias en Ingeniería Física

PRESENTA:

Ing. Olivier Biomoma Kazadi

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa

Morelia Michoacán, FEBRERO 2019

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por aceptarnos al programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Física, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. A cada uno de los profesores que influyeron en mi formación académica.

A mi asesor el Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa por su gran apoyo y a pesar de sus ocupaciones, ha puesto a disposición su tiempo para orientarme en investigación, compartiendo su gran experiencia a realización de los experimentos hasta la revisión final del escrito.

A mi comité tutorial: el Dr. Luis Mariano Hernández Ramírez, la Dra. Nabanita Dasgupta-Schubert y el Dr. Ariosto Medina Flores, por impartir sus experiencias y conocimientos para mejorar este trabajo.

A Jesús Armando Vargas Correa, el técnico del laboratorio de fisicoquímica de la Facultad de Físico-Matemáticas, por compartimos su gran experiencia en el manejo de los equipos del laboratorio y reactivos puestos a nuestra disposición, su orientación por fin de llevar a cabo todos los experimentos con más seguridad.

A la Dra. Mary Carmen y Monserrat Peña Gomar, por todos los consejos y palabras de aliento al inicio, durante y al final de mi maestría, le agradezco infinitamente.

A mis compañeros y amigos del posgrado; Narcisse, Josué, Jorge, Francisco, Iván, por sus apoyos en el aprendizaje del español y ser parte del grupo de estudio.

A mi madre Brigitte, por su apoyo incondicional que me brindó a cada momento que tomo una decisión para mi formación académica, por sus palabras de ánimo, por su amor y confianza. A mis hermanos Emmanuel, Esperance, Beatrice, Sharon, Dorcas, Celestine y Gracia, les agradezco por su cariño.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme apoyado con una beca durante tres semestres de mi Maestría en Ciencias en Ingeniería Física.

A la coordinación General de Estudios de Posgrado de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por haberme apoyado con una beca durante mi segundo semestre de maestría.

Tabla de contenido

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN.....	4
ABSTRACT	4
CAPITULO 1	6
INTRODUCCION	6
1.1 DESCRIPCION, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA	6
1.2 OBJETIVOS.....	7
1.3 PLAN DE TESIS	7
CAPITULO 2	8
ANTECEDENTES Y REVISION DE LA LITERATURA.....	8
2.1. LA CALCOPIRITA (CuFeS_2)	8
2.2 LA GALENA (PbS).....	18
2.3 LA MOLIBDENITA (MoS_2)	26
CAPITULO 3.....	28
METODO EXPERIMENTAL	28
3.1 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO	28
CAPITULO 4.....	37
RESULTADOS Y DISCUSIONES	37
4.1 ESTABILIDAD ELECTROQUIMICA DEL AGUA.....	37
4.2 LA CALCOPIRITA	38
4.3 LA GALENA	55
4.4 LA MOLIBDENITA.....	73
4.5 DISCUSIONES Y POSIBLE EXPLICACION TEORICA DE RESULTADOS	88
CAPITULO 5	103
CONCLUSIONES	103
REFERENCIAS	105
ANEXO.....	107
DIAGRAMAS DE POURBAIX.....	107

RESUMEN

En esta tesis se hizo un estudio electroquímico experimental sobre tres minerales: la calcopirita (CuFeS_2), la galena (PbS) y la molibdenita (MoS_2) en el rango de pH de 0 a 13, polarizándolas a distinto potencial para analizar el comportamiento del azufre conforme el mineral se disuelve a temperatura ambiente y potenciales transpasivos. Los experimentos se realizaron sobre micropartículas de polvo individuales, abarcando un tamaño del orden de 20 a 150 μm , el cual fue obtenido por medio de un tamiz después de la molienda realizada en un mortero de ágata. Se fabricó un electrodo con microfibra de carbono para lograr el contacto eléctrico con las micropartículas. Se utilizó un arreglo convencional de tres electrodos; electrodo de trabajo (micropartícula mineral), electrodo de referencia (calomel saturado) y contra electrodo (alambre de platino). Se determinaron los potenciales eléctricos interfaciales oxidantes de 0.8V a 1.9V y el rango de pH en dónde es posible disolver cada mineral. La calcopirita presentó una zona transpasiva y los resultados muestran que es susceptible a disolverse electroquímicamente en cuestión de minutos a 1.0 V a pH de 0 a 2. El azufre del mineral se transforma a azufre plástico amorfo a pH menor a 2, y a azufre elemental cristalino a pH 4. Este azufre cambia de morfología cuando sube el pH, se observó también la disolución a pH mayor a 7, pero a una velocidad muy lenta mientras a pH 12 empieza a transformarse en otro mineral. La galena reaccionó en región transpasiva de potencial donde se transforma en óxido e hidróxido de plomo a pH mayor a 7. No se observó ninguna formación de azufre elemental como el caso de la calcopirita, lo que nos conduce a concluir que este azufre se transforma en sulfato. La molibdenita presentó también la región transpasiva donde se transforma a un óxido sólido MoO_3 a pH menor a 2, a un potencial arriba de 0.5 V. Se forma también el óxido sólido MoO_2 a pH menor a 12 con un potencial muy bajo de orden de 0.4 máximo. El ion MoO_4^{2-} se forma a pH alcalino. El azufre contenido inicialmente en la molibdenita termina en forma de iones sulfato, SO_4^{2-} .

Palabras clave: Calcopirita; Galena; Molibdenita; Azufre; Electroquímica

ABSTRACT

In this thesis an experimental electrochemical study was carried out on three minerals: chalcopyrite (CuFeS_2), galena (PbS) and molybdenite (MoS_2) in the pH range from 0 to 13, polarizing them to different potential to analyze the behavior of sulfur as the mineral dissolves at room temperature and transpassive potentials. The experiments were carried out on individual powder microparticles, covering a size of the order of 20 to 150 μm , which was obtained by means of a sieve after the grinding carried out in an agate mortar. An electrode was manufactured with carbon microfiber to achieve electrical contact with the microparticles. A conventional arrangement of three electrodes was used; working electrode (mineral microparticle), reference electrode (saturated calomel) and counter electrode (platinum wire). The oxidative interfacial electrical potentials were determined from 0.8 V to 1.9 V and the pH range in which it is possible to dissolve each mineral. The chalcopyrite presented a transpassive zone and the results show that it is susceptible to dissolve electrochemically in a matter of minutes at 1.0 V at a pH of 0 to 2. The sulfur of the mineral

is transformed to amorphous plastic sulfur at pH lower than 2, and to elemental crystalline sulfur at pH 4. This sulfur changes morphology when the pH rises, the dissolution was also observed at pH higher than 7, but at a very slow speed while at pH 12 it begins to transform into another mineral. The galena reacted in the transpassive region of potential where it transforms into lead oxide and hydroxide at pH greater than 7. No formation of elemental sulfur was observed as in the case of chalcopyrite, which leads us to conclude that this sulfur is transformed into sulfate. Molybdenite also presented the transpassive region where it is transformed to a solid oxide MoO_3 at a pH lower than 2, at a potential above 0.5 V. The solid oxide MoO_2 is also formed at a pH lower than 12 with a very low potential of order of 0.4 maximum. The MoO_4^{2-} ion is formed at alkaline pH. The sulfur initially contained in the molybdenite ends in the form of sulphate ions, SO_4^{2-} .

Keywords: Chalcopyrite; Galena; Molybdenite; Sulfur; Electrochemistry

INTRODUCCION

En este capítulo se describe cuáles son los fenómenos que se desean estudiar y entender en este trabajo de tesis, así como su justificación e importancia. También se muestran los objetivos generales y particulares, seguidos de una breve descripción del plan de esta tesis.

1.1 DESCRIPCION, IMPORTANCIA Y JUSTIFICACION DEL PROBLEMA

Actualmente una de las áreas de investigación más activas de la hidrometalurgia es la búsqueda de otros métodos alternativos de lixiviación de minerales. Las técnicas electroquímicas constituyen la base para entender el comportamiento de un mineral en condiciones de lixiviación química. Varios estudios electroquímicos realizados sobre distintos minerales demuestran que se puede recuperar una gran cantidad de los metales en ellos contenidos. Considerando aspectos ambientales, la lixiviación puede presentar algunas ventajas respecto a la fundición, ya que ésta produce una contaminación considerable por el azufre que se libera en forma gaseosa que al entrar en contacto con el aire húmedo forma dióxido de azufre, SO_2 , uno de los componentes que forman la lluvia ácida. Aparte de esta emisión, se emite también el monóxido y dióxido de carbono (CO , CO_2). El método alternativo de lixiviación electroquímica nos permite controlar los iones de azufre S^{2-} para evitar la emisión del H_2S .

Este método de lixiviación electroquímica es una técnica experimental con la que se pueden estudiar las propiedades de la química interfacial de los minerales, consiste en el estudio de los procesos de transferencia de cargas entre un electrodo conductor/semiconductor y un electrolito. Cuando se aplica una diferencia de potencial al electrodo respecto a una referencia, se origina una corriente eléctrica que es la que se monitorea en los experimentos, la carga se mueve a través del electrodo por el movimiento de electrones y/o huecos. En este estudio el electrodo de trabajo es la micropartícula mineral.

En ese trabajo de tesis se estudia la disolución electroquímica oxidativa de los minerales sulfurosos; calcopirita, galena y molibdenita. La contribución del estudio radica en que los experimentos se hacen sobre partículas de minerales micrométricas individuales, en vez del uso de electrodos macroscópicos. El análisis electroquímico se complementó con un estudio de caracterización de la calcopirita y galena mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y principalmente diagramas de equilibrio termodinámico.

La importancia de este estudio es multifactorial. Por un lado, el proceso más utilizado actualmente para la oxidación de los minerales es la fundición a alta temperatura con el

objetivo de disolver este azufre que trae el mineral. El conocimiento generado en el estudio de la fisicoquímica interfacial de minerales contribuye al desarrollo de técnicas alternativas de lixiviación de minerales, que tiene la posibilidad de presentar ventajas ambientales comparadas con la fundición. Por otro lado, el estudio electroquímico de partículas individuales de tamaño micrométrico, prácticamente no ha sido abordado en la literatura en particular el caso de la molibdenita, por lo que se espera que con este estudio se genere conocimiento nuevo.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos de la tesis son los siguientes:

1.2.1 *Objetivo general*

Entender el comportamiento electroquímico de minerales sulfurosos mediante la aplicación de técnicas electroquímicas en micropartículas individuales, caracterizar por SEM para su comprobación, entender las reacciones químicas involucradas y el comportamiento del azufre en la lixiviación electroquímica de minerales, así como determinar el efecto del pH y el potencial aplicado.

1.2.2 *Objetivos particulares*

- Aprender los fundamentos teóricos de la electroquímica y fisicoquímica, mediante los experimentos.
- Entender el comportamiento electroquímico en las transformaciones químicas involucradas cuando las micropartículas de minerales se someten a diferentes ambientes químicos lixiviantes.
- Determinar mediante el estudio propuesto la estequiometría de las reacciones químicas que llevan a la disolución de los minerales y las transformaciones que sufre el azufre cuando los metales del mineral son extraídos de la red cristalina.
- Determinar las zonas de potenciales activa, pasiva y transpasiva de estos minerales.

1.3 PLAN DE TESIS

Este trabajo se subdivide en cinco capítulos

- ☐ Capítulo 1. Lo conforma la introducción.
- ☐ Capítulo 2. Trata de los antecedentes y revisión de literatura.
- ☐ Capítulo 3. Explica la metodología y procedimientos experimentales que se utilizaron en el desarrollo del trabajo.
- ☐ Capítulo 4. Presenta los resultados y fenómenos importantes nuevos que fueron obtenidos.
- ☐ El capítulo 5. Sierra la tesis con una exposición de las conclusiones.

ANTECEDENTES Y REVISION DE LA LITERATURA

El estudio de los minerales sulfurosos tiene como objetivo principal generar el conocimiento necesario para extraer los metales que ellos contienen. Algunos minerales sulfurosos son estratégicos, ya que de ellos se obtienen los metales que sustentan la civilización moderna, generalmente se explotan de betas geológicas por técnicas de minería ya bien establecidas Bowles, et. al. [2011].

En este capítulo se plantea como objetivo exponer una revisión de la literatura ya reportada sobre principalmente la calcopirita, la galena y la molibdenita. A continuación, se expone la revisión de literatura centrada en el comportamiento electroquímico de estos minerales con la finalidad de colocar el estudio en su debido contexto científico, lo que permite tener una apreciación clara de las contribuciones que se lograron.

2.1. LA CALCOPIRITA (CuFeS_2)

Elsa M. Arce, et. Al. [2001] realizaron un estudio comparativo del comportamiento electroquímico de diferentes minerales sulfurosos de cobre (calcopirita, bornita y calcocita) en soluciones de ácido sulfúrico. El estudio comparativo mostró que el proceso de oxidación de la calcopirita no produce covelita como han dicho algunos autores. Se encontró que la oxidación de calcopirita produce un sulfuro no estequiométrico, $\text{Cu}_{n-1}\text{Fe}_{n-1}\text{S}_{2n}$. Los autores reportaron también que la bornita no es una especie intermediaria formada en la reducción de la calcopirita; la reducción directa de la calcopirita produce la calcocita.

En su método experimental, pulverizaron 0.8 g de grafito (Aldrich, 99.99 % de pureza) juntos con 0.2 g de mineral (calcopirita, bornita o calcocita) en un mortero de ágata. El polvo resultante se mezcló con 0.8 ml de aceite de silicio (Aldrich) para formar una pasta homogénea. Esta pasta se colocó en un tubo de plástico de 7 cm de largo y 0.4 cm de diámetro provisto de un émbolo para eliminar la pasta una vez que había reaccionado (aproximadamente 0.5 cm). El contacto eléctrico se logró con un alambre de platino soldado a un alambre de cobre. Usaron como electrodo de trabajo un electrodo de pasta de carbón (CPE) que contenían partículas minerales aglutinadas con aceite de silicón no conductor. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado y el contraelectrodo una barra de grafito (Johnson Matthey, pureza del 99.99 %). Como electrolito usaron soluciones de H_2SO_4 preparadas con agua desionizada (Milli-Q quality). Las soluciones fueron purgadas con N_2 gaseoso para eliminar el oxígeno durante los experimentos, que se realizaron a 298 K a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mVs^{-1} .

2.1.1. VOLTAMETRIA CICLICA DE LA CALCOPIRITA

El pico y_1 de la figura 2.1 muestra el comportamiento oxidativo de la calcopirita. La carga involucrada en el proceso anódico asociado con el pico de y_1 es prácticamente recuperada en el proceso de reducción x_1 . Los procesos de reducción asociados con x_2 y picos de x_3 parecen ser independientes de los procesos de reducción de oxidación anteriores de la calcopirita ($y_1 - x_1$).

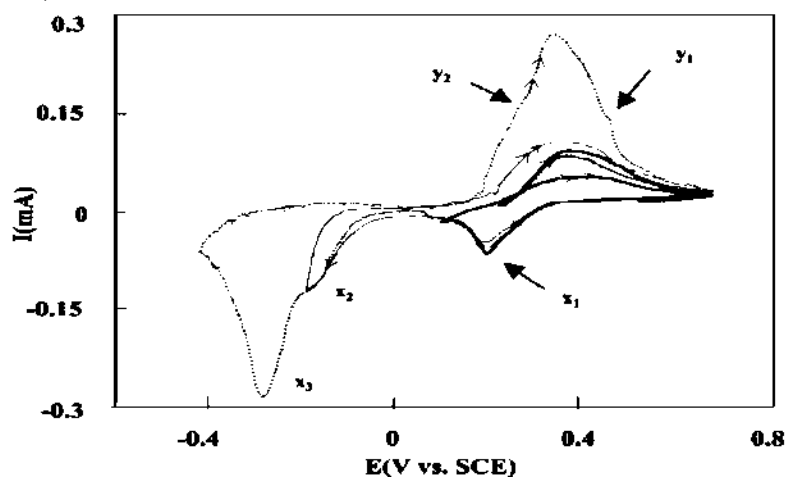


Figura 2.1. Voltamogramas cíclicos típicos obtenidos con calcopirita-CPE (20 % de peso, usando aglutinante de aceite de silicón) en $[H_2SO_4] = 2\text{ M}$, $V = 30\text{ mVs}^{-1}$. El potencial de barrido inicio en dirección positiva de $E_{OCP} = 0.2\text{ V/SCE}$ hasta $E + \lambda = 0.7\text{ V/SCE}$, luego el potencial de barrido fue invertido hasta que $E - \lambda$ diferente y el potencial de barrido se invirtió nuevamente y se detuvo a $E + \lambda = 0.7\text{ V/SCE}$. La figura muestra dos ciclos consecutivos voltamétricos. Una flecha corresponde al voltamograma del primer ciclo y dos flechas corresponden al ciclo secundario [Lázaro et al., 1995].

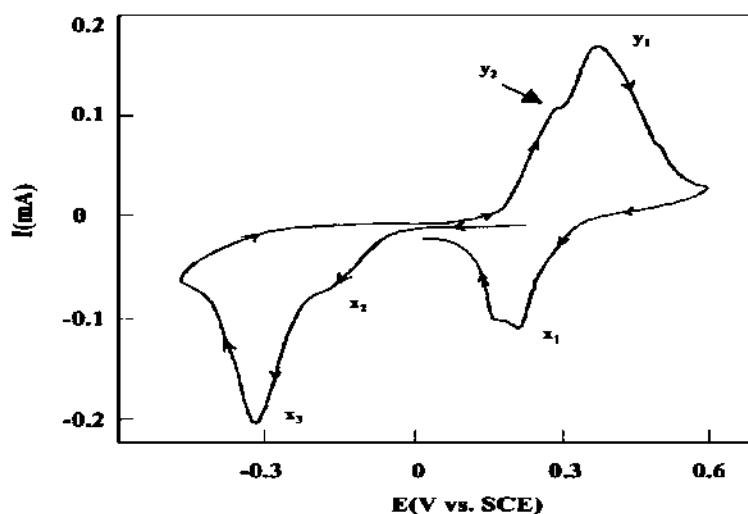
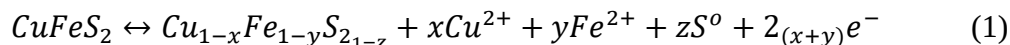


Figura 2.2. Voltamograma cíclico típico obtenido con calcopirita-CPE (20 % de peso, usando aglutinante de aceite de silicón) en $[H_2SO_4] = 2\text{ M}$, $V = 30\text{ mVs}^{-1}$. El potencial de barrido fue iniciado en la dirección negativa. Las flechas indican la dirección de potencial de barrido [Lázaro et al., 1995]

Otro estudio completo del comportamiento electroquímico de la calcopirita ha sido reportado Lázaro, et. al. [1995] en las figuras 2.1 y 2.2, sus resultados permiten proponer que la oxidación de la calcopirita (el pico y_1) forme una especie química intermedia reducida de manera reversible con el pico x_1 . Este comportamiento es típico para una superficie de hierro no estequiométrico [Lázaro et. al. 1995; Precio Warren, 1986]. Este proceso es descrito por:



Las figuras 2.1 y 2.2 confirman que la oxidación de la calcopirita solo forma $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$, en lugar de la covelita como muchos autores habían afirmado [Parker et. Al. 1981; Holliday y Richmond 1990; Biegler y Horne, 1985]. La reducción de la calcopirita ocurre mediante los picos x_2 y x_3 de la figura 2.2. El producto final formado después del pico x_3 presenta un amplio pico de oxidación, y_2 . Este pico, y_2 presenta el mismo comportamiento electroquímico asociado a la oxidación de la covelita. No se identificó la formación de la covelita.

Dado que la formación de calcocita (Cu_2S) aparece cuando se reduce electroquímicamente la calcopirita, las figuras 2.3 y 2.4 muestran voltametrías cíclicas representativas del comportamiento electroquímico de la calcocita. En la figura 2.4 a y b, el ciclo inició al potencial de circuito abierto respectivamente en sentidos positivo y negativo. Al inicio del ciclo recorrido en sentido positivo apareció el pico anódico a_1 , cuando se invirtió el potencial se observaron dos picos catódicos c_1 y c_2 , que pueden ser asociados con la reducción de productos de la oxidación formada en a_1 . El pico c_3 corresponde a la reducción del proceso asociado con la calcocita cuando el potencial es más negativo.

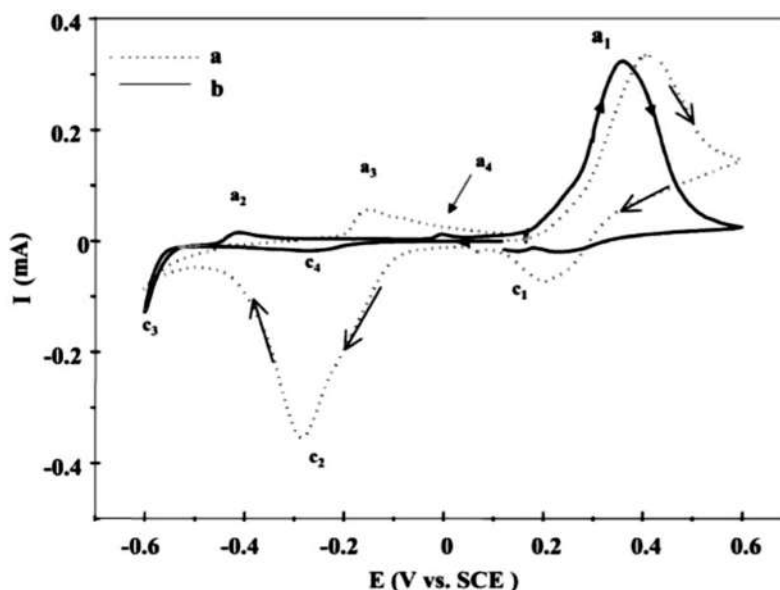


Figura 2.3. Voltamograma cíclico típico obtenido con calcocita-CPE (20 % de peso, usando aglutinante de aceite de silicón) en $[H_2SO_4] = 1 M$, $V = 20 mVs^{-1}$. El potencial de inicio fue diferente del potencial de circuito abierto ($E_{OCP} = 0.15 V/SCE$): (a) dirección positiva; (b) dirección negativa. Las flechas indican la dirección de potencial de barrido.

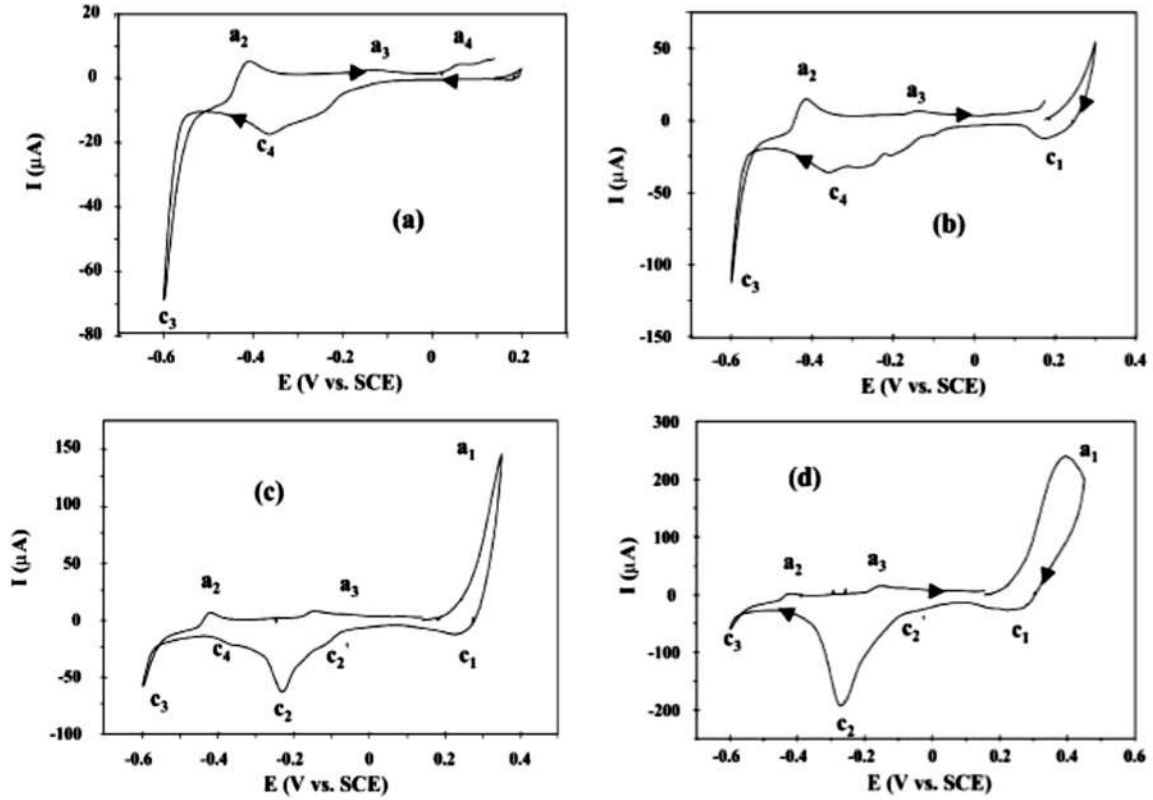


Figura 2.4. Efecto del potencial de conmutación de barrido positivo sobre las repuestas voltamétricas de la calcocita-CPE en $[H_2SO_4] = 1.0$ M. El potencial de barrido inició en dirección positiva de potencial de circuito abierto, El potencial de barrido se invirtió a diferentes potenciales (a) +0.200, (b) +0.300, (c) +0.350 y (d) +0.450 V/SCE.

La oxidación inicial de la calcocita (pico a_1) forma djurleita (Ec.2)



Cuando la oxidación de la calcocita se realizó entre $0.200 \leq E + \lambda < 0.350$ V vs. SCE (figura 2.4 b), se pudo formar digenita en la superficie de la calcocita,



Cuando la oxidación de la calcocita se realizó a $E + \lambda \geq 0.350$ V vs. SCE figura 2.4 c y d, se formaron la covelita remanente azul ($Cu_{1.40-1.36}S$) y la covelita (CuS).



Los procesos de reducción asociados a la covelita remanente azul y la covelita formada durante el potencial de barrido positivo están relacionados con el hombro c_2' y con

el pico c_2 . El potencial máximo asociado al pico c_2 ($EpC_2 = -0.300V$ vs. SCE) corresponde a la reducción de la covelita. (Ec.5).



Estas observaciones también son reportadas por T. Biegler et. Al. [1976], quien hizo un estudio sobre la reducción de la calcopirita en solución acida, usando calcopirita sintética en experimentos electrolíticos, examinó los electrodos, se observó que el cobre se forma en el lado de la solución de la capa de la calcocita, indicando que la calcocita es el intermedio en la reducción al cobre. Esta reacción es:



Experimentalmente, el cobre aparece cuando el potencial alcanza aproximadamente -0.4 V. La bornita esta notablemente ausente de cualquiera de los productos del electrolisis galvanostática.

A. Ghahremaninezhad et. Al. [2012] en su estudio electroquímico y análisis por XPS de la calcopirita en una solución de ácido sulfúrico, después de aplicar 10 ciclos de voltametría, obtuvo un pico anódico de 0.84 V que se atribuye a la siguiente reacción:



Se ha sugerido que la disolución inicial de la calcopirita resulta en la formación de fase del cobre metaestable con la estequiometria de Cu:2S anotada como CuS^*_2 .

G. Viramontes-Gamboa et al, [2010] estudió la histéresis electroquímica y la biestabilidad en la pasivación de la calcopirita, el comportamiento oxidativo de la calcopirita fue estudiado en soluciones de ácido sulfúrico, controlando la temperatura, utilizando una celda electroquímica de 1.0 L, con un arreglo de tres electrodos. La referencia fue el electrodo de Calomel saturado dentro de un capilar de Luggi, el cual se llenó de una solución de cloruro de potasio saturado (KCl). Los electrodos de trabajo fueron muestras masivas de calcopirita natural de Chihuahua, México, cortadas en forma cúbica y montada en resina epóxica, pulidos con una lija fina. Un análisis X Rietveld-XRD del mineral reporta 98.6 % de calcopirita y solo 1.4 % de SiO_2 de impureza.

Esta investigación se centró en el estudio del comportamiento de la lixiviación de la calcopirita, la respuesta cinética y los resultados de polarización anódica potenciostática, donde muestra que estos minerales se pasivan en potenciales superiores a ~440 mV o ~510 mV (SCE). Estos dos valores han sido coherentemente observados en la práctica de lixiviación independientemente de la fuente geológica del mineral, lo que indica que su potencial de pasivación es poco afectado por el contenido de impureza.

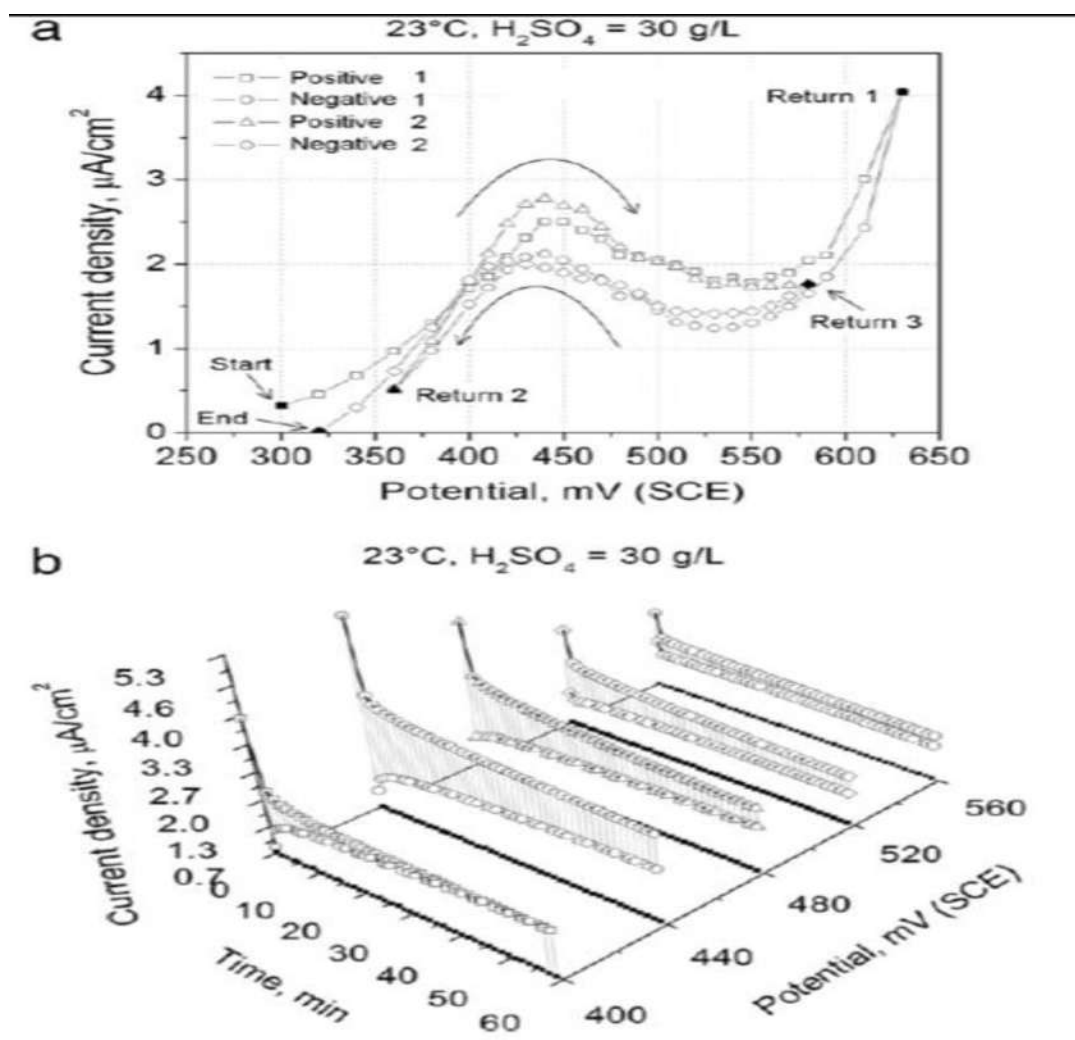


Figura 2.5. Comportamiento de la calcopirita en el rango activo-pasivo a 23°C y 30 g/L de H_2SO_4 ; a) Voltametría de muestreo de corriente de estado estacionario de doble ciclo que muestra la pasivación simétrica y despasivación. b) comportamiento de densidad de corriente vs. tiempo a los potenciales seleccionados. [G. Viramontes-Gamboa, et al. 2010]

La figura 2.5 (a) muestra el comportamiento activo-pasivo de calcopirita a temperatura 23°C y 30 g/L de ácido sulfúrico, obtenido por el método de voltamperometría. La corriente fue muestreada después de 1 h de polarización potencioestática en rampas de 10 mV . El estudio consistió en la generación de dos ciclos ininterrumpidos que cubren sólo la gama del potencial de oxidación. El barrido comenzó en la dirección positiva a 30 mV encima de E_{OCP} y subido hasta 630 mV , donde la dirección de barrido se invirtió, bajado a 360 mV , donde se invirtió nuevamente y subido a 560 mV , finalmente se invirtió una vez más y se bajó a 340 mV .

La figura 2.5 b muestra el comportamiento con el tiempo de las corrientes en el barrido positivo (en la parte superior) y negativo (en la parte inferior) a los cinco potenciales seleccionados ($400, 440, 480, 520$ y 560 mV). Las corrientes escaneadas en dirección positiva

disminuyen constantemente a partir de su valor inicial. Del mismo modo, las corrientes escaneadas en dirección negativa cambian rápidamente, aumentando gradualmente con el tiempo. Ambas curvas se acercan gradualmente a un estado final constante y común, que típicamente no se alcanza a completar en 1 hora a potenciales por encima de la transición a la pasivación.

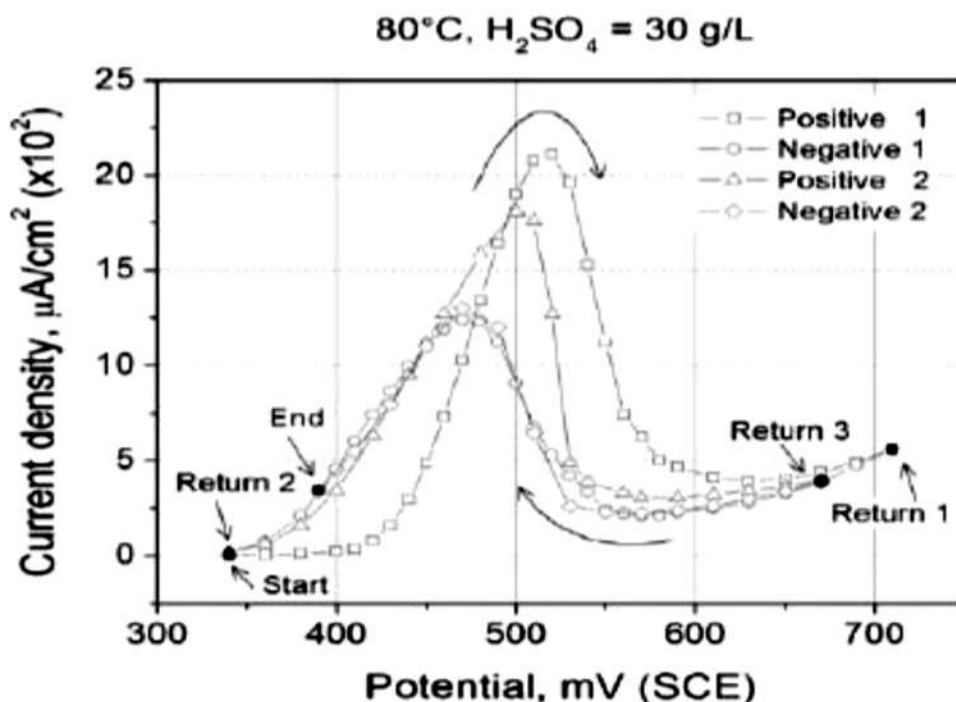


Figura 2.6. Histéresis del comportamiento activo-pasivo de la calcopirita en 50 °C y 30 g/L H₂SO₄; Barrido positivo → negativo [G. Viramontes-Gamboa, et al. 2010].

La figura 2.6 muestra una voltametría de muestreo de corriente de doble ciclo, el efecto de la polarización positiva que muestra el efecto de la dirección de polarización a 80 °C y 30 g/L de ácido sulfúrico. La transición de pasivación se observa alrededor de 510 mV en la polarización positiva, mientras la transición a la despasivación se observa alrededor de 460 mV en el barrido de potencial negativo.

Una observación importante en su experimento es que, en la polarización positiva, que inicia en potencial de circuito abierto, la pasivación empieza alrededor de 510 mV a altas temperaturas. No obstante, en la polarización de potencial negativo impuesto a la última superficie pasiva, la despasivación ocurre alrededor de 440 mV. Por lo tanto, la calcopirita puede ser activa o pasiva entre 440 y 510 mV, dependiendo del estado anterior del electrodo. El impacto de estos dos potenciales de pasivación fue reportado en estudios independientes de lixiviación, la histéresis observada no es mera curiosidad electroquímica, es una propiedad importante del comportamiento de la calcopirita, con consecuencia relevante en la lixiviación de este mineral.

2.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LA CALCOPIRITA

La Calcopirita es un mineral que se forma en la naturaleza en el manto terrestre y aflora a la superficie generalmente por vulcanismo, o bien, se forma por precipitación en los mantos freáticos. Su estructura cristalina corresponde a la de Zincblenda y se presenta en la Figura 2.7, su estequiometría química ideal es un átomo de Cobre por uno de Hierro y dos de Azufre, CuFeS_2 . Las figuras mostradas corresponden a las vistas de tres planos distintos, donde la figura del centro muestra la estructura cristalina de la celda unitaria de la Calcopirita.

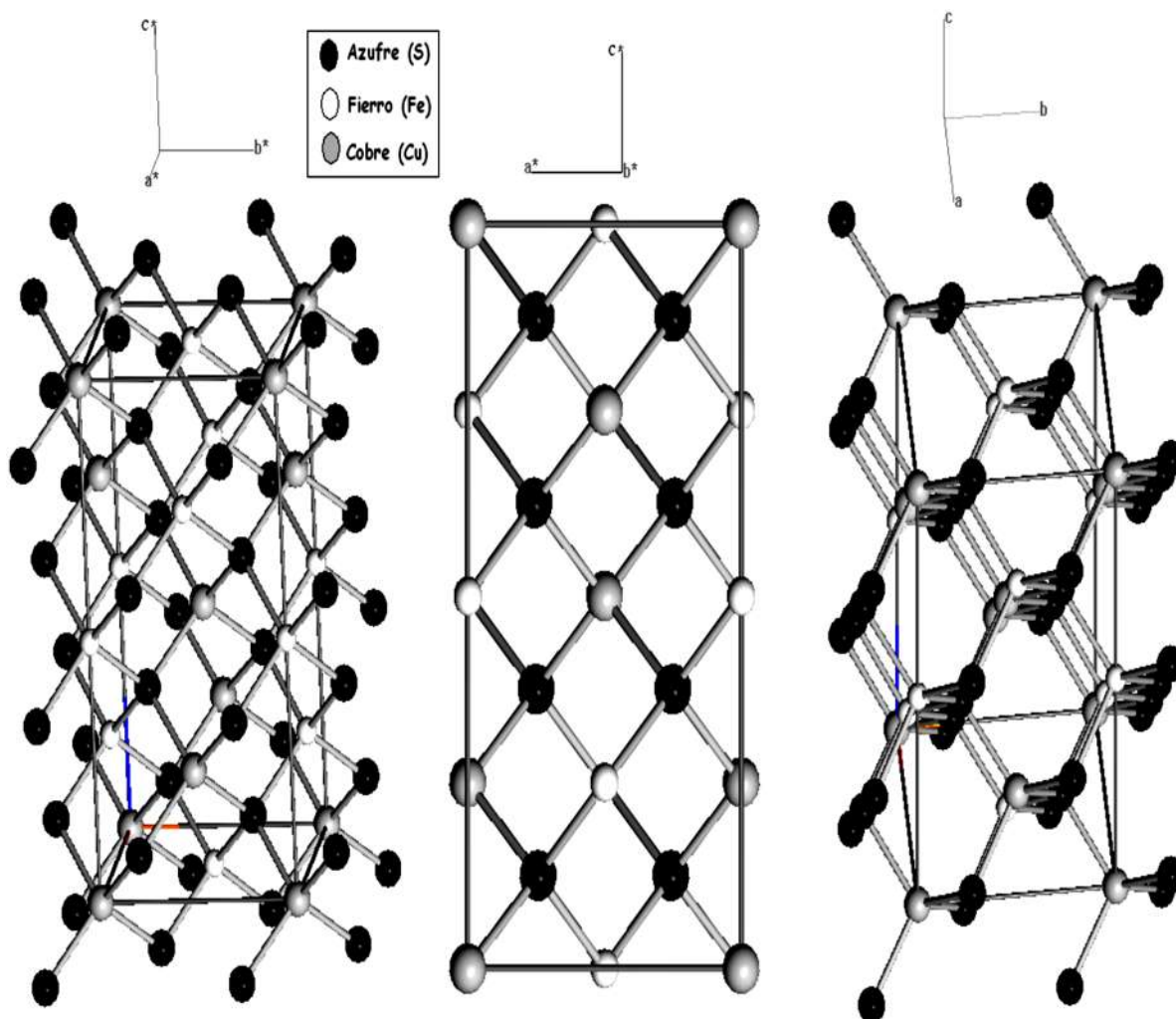


Figura 2.7. Tres vistas distintas de la estructura Cristalina de la Calcopirita (CuFeS_2). A la izquierda el plano $(523,88,75)$, al centro $(0,1,0)$ y a la derecha el plano $(173,-18,64)$.

La Calcopirita es un mineral semiconductor que dependiendo del tipo de impurezas que contenga es del tipo N o P, predominando el tipo N.

J. B. Hyskey [1993] analizó 23 muestras de Calcopirita todas de diferente origen geológico, encontrando que sólo una era de tipo P. Su interés original era correlacionar el

tipo de semiconductor con su reactividad química. En sus experimentos no fue posible obtener dicha relación o correspondencia lógica entre el tipo de semiconductor y la velocidad en que estos se disolvían en diferentes ambientes químicos. El resultado de su investigación fue el hecho de que la velocidad de disolución es enormemente dependiente del origen geológico del mineral.

2.1.3 REACTIVIDAD QUIMICA

Si se hace reaccionar químicamente la Calcopirita, los átomos de Hierro y Cobre pueden ser extraídos del interior de la red cristalina como iones (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) en un medio acuoso ácido, sin embargo, no es posible hacer lo mismo con los átomos de Azufre. Esto se debe a que termodinámicamente podemos tener iones Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} estables en soluciones ácidas. Sin embargo, no es posible tener iones de Azufre estables, por lo que en la práctica el Azufre es insoluble en medios acuoso ácidos.

En los casos en los que el azufre se disuelve, lo hace acompañado generalmente como ion sulfato SO_4^{2-} , HSO_4^- , o H_2S acuoso. Para el caso de la calcopirita la presencia de este Azufre insoluble como único residuo sólido de la reacción ha sido propuesta C. Klauber [2008] como la principal razón que ocasiona la lenta reactividad de este mineral, ya que inmediatamente después de que son extraídos los primeros átomos de Cobre y Hierro el Azufre residual forma una capa protectora insoluble, que comparativamente actúa como una envoltura de plástico y ya no permite que continúe la reacción.

Como es bien conocido, las propiedades físicas de los materiales semiconductores en general son altamente sensibles al contenido de impurezas. Las propiedades químicas de los materiales semiconductores que atañen a esta tesis, por el contrario, no han sido tan estudiadas. Particularmente para la Calcopirita, tanto su conductividad eléctrica como la velocidad a la que reaccionan químicamente las muestras son muy aleatorias, siendo el origen geológico la fuente de esta variación [F. Tshilombo, D. G. Dixon, y J. Peterson, *Minerals Eng.*, 15, 809 (2002)], [A. F. Tshilombo, Tesis de Doctorado, University of British Columbia (2004)]. Hasta el momento es un tema que no ha sido entendido del todo. Por ejemplo, al disolver Calcopirita en ácido sulfúrico en presencia de oxígeno o iones férricos, algunos minerales se disuelven en unas cuantas horas (por ejemplo, la Calcopirita del distrito minero de la Junta en Chihuahua), mientras que otras nunca se disuelven (por ejemplo, la Calcopirita de Mongolia, en Erdenet, o Temagami en Canadá).

Este comportamiento químico tan aleatorio es uno de los problemas principales que se han encontrado al tratar de desarrollar procesos químicos para obtener el Cobre contenido en este mineral. Algunos procesos solo funcionan para muestras muy particulares, y no son aplicables a otras.

2.1.4 PROCESOS INDUSTRIALES PROPUESTOS PARA DISOLVER CALCOPIRITA

Los métodos químicos que actualmente han sido propuestos para extraer a escala industrial el Cobre de la Calcopirita han sido revisados a profundidad por D. Dreisinger [2006], a continuación, se presenta un breve resumen enfatizando las variables fundamentales que distinguen a los diferentes procesos, más que los nombres industriales de los mismos.

✓ Lixiviación a altas presiones y temperaturas

Este proceso consiste en disolver en medio de ácido sulfúrico y un oxidante, generalmente oxígeno gaseoso y/o sulfato férrico, la Calcopirita dentro de una autoclave industrial construido de titanio a temperaturas mayores a 150 °C. A estas temperaturas el Azufre se encuentra fundido en estado líquido. En la autoclave se agrega un surfactante, generalmente quebracho, que separa el Azufre líquido.

La lógica de este proceso es entonces separar el Azufre fundiéndolo a altas temperaturas para evitar la pasivación del mineral. La razón por la que este proceso no ha alcanzado una aplicación industrial general se debe a los altos costos que involucra.

✓ Procesos con ion cloro

Las soluciones ácidas que contienen el ion cloro son en general altamente corrosivas. La presencia de este ion acelera considerablemente la corrosión de las partes metálicas en barcos y aeronaves, y su posible presencia aun en cantidades mínimas es uno de los hechos que generalmente se toman en cuenta como críticos cuando se desarrolla equipo industrial para algún fin en particular, ya que este ion acelera la corrosión de materiales tan resistentes como el mismo acero inoxidable, alcanzando algunas veces su destrucción total.

Particularmente el uso de este ion ha sido propuesto para catalizar la velocidad de disolución de los minerales sulfurosos incluida la Calcopirita. Los resultados de D. Dreisinger [2006] muestran que efectivamente la Calcopirita se disuelve mucho más rápido en la presencia de este ion. Desafortunadamente no solo se disuelve el mineral, también se disuelven las tuberías y todo lo que sea metálico. Se ha propuesto construir plantas con materiales poliméricos como sustituto del acero inoxidable, sin embargo, esto solo ha sido probado a escala piloto y su uso a nivel industrial aún no se ha alcanzado.

✓ Procesos galvánicos

Recientemente ha sido descubierto que la velocidad de la disolución de la Calcopirita y otros minerales se puede catalizar considerablemente bajo la presencia de otros minerales como la pirita. Este proceso, llamado Galvanox [D. G. Dixon y A. F. Tshilombo, *Patente Estadounidense*. Appl. 0269208 A1 2005] se encuentra actualmente bajo estudio intensivo. Se ha encontrado que funciona adecuadamente sólo para algunos minerales de Calcopirita,

mientras que para otros no. Por ejemplo, cuando se usa pirita de Huanzala, Perú, se puede catalizar la disolución de Calcopirita de Erdenet, Mongolia, más no así la de Temagami Canadá. Aunque este proceso es efectivo para disolver Calcopirita a velocidades competitivas con la fundición, presenta la enorme desventaja de que es altamente sensible al origen geológico tanto de la calcopirita como de la pirita utilizada para la catálisis. Este ha sido el obstáculo principal por el cual no ha sido posible su aplicación a gran escala.

✓ **Procesos auxiliados por bacterias**

En el distrito minero de Río Tinto de España, fueron descubiertas bacterias que obtienen su energía para la vida a partir de la disolución de los minerales sulfurosos mediante un mecanismo aún bajo estudio. Las bacterias promueven la disolución de los minerales, obteniendo de ahí la energía que requieren para su subsistencia. En base a esto han sido propuestos una serie de diferentes procesos que utilizan bacterias para catalizar la disolución de los minerales sulfurosos, aunque la catálisis es lenta es sostenida y su aplicación práctica ha sido más exitosa en óxidos minerales que en sulfuros. La utilización de bacterias para catalizar la velocidad de disolución de óxidos metálicos es de uso rutinario en la lixiviación a nivel industrial.

2.1.5 EFECTO DEL pH EN LA LIXIVIACION TRANSPASIVA DE CALCOPIRITA

Diferentes estudios [Hiroyoshi, et. Al. 2007; Sequeira, C. A. C., et. Al. 2010] han mostrado que la lixiviación de la calcopirita en el rango activo de potenciales ($E_{OCP} < E < 510$ mV, vs SCE) dependen del pH, siendo mejor a pH bajos ($0 < \text{pH} < 2.0$). Marcando una enorme diferencia, un estudio realizado por P. M. Becerril [2011] ha demostrado que el fenómeno de lixiviación transpasiva de calcopirita puede llevarse a cabo incluso con agua desionizada, sin la adición de ácido sulfúrico. Cuando la solución está a pH neutro se ha observado notoriamente que el azufre formado no es del todo transparente, debido a los precipitados formados sobre la superficie del azufre residual, que termodinámicamente podrían ser hidróxidos de cobre o hierro.

2.2 LA GALENA (PbS)

La reacción electroquímica de la PbS natural de tipo-n en soluciones de ácido nítrico y perclórico fueron estudiada por medio de Voltametría cíclica, SEM y XPS. Se demostraron la existencia de varias etapas de oxidación en la cinética electroquímica de los electrodos, diferentes topografías superficiales y fases de composición sulfurosa. La muestra de galena policristalina se obtuvo del museo geológico de Siberia central, en su composición química muestra menos de 0.1 % en masa de hierro, zinc, cobre y plata Yu. Mikhlin, et. Al. [2004].

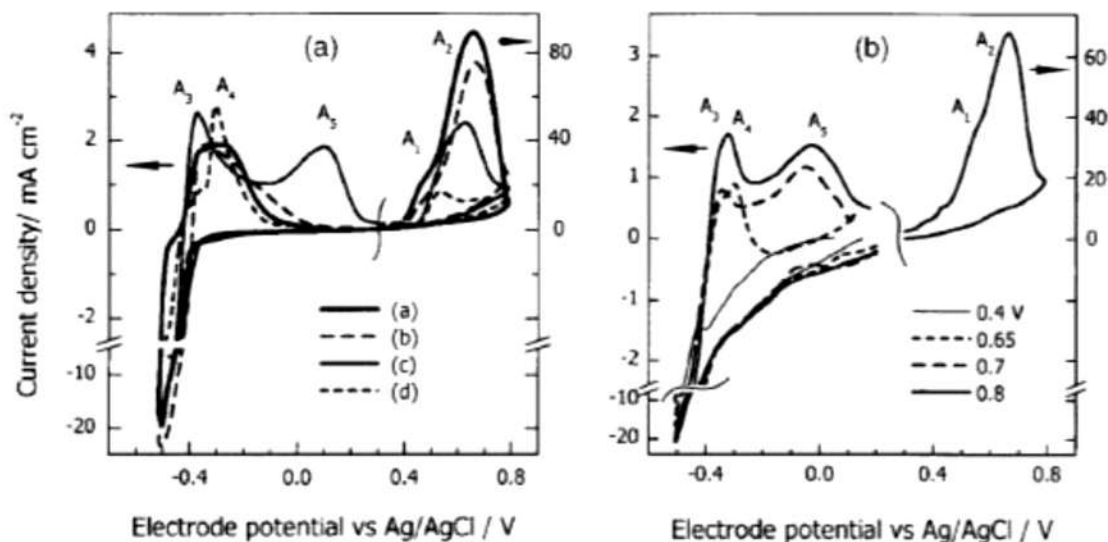


Figura 2.8. Voltametría cíclica de la galena en mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico A: (a) 0.99 M HNO_3 + 0.01 M H_2SO_4 , (b) 0.65 M HNO_3 + 0.05 M H_2SO_4 , (c) 0.75 M HNO_3 + 0.25 M H_2SO_4 , (d) 0.5 M HNO_3 + 0.5 M H_2SO_4 .

La figura 2.8 muestra que la cinética de oxidación disminuye gradualmente al aumentar la concentración de H_2SO_4 . A concentraciones superiores a 0.01 M entre 0.1 - 0.25 M H_2SO_4 , el pico A_3 y A_4 aumentan notablemente; extendiendo el barrido positivo a 0.7 V o más alto causa un nuevo pico amplio A_5 a - 0.05 a + 0.1 V, figura 2.8 b.

El máximo de picos A_3 , A_4 y A_5 eran usualmente considerado a corresponder a la reacción metálica conducida con sulfuro de hidrogeno formando PbS , la oxidación de llevar a Pb^{2+} .

J. L. Nava [2001] realizó un estudio electroquímico de galena en medio perclorato a pH 0 utilizando un electrodo de pasta de carbono-galena (CPE-galena). Se ha reportado que la disolución anódica de galena es inhibida por la formación de azufre elemental sobre el mineral. Las caracterizaciones electroquímicas de las especies de azufre realizadas en su trabajo complementan los resultados previamente reportado. Usando la técnica de voltametría cíclica, se determinó que para el potencial $E < 0.6$ V vs. SCE, el azufre elemental y Pb^{2+} fueron producido, mientras que para el potencial $E > 0.6$ V vs. SCE, se produjeron iones de tiosulfato y sulfato. A través de la caracterización voltimétrica de las especies producidas en la interfaz después de la microelectrólisis a potencial constante, se detectó la presencia de azufre elemental, PbS_2O_3 y especie de PbSO_4 . Los estudios cronoamperométricos mostraron que el azufre elemental en la superficie de la galena inhibe la electrodisolución de este mineral concentrado, enfatizando que la presencia de ion Pb^{2+} en la interfaz proporciona una mayor porosidad a la capa formada. Además, se demostró que las especies de tiosulfato y sulfato de plomo también son porosas y solo parcialmente Inhibir la electrodisolución de galena.

Dos voltamogramas típicos fueron obtenidos con electrodo de pasta de carbono-galena (80:20 % wt.)

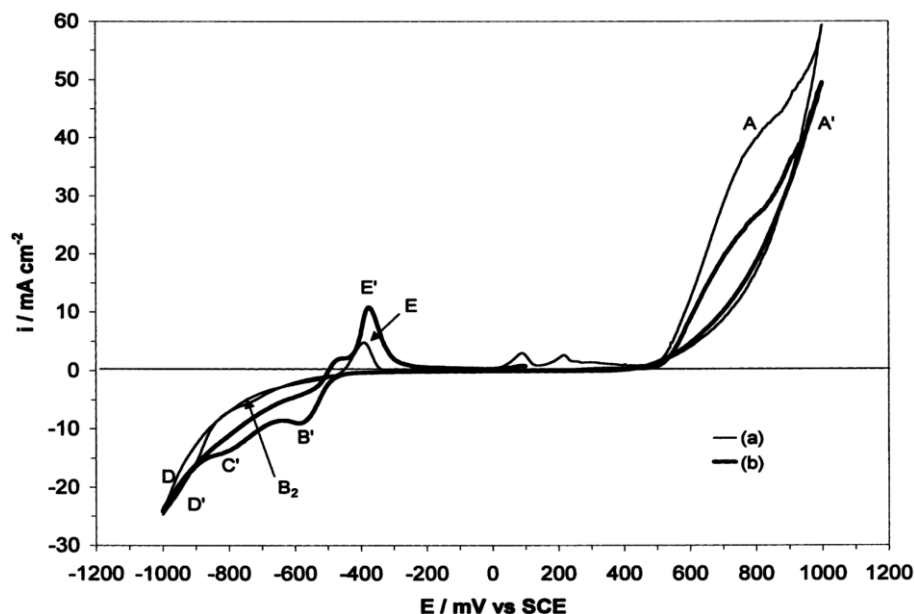


Figura 2.9. Voltametría cíclica de la galena en la solución de perclorato a pH 0 ($= 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido inició en: (a) dirección negativa; (b) dirección positiva.

En la figura 2.9 a, la voltametría se obtuvo sin agitar el electrolito, iniciando en barrido negativo. En este intervalo un pequeño pico de reducción B_2 se detectó, pero hacia valores de potenciales más negativos un proceso con una mayor corriente asociada al pico D fue detectado, además, al invertir el potencial de barrido un proceso de oxidación, pico E apareció, posiblemente relacionado a los procesos catódicos B_2 y D. Cuando se continua el barrido hacia el límite anódico, se observó un proceso de oxidación relacionado al pico A.

Para el barrido positivo, figura 2.9 b, se detectó el proceso A' y después de invertir el potencial de barrido hacia la zona negativa, apareció el pico B' a diferencia del barrido negativo, un nuevo proceso de reducción C' apareció a un potencial de -0.8 V vs. SCE . A potenciales más catódicos, se presenta un pico D' al final del barrido, apareció el pico de oxidación E' precedido por un pre-pico.

Según la comparación de voltametría mostrada en la figura 2.9 a y b, se observó que los procesos B y C están relacionados con los procesos de oxidación en A' , mientras que D y D' corresponden a la reducción de la galena.

Calculando el área bajo la curva para el proceso asociado a la oxidación de galena, picos A y A' , una carga de 7.95 mC se determinó para el proceso A y 6.39 mC para el proceso A' . Esta diferencia en la carga se atribuye a la activación superficial del electrodo Inducida durante el barrido catódico, haciendo más evidente la oxidación de la galena.

Respecto a las cargas catódicas asociadas al proceso de reducción, estos resultaron ser aproximadamente diez veces superior a las cargas obtenidas en los procesos de oxidación E y E'. Este hecho sugiere que además de los procesos de reducción asociados a galena, puede haber algunos otros procesos adicionales.

2.2.1 PROCESO DE REDUCCION DE LA GALENA

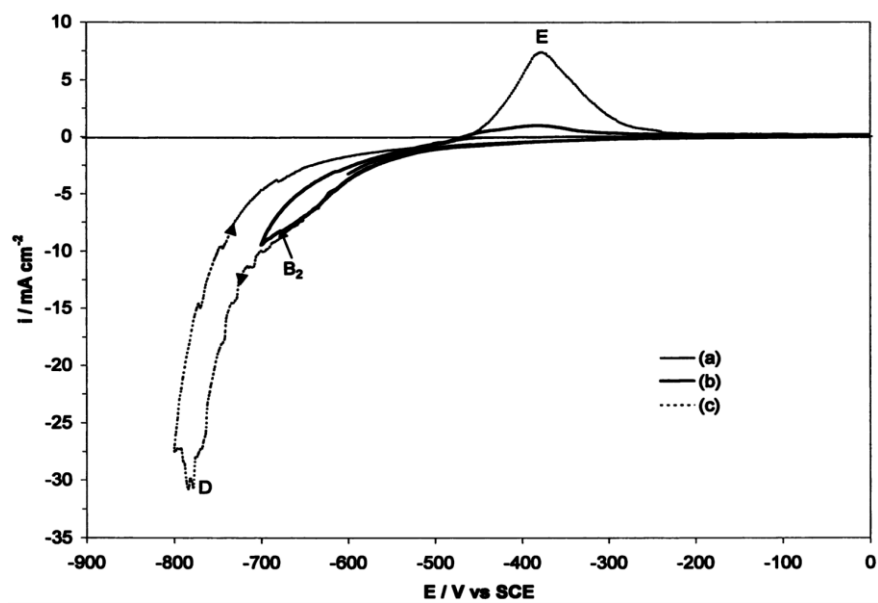


Figura 2.10. Voltametría cíclica de la galena en solución de perclorato a pH 0 ($= 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido inició en dirección negativo y el potencial de retorno negativo (E_{λ}) se varió: (a) -0.6 , (b) -0.7 , (c) -0.8 V vs. SCE . Sin agitar la solución.

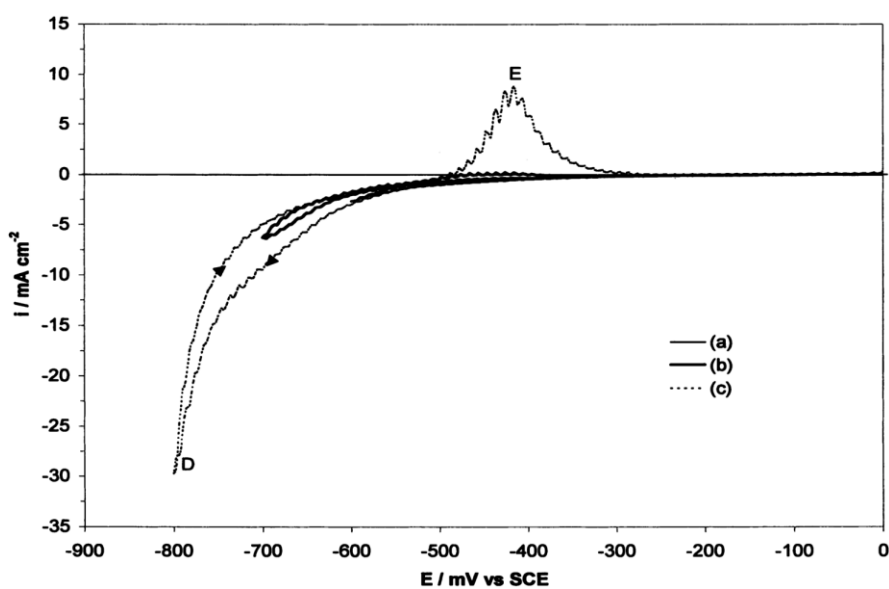


Figura 2.11. Voltametría cíclica de la galena en solución de perclorato a pH 0 ($= 100 \text{ mV s}^{-1}$). El barrido inició en negativo y el potencial de retorno negativo (E_{λ}) se varió: (a) -0.6 , (b) -0.7 , (c) -0.8 V vs. SCE . Solución agitada

El intervalo de estudio osciló entre $-0.8 \leq E_{\lambda-} \leq -0.6$ V, con incrementos de 0.1 V. El potencial de circuito abierto era de 0.1 V a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

En la Figura 2.10 a, cuando $E_{\lambda-} = -0.6$ V, aparece una corriente de reducción asociado con un proceso de no oxidación. Cuando $E_{\lambda-} = -0.7$ V figura 2.10 b, se observa una onda previa B₂ antes de los procesos asociados con D. Además, B₂ se asocia con un pequeño pico de oxidación E.

A $E_{\lambda-} = -0.80$ V figura 2.10 c, se detectó un aumento considerable de la corriente, asociado al proceso D y cuando el potencial de barrido se invirtió, se detectó un pico ancho E muy definido.

Además, en la figura 2.11 b (electrólito agitado), se puede ver que en $E_{\lambda-} = -0.7$ V, la onda previa B₂ desapareció y después de invertir el barrido, el pico E no fue detectado. Lo anterior indica que la especie reducidos en B₂ son solubles y disminuyen su concentración en la interfaz debido a la agitación, lo que impide su detección en B₂. Sin embargo, cuando $E_{\lambda-} = -0.8$ V figura 2.11 c, el proceso D se manifiesta nuevamente junto con su correspondiente pico de oxidación E. Eso Se puede observar que la forma del pico E se convierte en estrecho con agitación. Respecto al voltamograma obtenido en $E_{\lambda-} = -0.8$ V, el proceso de reducción D figura 2.10 c y figura 2.11 c, puede corresponder a la reducción directa de galena:



Así, el proceso de oxidación asociado con el pico E puede corresponder a la oxidación de Pb⁰ a Pb²⁺. Analizando la corriente asociada al proceso de oxidación E, figura 2.10 c, cuando $E_{\lambda-} = -0.8$ V, puede observarse el Pico ancho sin agitación. Lo anterior sugiere que la presencia de H₂S en la interfaz reacciona con Pb²⁺ producido en la oxidación de Pb⁰ para formar sulfuro de plomo de acuerdo con la inversa de la ecuación 8. Esta conduce a que el sulfuro inhibe rápidamente el proceso de oxidación E causando un pico ancho. Sin embargo, con la agitación del electrolito, figura 2.11 c, el sulfuro de hidrógeno se incorpora en la masa de la solución y la oxidación de Pb⁰ a Pb²⁺ producen un pico estrecho E descrito por el inverso de la ecuación 9.



2.2.2 PROCESO DE OXIDACION DE LA GALENA

El estudio se realizó mediante el cambio de potenciales anódicos de retorno $E_{\lambda+}$ con el propósito de establecer los límites de la zona de potencial de oxidación de la galena a diferentes estados de oxidación del azufre. estos potenciales $E_{\lambda+}$ variaron entre $0.50 \leq E_{\lambda+} \leq 0.70$ V con incrementos de 0.02 V. El limite catódico $E_{\lambda-}$ se mantuvo constante a -0.65 V, ya que a este potencial no ocurren las reacciones catódicas asociadas con picos C' y D' en

figura 2.9 b. La figura 2.11 (sin agitación) y la figura 2.12 (agitada) muestran algunos voltamogramas obtenidos a diferentes $E_{\lambda+}$.

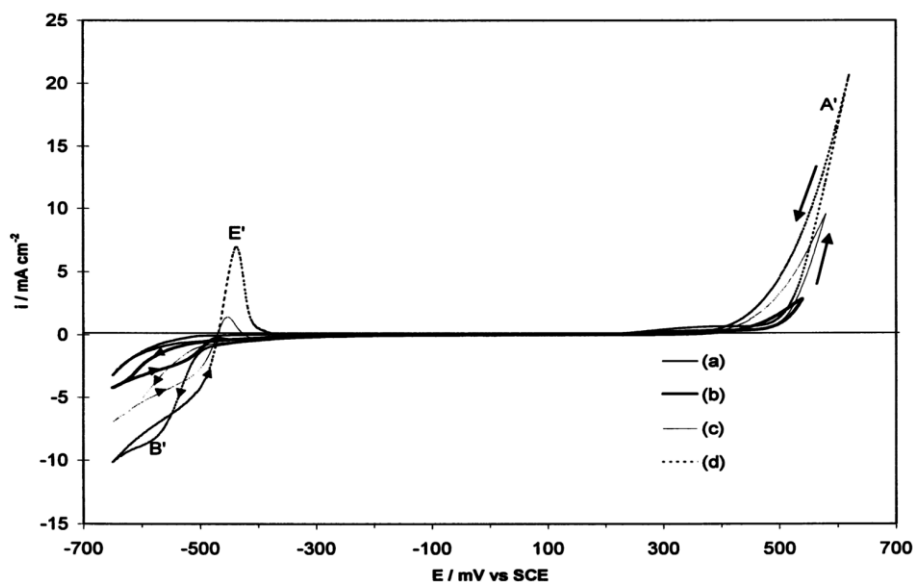


Figura 2.12. Voltametría cíclica de la galena en la solución de perclorato a pH 0 ($= 100 \text{ mV s}^{-1}$). El potencial de retorno negativo colocado a -0.65 V , iniciando en barrido positivo y un potencial de retorno positivo ($E_{\lambda+}$) variado: (b) 0.54 , (c) 0.58 , (d) 0.62 V vs. SCE . Solución no agitada.

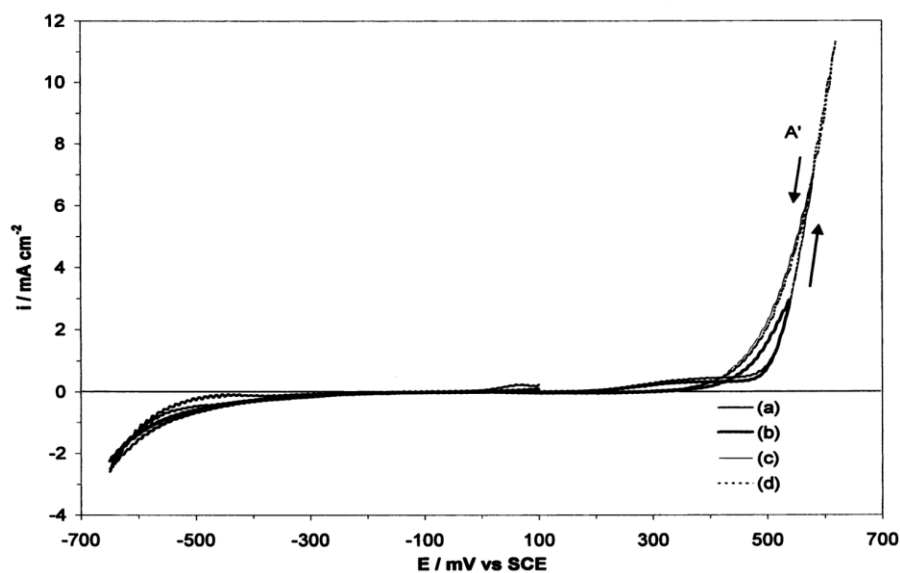


figura 2.13. Voltametría cíclica de la galena en la solución de perclorato a pH 0 ($= 100 \text{ mV s}^{-1}$). El potencial de retorno negativo colocado a -0.65 V , iniciando en barrido positivo y un potencial de retorno positivo ($E_{\lambda+}$) variado: (b) 0.54 , (c) 0.58 , (d) 0.62 V vs. SCE . Solución agitada.

La figura 2.12 b - d presenta tres voltamogramas a $E_{\lambda+}$ de 0,54, 0,58 y 0,62 V. Se compararon con un voltamograma cuyo barrido se inició en dirección negativa desde el potencial de circuito abierto, figura 2.12 a. Las corrientes anódicas asociadas a los procesos en A' crecen en función de $E_{\lambda+}$, lo mismo que las corrientes en B' y E'.

Por otro lado, las corrientes catódicas en B' presentan características de activación; esto significa que la corriente del barrido inverso fue mayor que la del barrido directo. Como $E_{\lambda+}$ creció, el pico B' se vio muy definido y se desplazó en potenciales menos negativos. Adicionalmente, las corrientes asociadas con B' fueron superiores a las obtenidas en el voltamograma iniciado en dirección negativa figura 2.12 a.

En la figura 2.13 b - d, los voltamogramas en tres diferentes $E_{\lambda+}$, mostró que las corrientes asociadas con los procesos A', con agitación, crecieron en función de $E_{\lambda+}$. Estas corrientes fueron más bajas que las obtenidas sin agitación del electrolito y los procesos B' y E' desaparecieron, figura 2.12 b - d.

El análisis anterior puede establecer que las especies reducidos en B', sin agitación del electrolito, figura 2.12 b - d, son aquellas producidas en procesos oxidativos en A'. Además, estas especies reduciendo en B', son solubles y en la interfaz con baja concentración, ya que se eliminaron mediante agitación, figura 2.13 b - d.

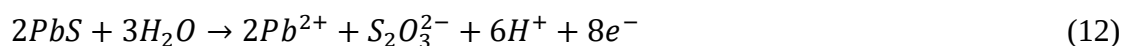
A potenciales bajos, se reportó que la primera etapa de oxidación de la galena se describe de acuerdo a la siguiente ecuación.



La reducción del azufre se puede describir como



A potenciales altos, se reportó una reacción durante la oxidación de la galena en solución de perclorato una formación de tiosulfatos a 0.6 V, dicha reacción que se describe en la ecuación 12.



2.2.3 DISOLUCION DE LA GALENA A POTENCIAL CONSTANTE

Se realizó un estudio de potencial pulsado con el fin de analizar la evolución de la interfaz dependiente del tiempo durante la disolución anódica de galena. Este estudio permite la detección de los procesos de pasivación que pueden presentarse durante la electrodisolución de este mineral concentrado. El estudio cronoamperométrico se realizó dentro de un intervalo de potencial entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V durante 180 segundos.

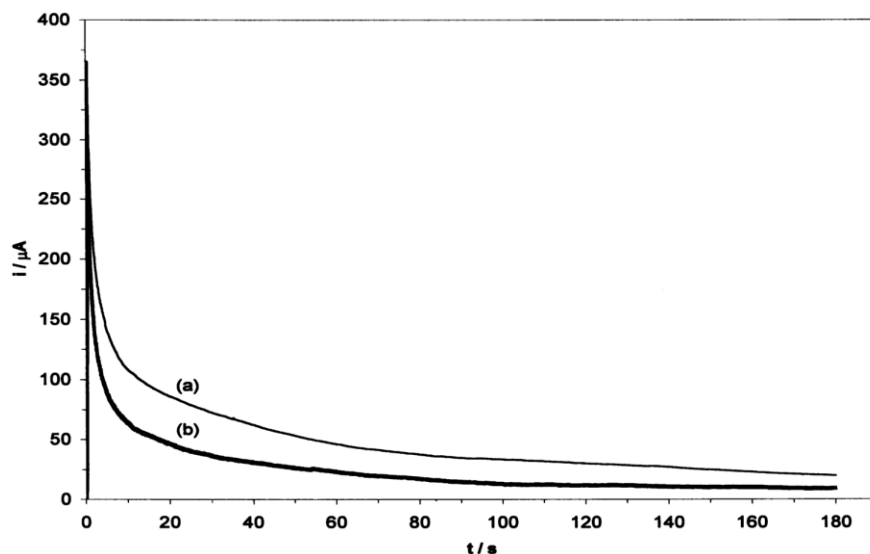


Figura 2.14. Transitorios típico de corriente de la galena en solución de perclorato a pH 0. El potencial fue de 0.58 V vs. SCE: (a) solución no agitada y (b) solución agitada.

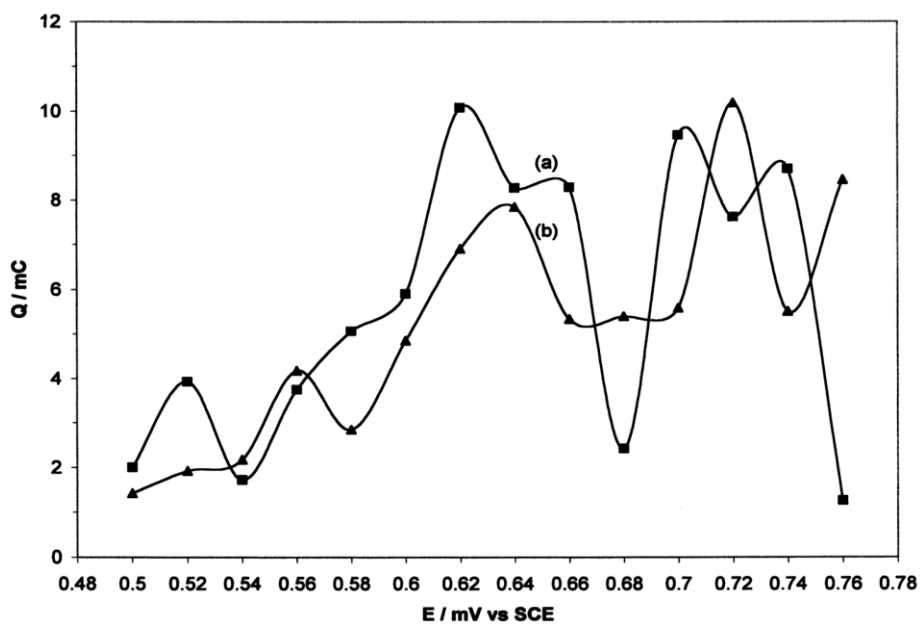


Figura 2.15. Influencia de la carga anódica con el potencial aplicado. La carga se evaluó a partir de las curvas cronoamperométricas (similar a la figura 13) a los 60 s. (a) Solución no agitada y (b) solución agitada.

La figura 2.14 muestra dos curvas con electrolito agitado a y b sin agitar a potencial 0.58 V, se formó el azufre elemental (ecuación 10), durante 180 segundos. Estas curvas de corriente vs. tiempo alcanzan su máximo a tiempos bastante similar al inicio y luego

presentan una característica de desintegración de oxidación de las especies sólidas (PbS) en la interfaz.

La figura 2.15 muestra la carga asociada al proceso de oxidación, Q , como función del potencial aplicado entre $0.50 \leq E \leq 0.76$ V. Se puede ver en las curvas (a)-(b) que la carga anódica entre $0.58 \leq E \leq 0.66$ V es mayor sin agitación del electrolito. Sin embargo, a $E \leq 0.68$ V, la carga Q presenta un comportamiento irregular con y sin agitación del electrolito.

Mediante ese análisis de la figura 2.15 a y b, se observa que a $E \leq 0.60$ V (donde ocurre la reacción 10), la carga anódica Q , es mayor sin agitación del electrolito. Esto sugiere que la presencia de Pb^{2+} en la interfaz hace que el azufre depositado en la superficie de la galena sea más poroso.

M.D. Pritzker [1987] realizó un estudio de la electroquímica de galena en una solución de acetato a pH 4.6 mediante el uso de la voltametría de barrido lineal. El análisis de los voltamogramas para límites anódicos de hasta 845 mV indicaron que S^0 es la especie portadora de azufre generada durante la disolución oxidativa de galena.

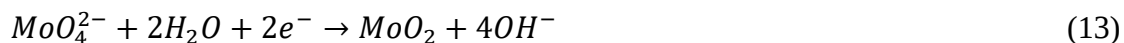
Además, la interpretación de los datos electroquímicos sobre la base de consideraciones termodinámicas indica que la galena interactúa con el electrolito acetato y que también se produce $Pb(CH_3COO)_2$ (acuoso) durante la oxidación anódica. Cuando la dirección de barrido se invirtió en la dirección catódica, los productos de oxidación se eliminan mediante dos reacciones de reducción cuando la solución está inactiva: la recombinación de $Pb(CH_3COO)_2$ y S^0 para formar PbS y la reducción de S^0 a H_2S . En una solución agitada, sólo la segunda reacción es posible. Los experimentos realizados en presencia de acetato de plomo a una concentración de 10^{-3} o 10^{-2} M indican que la presencia de plomo disuelto tiende a inhibir el proceso de disolución. Además, el plomo metálico puede comenzar a depositarse en la superficie de la galena cuando el potencial cae bajo aproximadamente -330 mV vs. SHE. Los datos también concuerdan más estrechamente con la termodinámica cuando $Pb(CH_3COO)_2$ es considerada como la especie acuosa involucrada en la deposición y disolución del plomo metálico.

2.3 LA MOLIBDENITA (MoS_2)

Shixin Wu, et al [2012] ha estudiado electroquímicamente la reducción de nanocapas de molibdenita, su caracterización, sus propiedades y aplicaciones como sensores. La voltametría cíclica en solución acuosa de NaCl reveló un pico de reducción. La MoS_2 muestra una buena conductividad y una velocidad de transferencia de electrones rápida y se puede utilizar para detección de glucosa. Se estimó que ese nuevo material basado en MoS_2 puede tener aplicaciones electroquímicas útiles.

R. M Penner et. Al [2003] estudió por síntesis electroquímica/química un disulfuro de molibdeno policristal ($2H-MoS_2$) y reportó dos etapas para sintetizar por electroquímica/química la nano y microcinta de la molibdenita que tenían misma estructura

cristalina como un grano sólido. En una primera etapa se sintetizó una nanocinta 2H-MoS₂ sobre una superficie de grafito de acuerdo a la reacción:



En una segunda etapa estos nanoalambres de MoO₂ fueron convertidos en 2H-MoS₂ por exposición a H₂S a temperaturas de 800-900 °C de acuerdo a la reacción:



En mismo estudio dice que este mineral es un material semiconductor muy atractivo para las aplicaciones nanociencias, ya que su intervalo de banda es de 1.2 eV indirecto.

La literatura electroquímica de la molibdenita centrada en el estudio de este mineral como fuente de molibdeno es notoriamente escasa.

La literatura que se encuentra está encaminada al uso del mineral en otro tipo de aplicaciones, como la mencionada anteriormente.

METODO EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen de una manera detallada los pasos para llevar a cabo los experimentos.

3.1 PROCEDIMIENTO METODOLÓGICO

Hemos utilizado varios materiales y reactivos para llevar a cabo estos experimentos. Se describe la forma en que se fabrica microelectrodo que permite el contacto eléctrico con las micropartículas de minerales, se sigue con una presentación de la celda electroquímica utilizada para el estudio electroquímico de minerales, se prosigue con una descripción de la forma en que son realizados los experimentos y las técnicas empleadas.

3.1.1 LISTA DE MATERIALES Y REACTIVOS NECESARIOS

Para la fabricación del microelectrodo, hemos necesitado los siguientes materiales, y muestrados en la figura 3.1.

- a) Capilar de borosilicato donde se introduce la microfibras de carbono para que no se dobla al momento de apachurrar la micropartícula.
- b) Sujetador de acrílico para cubrir la parte de soldadura del alambre de cobre y microfibras de carbono.
- c) Estaño para lograr el contacto entre el alambre de cobre y la microfibras de carbono
- d) Cautín para soldar el estaño
- e) Estirador de micropipeta para realizar la punta del electrodo.



Figura 3.1. Lista de materiales necesarios para fabricar el microelectrodo

Para la grabación de videos e imágenes, hemos necesitado los siguientes materiales, mostrados en la figura 3.2.

- a) Microscopio estereoscópico para visualizar las transformaciones de partículas.
- b) Cámara para grabar videos y tomar fotografías.



Figura 3.2. Sistema de adquisición de imágenes y videos

Para las manipulaciones de distancias de trabajo entre partículas y electrodos se utilizó tres micromanipuladores, uno automatico y dos manuales, figura 3.3.



Figura 3.3. Micromanipuladores; (A), controlador automático con teclado para programación; (B), actuador con un servomotor; (C), mando manual

3.1.2 FABRICACION DE MICROELECTRODO

Se utilizó 15 cm de alambre de cobre de 500 μm de diámetro, al que se le une en uno de sus extremos una fibra de carbón de 30 μm de diámetro mediante soldadura con estaño. Después, se introduce la parte de microfibras de carbono dentro de un capilar de borosilicato en vidrio de 1.0 mm de diámetro externo, 0.50 mm de diámetro interno y 10 cm de largo. En la figura 3.4 se presenta los materiales necesarios para fabricar este microelectrodo, y como se realiza la unión del alambre de cobre y la microfibras de carbono que se logró mediante el uso del cautín.



Figura 3.4. Realización de la soldadura microfibras de carbono - alambre de cobre

Con un Estirador de Micropipetas Vertical (Sutter Instrument Co, model P-30), se estira el extremo libre del capilar de borosilicato para lograr una punta como se muestra en la figura 3.5 a, que muestra el proceso de calentamiento del capilar en vidrio para estirar. La figura 3.5 b muestra el capilar estirado, formando dos puntas (1) y (2), dejando la microfibras del lado (2), como lo podemos ver al microscopio en la figura 3.6 a, luego hemos cortado para dejar una pequeña punta de la microfibras de carbón libre que es la posteriormente se utiliza para establecer el contacto eléctrico con las micropartículas de minerales. La conexión entre el alambre de cobre y la microfibras se queda dentro del capilar de acrílico como se muestra en la figura 3.6 b. Así el electrodo es listo para su utilización.



Figura 3.5. Estirador de micropipeta. (A); proceso de estiramiento de la punta, el capilar sostenido por sujetadores (1) y calentando por un filamento de platino (2), la temperatura controlada por controladores (3). (B); capilar cortado en dos puntas separadas (1) y (2). La punta (2) se contiene en su interior la microfibras de carbón (3).

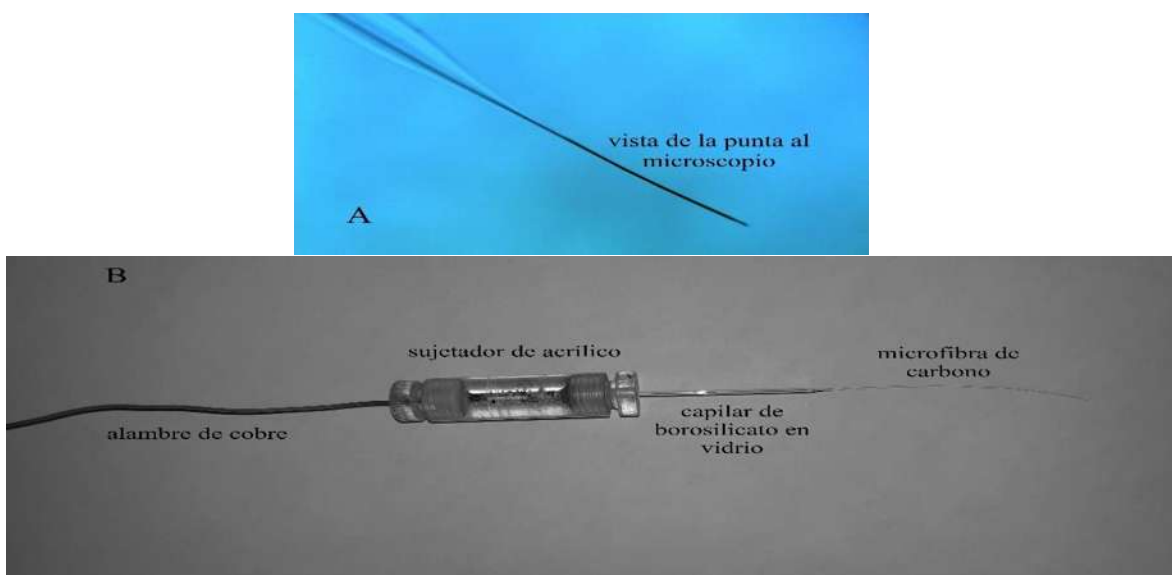


Figura 3.6. Vista microscópica de la punta de la microfibras (A) y vista del microelectrodo (B)

3.1.2 ARREGLO ELECTROQUIMICO

Para realizar los experimentos se utilizó una celda electroquímica de un arreglo convencional de tres electrodos como lo muestra esquemáticamente la figura 3.7 a, y vista real en 3.7 b. El electrodo de trabajo utilizado es una micropartícula mineral en contacto con la microfibras de carbono que a su vez está conectada al potenciostato. El contraelectrodo es un alambre de platino a 99.99 % de pureza y el electrodo de referencia es un electrodo común de Calomel Saturado Estándar dentro de un capilar de Lugi (SCE, Accumet # 13-620-52). El capilar de Lugi se llena con una solución de KCl saturada.

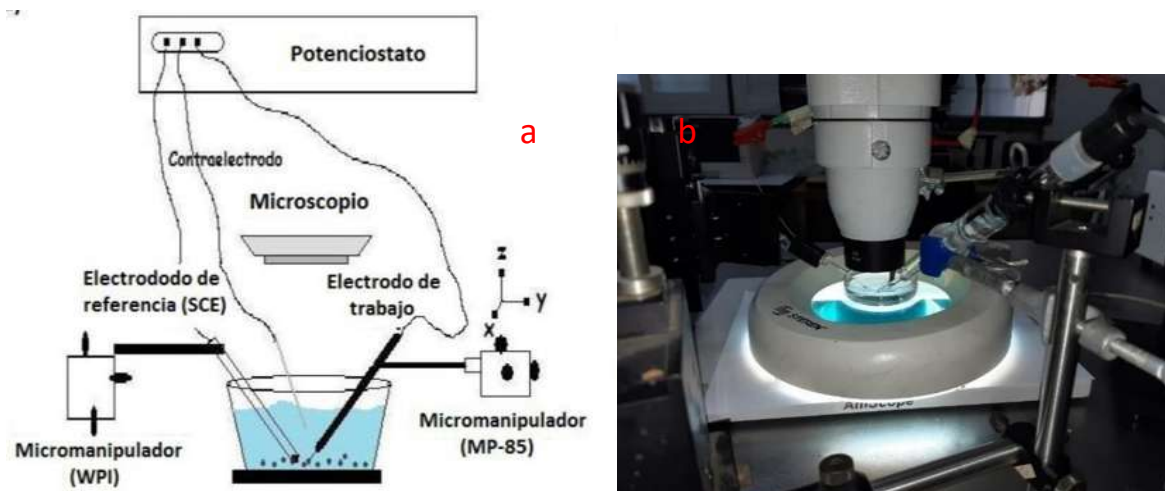


Figura 3.7. Celda electroquímica diagrama esquemática (A) y vista real (B)

Se usó un potenciostato VersaSTAT4 (Princeton Applied Research) como fuente de voltaje. Este tiene una resolución de corriente de 10^{-15} A, puede aplicar una corriente máxima de 2.0 A, proporciona diferentes potenciales eléctricos automáticamente controlados por el software VersaStudio para el estudio de interfaces sólido-líquido. Con este software se puede aplicar distintas técnicas de Voltametría, Amperometría, técnicas para el estudio de Corrosión y técnicas de Impedancia Electroquímica. Los experimentos realizados en esta tesis sólo se aplicaron dos técnicas electroquímicas:

1. Potencial estático que consiste en aplicar una diferencia de potencial constante en la interface electrodo/electrolito (no cambia con el tiempo) y se obtiene como información una gráfica de corriente eléctrica versus tiempo.
2. Voltametría cíclica que consiste en aplicar a la interface mineral/solución un ciclo de barrido de potencial positivo-negativo.

Por medio de una serie de cables, se conectaron los tres electrodos al potenciostato. El electrodo de referencia siempre está al mismo potencial, independientemente de las reacciones químicas bajo estudio y el potencial que aplique el potenciostato al electrodo de trabajo. Esto se debe a la composición química misma de los electrodos de referencia, que generalmente están hechos de un alambre metálico en contacto con una sal soluble sólida cristalizada en equilibrio con una solución saturada de la sal en cuestión. Por ejemplo, el electrodo de Ag/AgCl está hecho de un alambre de plata en equilibrio con cristales de AgCl sólidos y una solución saturada de KCl.

Con el microscopio estereoscópico de 10 a 230X (AmScope), se observan cambios visibles en la muestra, por medio de su cámara de 3 Megapíxel y su software, se graban videos y se obtienen fotografías de los experimentos.

Con un micromanipulador (World Precision Instruments) 3D de alta resolución, se coloca el electrodo de trabajo a la distancia de 200 a 300 μm del electrodo de referencia sostenido también por un micromanipulador manual. Para la adquisición de datos se utilizó los softwares necesarios; versa Studio (para el potenciostato), Scope (para la camara).

3.1.3 *PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL*

La secuencia de pasos realizados para obtener información del comportamiento químico de estos minerales es la siguiente:

1. Estudio de la estabilidad química del agua;

Se preparó una solución acuosa con agua destilada a distintos pH, controlado con ácido sulfúrico a temperatura ambiente, reproduciendo la curva por la técnica de voltametría cíclica simple a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , usando electrodo de microfibras de carbón como electrodo de trabajo para esta prueba, el electrodo de Calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y el alambre de platino como contraelectrodo. Se determinó los potenciales en cuales el agua reacciona, el potencial al cual se produce hidrogeno (- 300 mV) y oxígeno (1.32 V), con fin de saber en qué rango de potencial se va estudiar el mineral. Este paso es de importancia fundamental para asegurarse que los electrodos están funcionando correctamente.

2. Obtención de las micropartículas;

En un mortero de ágata se trituro cada mineral a ser estudiado. La calcopirita era de mina de Oaxaca, la galena y la molibdenita eran de mina de chihuahua, utilizando tamices de diferentes tamaños superpuestos para alcanzar un tamaño de partículas entre 20 a 150 μm .

3. Colocacion de partículas en la celda electroquímica;

Debido a que el agua repele a los minerales sulfurosos, las micropartículas fueron introducidas en la solución con la ayuda de una pipeta de Pasteur, otra forma era de colocar

primero las partículas en el recipiente y luego llenarlo con la solución, conectar los tres electrodos, todo bajo el microscopio para observar las manipulaciones y transformaciones de partículas.

4. Manipulación de micropartículas;

Por medio del micromanipulador electrónico de alta resolución se sujetó el microelectrodo conectado al potencióstato para presionar la punta de la microfibra de carbón con la partícula del mineral, para lograr así el contacto eléctrico. Con dos micromanipuladores manuales se colocaron los electrodos de referencia y contraelectrodo a distancias de 200 μm .

5. Adquisición de videos e imágenes;

Se enfocó la micropartícula con el microscopio y se inició una grabación de videomicroscopía con la cámara para grabar los cambios físicos posibles en color y las formas que sufren las partículas en tiempo real mientras ocurren las reacciones.

6. Técnicas electroquímicas aplicadas

Se aplicó la técnica de voltametría cíclica para estudiar si las partículas sufren algunas reacciones o transformaciones químicas y luego relacionar cada pico a la reacción que le corresponde. Esta técnica consiste en aplicar a la interface una diferencia de potencial que varía linealmente con el tiempo, primero se determina el potencial de circuito abierto y a partir de él se incrementa el potencial a una velocidad determinada, típicamente de 10 a 50 mVs^{-1} , hasta que se alcanza un potencial máximo determinado. A partir de este punto el potencial decrece a la misma velocidad hasta alcanzar un potencial mínimo (menor al potencial de circuito abierto). Por último, se regresa al potencial de circuito abierto del que se partió inicialmente. Esto para ver si la superficie del mineral cambia en la solución antes de aplicarle el potencial, el barrido se hizo en zona positiva con fin de determinar la zona transpasiva del mineral.

Se aplicó la técnica del potencial estático a diferentes valores de potencial para ver qué potencial disuelve bien la partícula dentro de los límites de estabilidad química del agua. Se obtiene una gráfica de corriente eléctrica versus tiempo, de la que podemos obtener la cantidad de carga eléctrica en Coulomb que se libera conforme la partícula se está disolviendo en función del tiempo, basándose en la Ley de Faraday de la electroquímica. Podemos saber la cantidad de moles (o masa) que se disuelve como función del tiempo.

Lo que pasa al aplicar estas técnicas es que, la diferencia de potencial aplicada en la interface entre el electrolito y la partícula del mineral forma un campo eléctrico en la interface del orden de 10^9Vm^{-1} , que es muy fuerte, para inducir una transferencia de carga que puede ser electrones y/o iones a través de la interface y desintegrar la materia en sus átomos constituyentes. De esa forma el mineral se disuelve totalmente o parcialmente o se transforma en otro mineral.

7. Técnica de caracterización

Se aplicaron dos técnicas de caracterización con la finalidad de comprobar si las muestras de los minerales que se adquirieron, efectivamente corresponden a la fase mineral deseada: Difracción de Rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La técnica de difracción (XRD) es una técnica utilizada para identificar la estructura cristalina de sólidos, incluyendo constante de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación en cristales, orientación preferencial en policristales, defectos, etc. La longitud de onda típica: 0.7 - 2 Å, Onda incide en una muestra y es difractada por las fases cristalinas en la muestra de acuerdo con la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin\theta$$

dónde d es el espacio entre los planos atómicos de la fase cristalina y λ es la longitud de onda del rayo-X. La intensidad es medida en función del ángulo 2θ y de la orientación de la muestra.

La técnica de microscopía electrónico de barrido (MEB o SEM en inglés) se utiliza para analizar muestras. Sus características son:

Una resolución de pocos nanómetros, puede operar con magnificaciones desde 10 a 1.000.000 de veces. Produce información con respecto a la topografía y composición química. Utiliza fuente de electrones, con un spot size de ~ 5 nm, con energía de pocas centenas de eV hasta 30 keV.

Tiene como tipos de fuente de electrones filamento de tungsteno. Los electrones penetran en la superficie de la muestra e interactúan con la muestra, que resulta en la emisión de electrones y fotones de la muestra y la imagen de SEM es producida por la colección de los electrones secundarios emitidos. El haz de electrones forma una línea que barre la muestra con alta velocidad, con diámetro de 5-10 nm (cañón termoiónico) o 0,5-2 nm (emisión de campo).

Las imágenes pueden ser tomadas en diferentes modos: Electrones secundarios, electrones retrodispersados (backscattering) y mapeamiento de elementos por rayos-X.

Electrones retrodispersados: producidos cuando el electrón incidente interactúa con el núcleo de un átomo de la muestra y es entonces retrodispersado.

La producción de electrones retrodispersados varía directamente con el número atómico de la muestra. Los elementos de mayor número atómico aparecen más brillantes que los elementos de menor número atómico, permitiendo así diferenciar partes de la muestra con diferentes números atómicos promedios.

Electrones secundarios: Producidos cuando un electrón incidente tiene energía suficiente para arrancar un electrón de las capas internas del átomo de la muestra y un electrón de una capa superior decae emitiendo un electrón secundario. Un mismo electrón incidente puede producir varios electrones secundarios. La producción de los electrones secundarios

está relacionada con la topografía de la muestra debido su baja energía, 5 eV, siendo que solamente los electrones secundarios próximos a la superficie (< 10 nm) pueden salir de la muestra y ser colectados.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en los experimentos, acompañados de una explicación detallada. Primero se presenta la repuesta de la estabilidad química del agua, ya que el comportamiento del mineral se estudia en un rango de potencial dentro del cual no debe reaccionar el agua. En segundo lugar, se presenta la respuesta electroquímica de los minerales estudiados en esta tesis. De todos minerales estudiados solo la calcopirita presenta un cambio físico morfológica visible, inducidas por la diferencia de potencial interfacial, que se debe a la formación de azufre elemental

4.1 ESTABILIDAD ELECTROQUIMICA DEL AGUA

Los experimentos comenzaron por reproducir la curva de la estabilidad química del agua, con el objetivo de determinar el rango de los potenciales en los cuales el hidrogeno y oxigeno gaseosos se producen cuando se aplica el potencial a los electrodos. Para lograr este objetivo se realizó una voltametría cíclica sobre el microelectrodo fabricado con la microfibra de carbono. El potencial de barrido se recorrió a una velocidad de 5 mVs^{-1} en el intervalo de -1.0 a 2.0 V iniciando al potencial de circuito abierto en dirección positiva y terminando al potencial negativo, en una solución controlada con un ácido sulfúrico a pH 1.

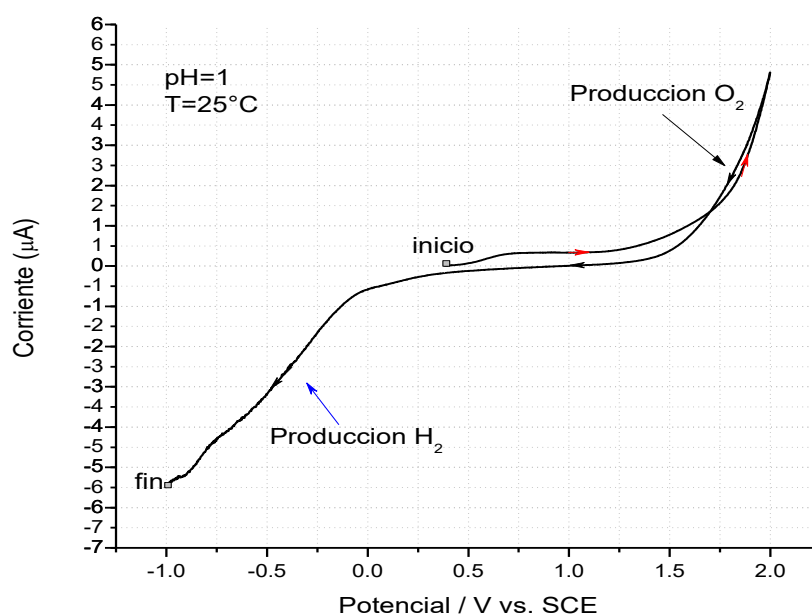


Figura 4.1. Voltametría cíclica del agua sobre electrodo de microfibra de carbono en ácido sulfúrico a pH 1

Esta curva de la figura 23 se obtuvo a condición de presión y temperatura ambiente, en una solución de agua desionizada controlada con ácido sulfúrico a pH 1. El barrido empezó a 0 V vs OC (open circuit), ($V_{ocp} = 490$ mV) a una velocidad de 5 mVs^{-1} .

Se presentó dos picos muy pronunciados, uno en positivo y otro en negativo. El primer pico empezó a aparecer a 1.32 V y corresponde a la oxidación del agua, se produce oxígeno gaseoso según la estequiometría dada por la siguiente reacción:



Cuando se invirtió el potencial, un segundo pico nace a los valores de -300 mV, indicando la reducción del agua, se produce hidrógeno gaseoso según la estequiometría dada por:



El hidrógeno y oxígeno gaseosos que se forman se condensan en pequeñas burbujas. En este trabajo de investigación los minerales se lixivian en medio acuoso por la electroquímica, estos límites de estabilidad del agua establecen la región del potencial en dónde se debe estudiar los minerales para que no reaccione el agua.

4.2 LA CALCOPIRITA

Antes de empezar el estudio electroquímico de este mineral, se hizo una serie de análisis para comprobar que si es la mera calcopirita.

4.2.1 ANALISIS DE LA CALCOPIRITA POR DIFRACCION DE RAYOS-X Y MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

Este análisis se hizo con objetivo de ver qué impurezas trae el mineral (tabla 1), ya que la fuente geológica tiene un gran impacto en su disolución. Por esta razón todos no responden igual.

Tabla 1: Elemento compuesto de la calcopirita de origen de mina de Oaxaca

Elemento	series	[wt.%]	[norm. wt.%]	[norm. at.%]	Error in %
Sulfuro	K-series	22.5133	28.2599635	42.53545	0.81957
Hierro	K-series	23.51369	29.5157093	25.50807	0.717744
Zinc	K-series	4.221649	5.29925235	3.911357	0.183081
Cobre	K-series	29.41636	36.9250748	28.04512	0.96467
	Sum:	79.66499	100	100	

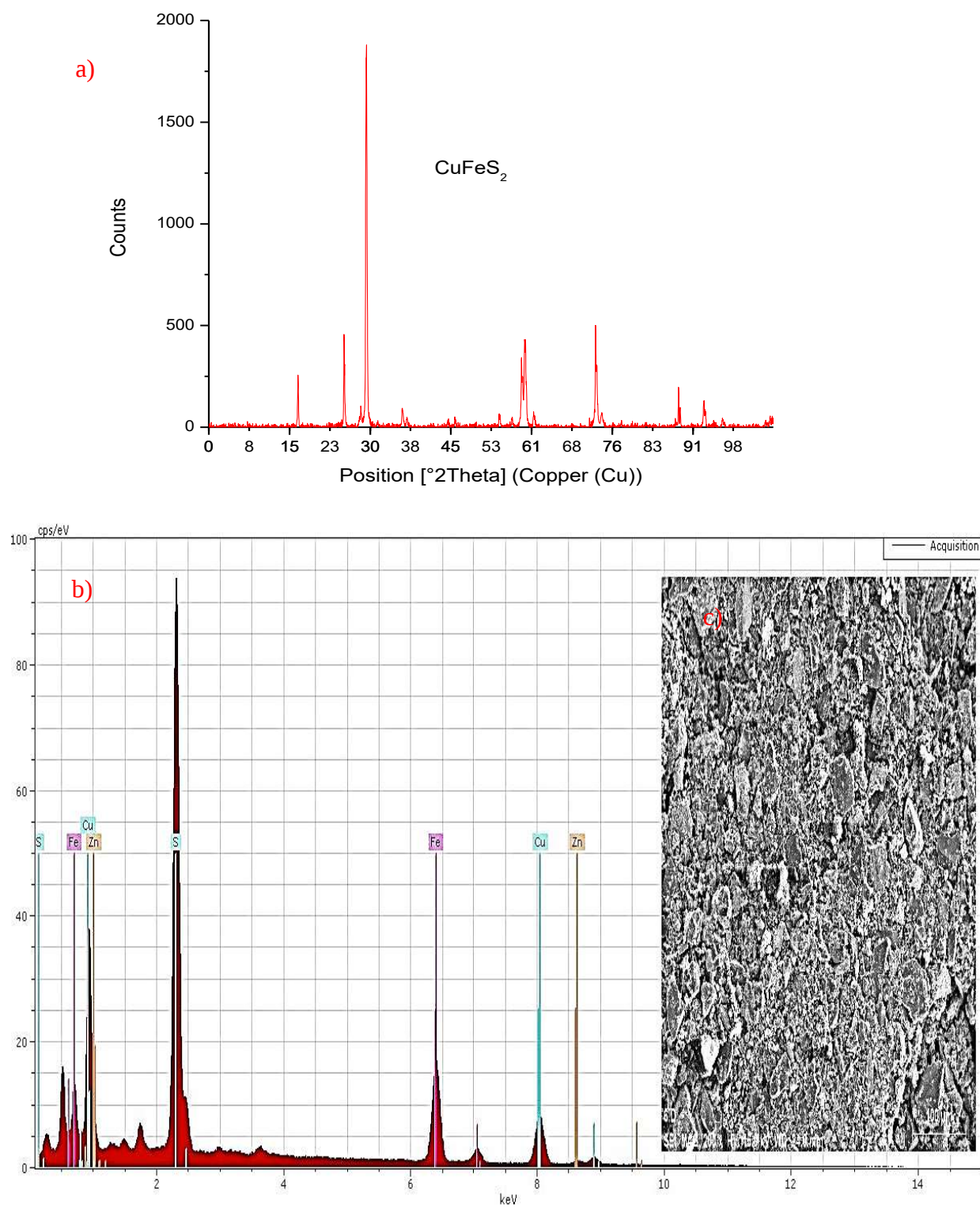


Figura 4.2. a) Difracción de Rayos-X, b) SEM de la calcopirita, c) foto de la muestra a una magnificación de 200X

En esta figura 4.2, la primera gráfica a) muestra los picos de difracción por Rayos-X de la calcopirita donde la fase principal es el cobre que difracta casi al ángulo 2 theta de 29.5; el ángulo de recorrido fue de 10 a 80 grados. La segunda grafica b) fue obtenida por análisis química puntual con un microscopio electrónico de barrido, donde se detectó todos los elementos contenidos en este mineral, donde el cobre está en una gran cantidad seguido del azufre que constituye un elemento principal que no permite la disolución total de las partículas.

4.2.2 VOLTAMETRIA CICLICA DE LA CALCOPIRITA

Para determinar el comportamiento químico de la Calcopirita se realizó primero una voltametría cíclica, la cual establece los valores de potencial a los cuales la partícula reacciona.

Los resultados muestran una zona activa entre el potencial de circuito abierto (451 mV) y los 510 mV, que obedece la ley de Tafel. Es seguida por una zona de pasiva entre los 510 mV y 800 mV. En este límite máximo se observa el inicio de la zona transpasiva, cuya reactividad química es hasta 6 órdenes de magnitud mayor que la zona activa hasta que se produce la evolución de oxígeno si el potencial sigue aumentando.

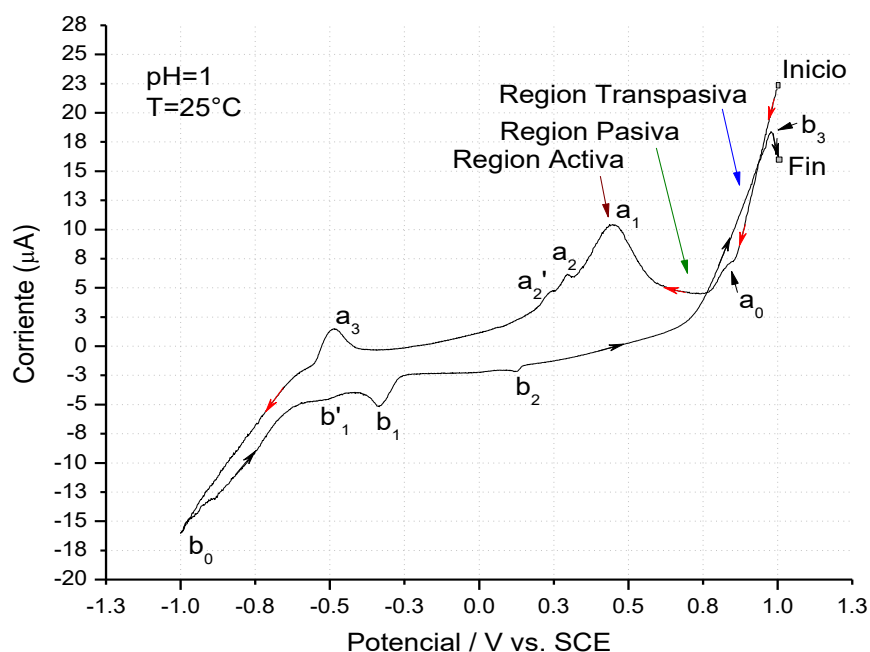
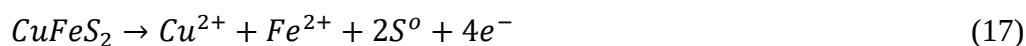


Figura 4.3. Voltametría cíclica de la calcopirita en solución acuosa a pH 1, velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹

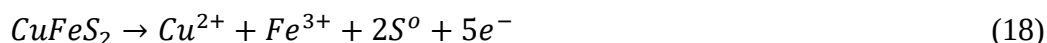
La figura 4.3 muestra la voltametría cíclica de la calcopirita recorrida en un rango de potencial desde -1.0 V a 1.0 V. En este experimento, el barrido se inició a 1 V vs. la referencia con un potencial decreciendo a una velocidad de 50 mVs⁻¹. Los picos anódicos se observaron a 800 mV (pico a₀), a 430 mV (pico a₁), a 280 mV (pico a₂) y a -500 mV (pico a₃). Cuando se invirtió el barrido con un potencial creciendo, los picos catódicos aparecieron a -1 V (pico b₀), a -320 mV (pico b₁), a 140 mV (pico b₂) y a 1V (pico b₃).

Todos estos picos se relacionan con una reacción química que le sucede a la partícula durante el tiempo que se le aplica un potencial.

Los dos picos extremos b₀ y b₃ corresponden respectivamente a la producción de hidrogeno y oxigeno gaseosos. La disolución inicial de la calcopirita se atribuye a la reacción química dada por:



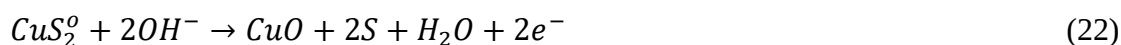
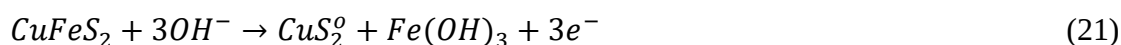
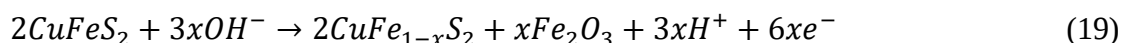
Para el ion ferroso y para ion férrico la estequiometría:



El pico b₂ se relaciona a la reducción de la calcopirita CuFeS₂ en CuS₂. El pico a₂ presenta misma característica reportada en la oxidación de la calcocita. De hecho, se observa que el pico a₂ se relaciona con el pico b₂. Por lo tanto, el pico a₂ se relaciona a la oxidación del producto del pico catódico b₂.

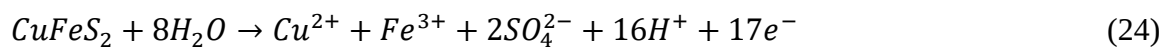
Comparando con lo que se ha reportado, los picos a₂' y b₁' corresponden a las reacciones a la superficie del electrodo. Y el pico b₁ corresponde a la transformación de la calcopirita en bornita Cu₅FeS₄.

Esta grafica muestra diferentes fases de oxidación de la calcopirita. D.J. Vaughan et. Al. [1997] propuso la secuencia de reacciones de oxidación como:



A potencial arriba de el de descanso se forma la monocapa del Fe₂O₃ / Fe(OH)₃, dejando sin oxidar Cu y S en la estructura original de la calcopirita como una fase metaestable de la estequiometría de CuS₂. Estas fases juntos forman la pasivación en la figura 4.3.

Si el potencial sigue aumentando arriba de 1.04V, A.Ghahremaninezhad et. Al. [2012] propone esta reacción:



4.2.3 REPUESTA ELECTROQUÍMICA DE LA CALCOPIRITA

En esta subsección, se presenta la repuesta electroquímica de la calcopirita cuando se le aplica el potencial estático a distintos pH de 0.5 hasta 12.

A pH 0.5

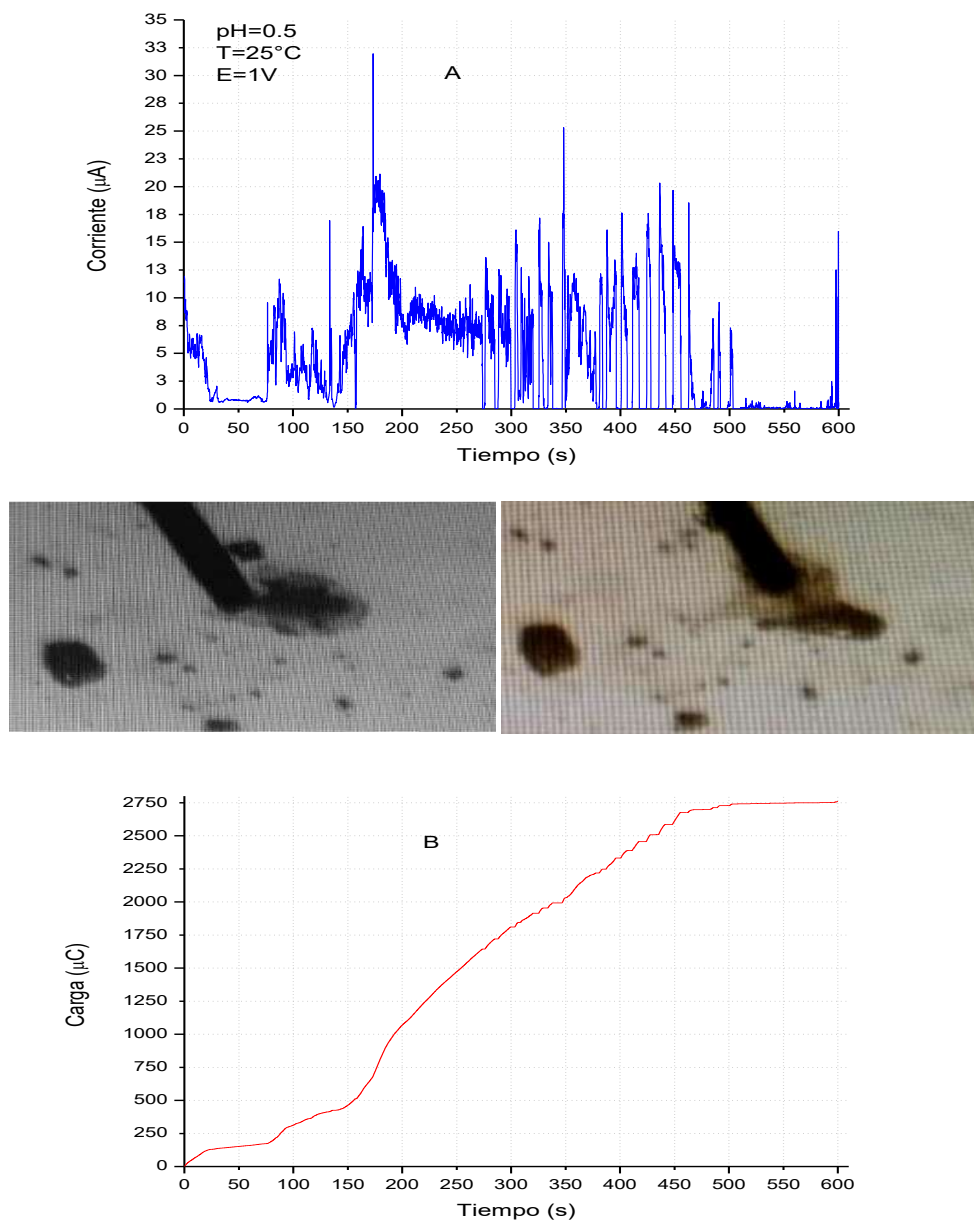


Figura 4.4. Disolución de la Calcopirita a pH 0.5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imagen de cambio físico durante aplicación del potencial.

El mineral se disuelve, en sus alrededores se forma el azufre plástico amorfo como se ve en imágenes de la figura 4.4 durante la disolución. La carga máxima disuelta es de 2.8 mC, grafica b, la corriente inicial es de 11.647 μA , grafica A, decreciendo conforme aumenta el tiempo hasta llegar a 600 s. Los decaimientos de la corriente involucran la disolución física de la partícula. Las variaciones que aparezcan desde el tiempo 71 s hasta 600 s se relacionan a la pérdida momentánea del contacto eléctrico del microelectrodo con la partícula. El contacto se reestablece utilizando el micromanipulador de alta resolución.

A pH 1

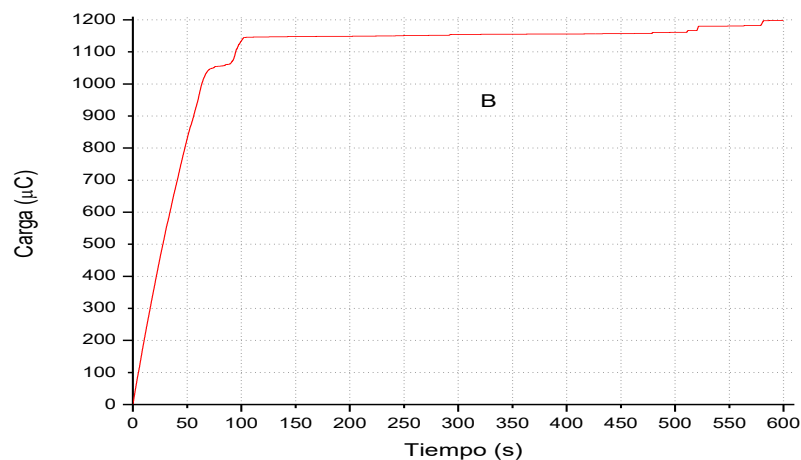
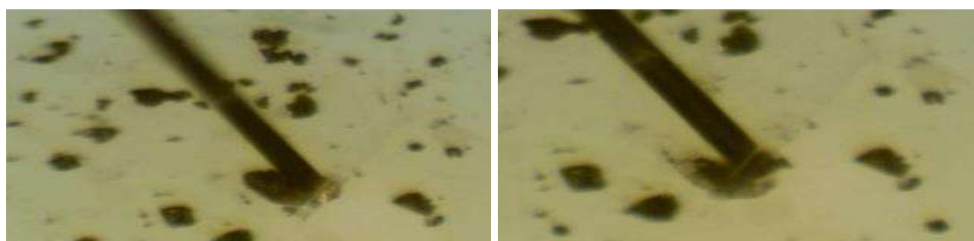
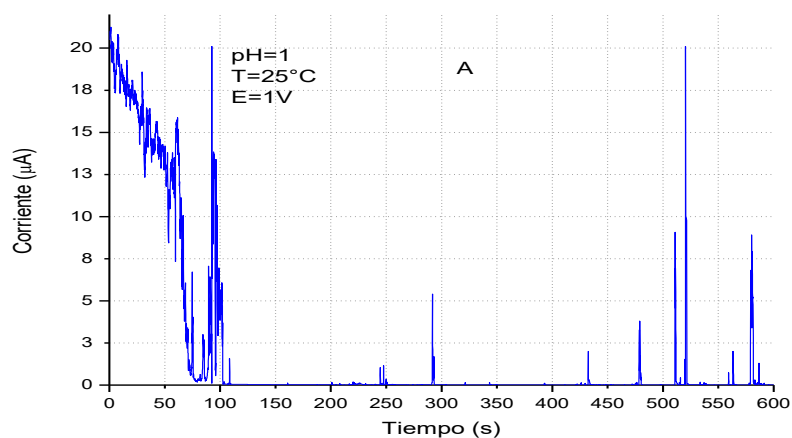


Figura 4.5. Disolución de la Calcopirita a pH 1; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

El mineral se disuelve a pH 1 como le muestra la figura 4.5 en imágenes de antes (izquierda) y después (derecha) de aplicarle el potencial a la partícula, se forma el azufre en los bordes de la partícula, creciendo con el tiempo hasta que no permite el contacto eléctrico del electrodo con el mineral. Este azufre se presenta como una bolsa (amorfo), dejando la porción del mineral no disuelta adentro. Inició con un pico de corriente de $2.537 \mu\text{A}$, gráfica A, variando según que el mineral se está disolviendo. La carga máxima disuelta es de 2 mC como se muestra en la gráfica b, a 383 segundos el mineral fue disuelto parcialmente y la corriente total es de $21.2 \mu\text{A}$.

A pH 1.5

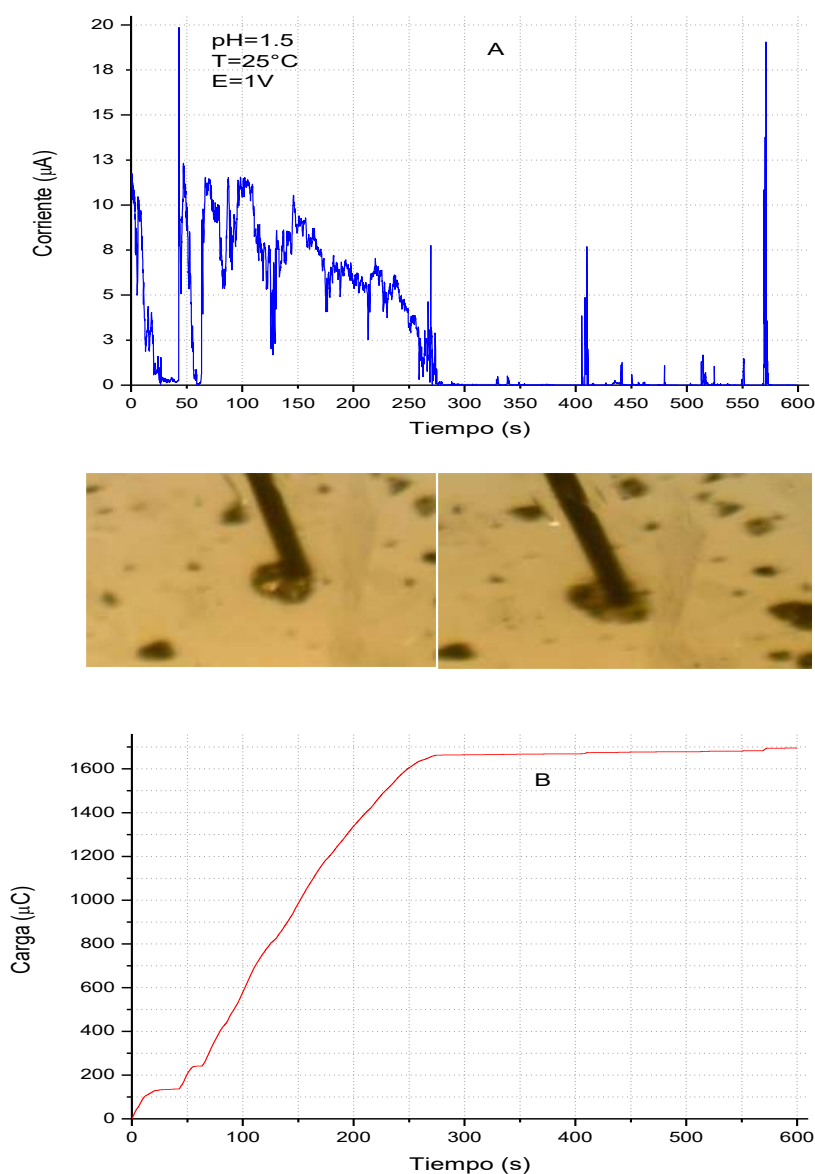


Figura 4.6. Disolución de la Calcopirita a pH 1.5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

El mineral se disuelve casi completo, desde los 266 s como lo muestra imágenes la figura 4.6. Se disolvió la partícula, formándose el azufre que se quedó casi solo sin recubrir una gran porción del mineral. La disolución empezó con una corriente de $11.111 \mu\text{A}$ en la gráfica A, y la carga máxima fue de 1.6 mC . El contacto eléctrico se va perdiendo con la formación del azufre que no permite el contacto eléctrico entre el mineral y la fibra de carbono. Al tiempo 38.7 s se reestableció el contacto eléctrico e involucra un pico más grande de $19.864 \mu\text{A}$.

A pH 2

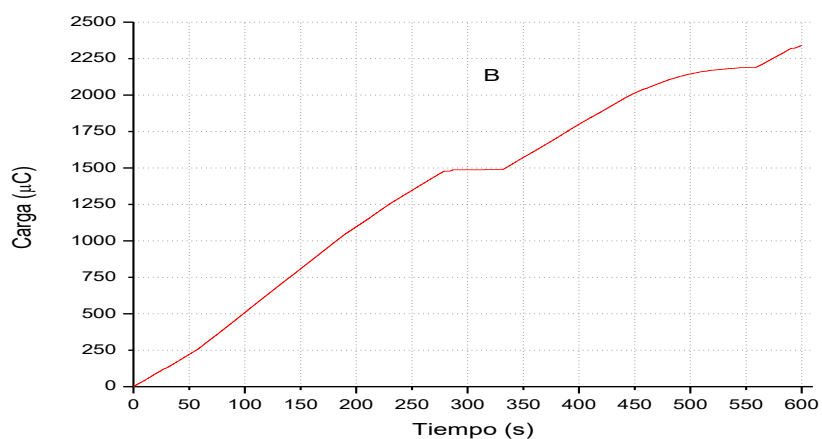
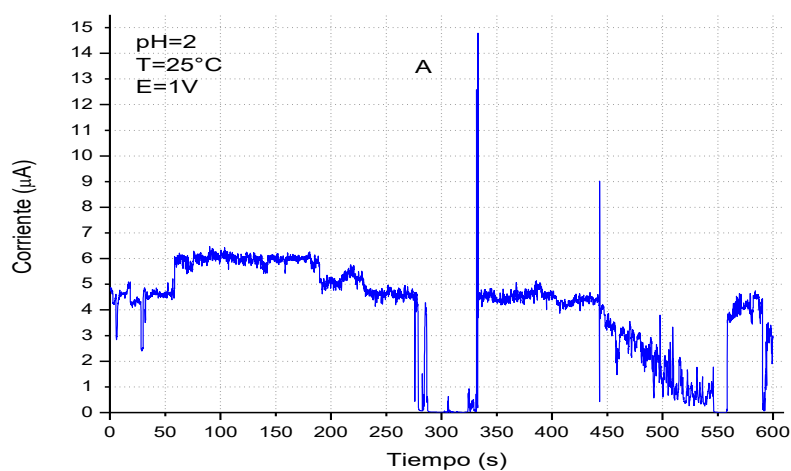


Figura 4.7. Disolución de la Calcopirita a pH 2; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

A pH 2 la partícula se disolvió también como se observa en las imágenes de la figura 4.7, no se pudo observar el azufre plástico, ya que la partícula se oscureció. Eso resulta que el azufre se está cambiando de morfología cuando aumenta pH. Se obtuvo una carga máxima disuelta de 2.4 mC como lo ilustra la gráfica b. La disolución inició con una corriente de 4.807 μA y cayó hasta 190 nA al tiempo 275 segundos. Esto ocurrió cuando se perdió el contacto eléctrico entre el electrodo y la partícula que se está disolviendo. Cuando se presionó más la fibra de carbono sobre la partícula al tiempo 333 s, un pico más grande del orden de 14 μA apareció, y así hasta que transcurrieron los 600 segundos del experimento.

A pH 3

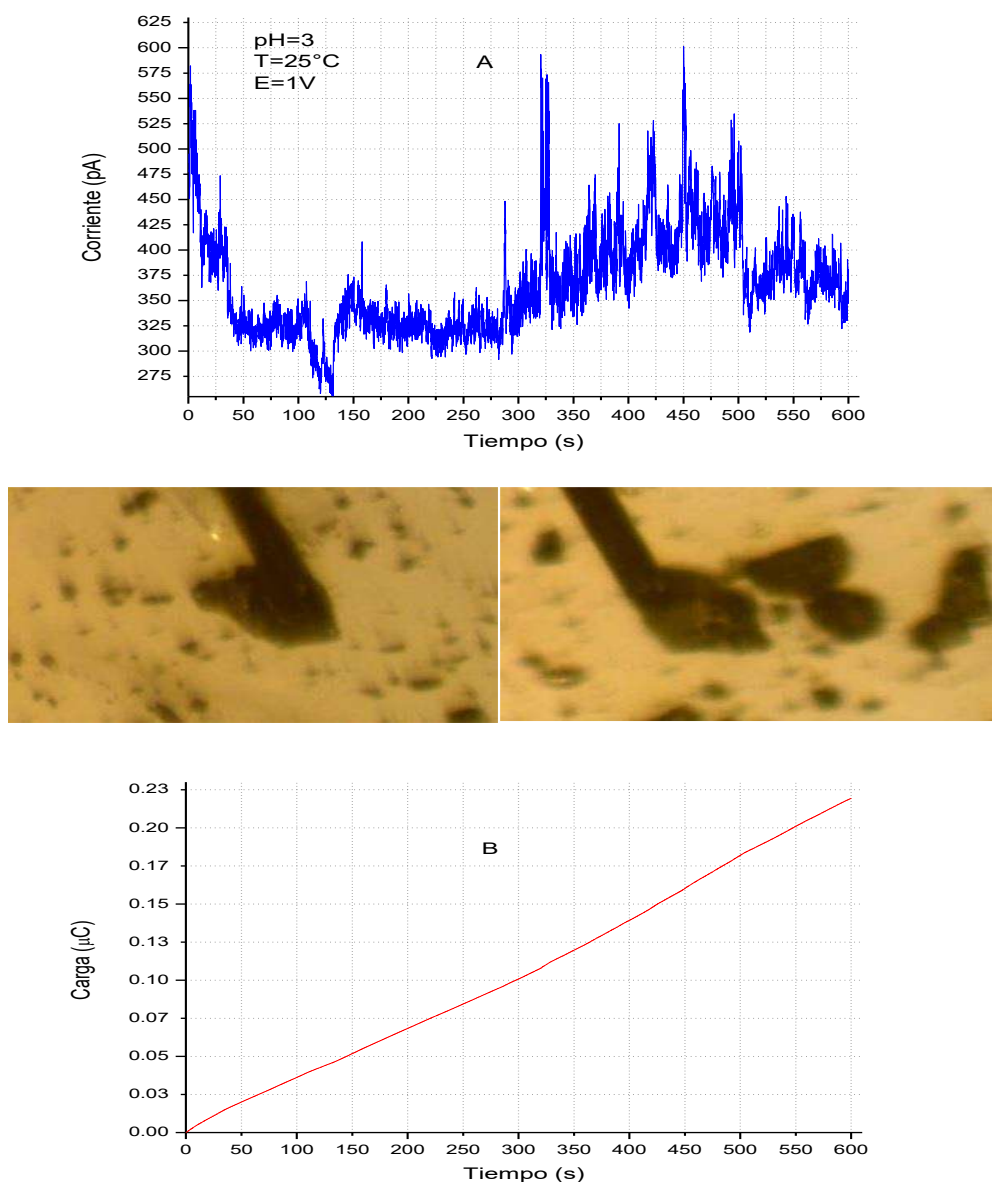


Figura 4.8. Disolución de la Calcopirita a pH 3; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

A pH3 el mineral no se disolvió como se observa en las imágenes de la figura 4.8. Cuando observamos la gráfica A, la corriente es muy pequeña del orden de pico y la carga máxima disuelta es del orden de nano, o 260 nC. Con estos valores tan pequeñas se demuestra que a pH 3 el mineral no se disuelve. Analizaremos y explicaremos este fenómeno con más detalle en la sección de discusión de los resultados.

A pH 4

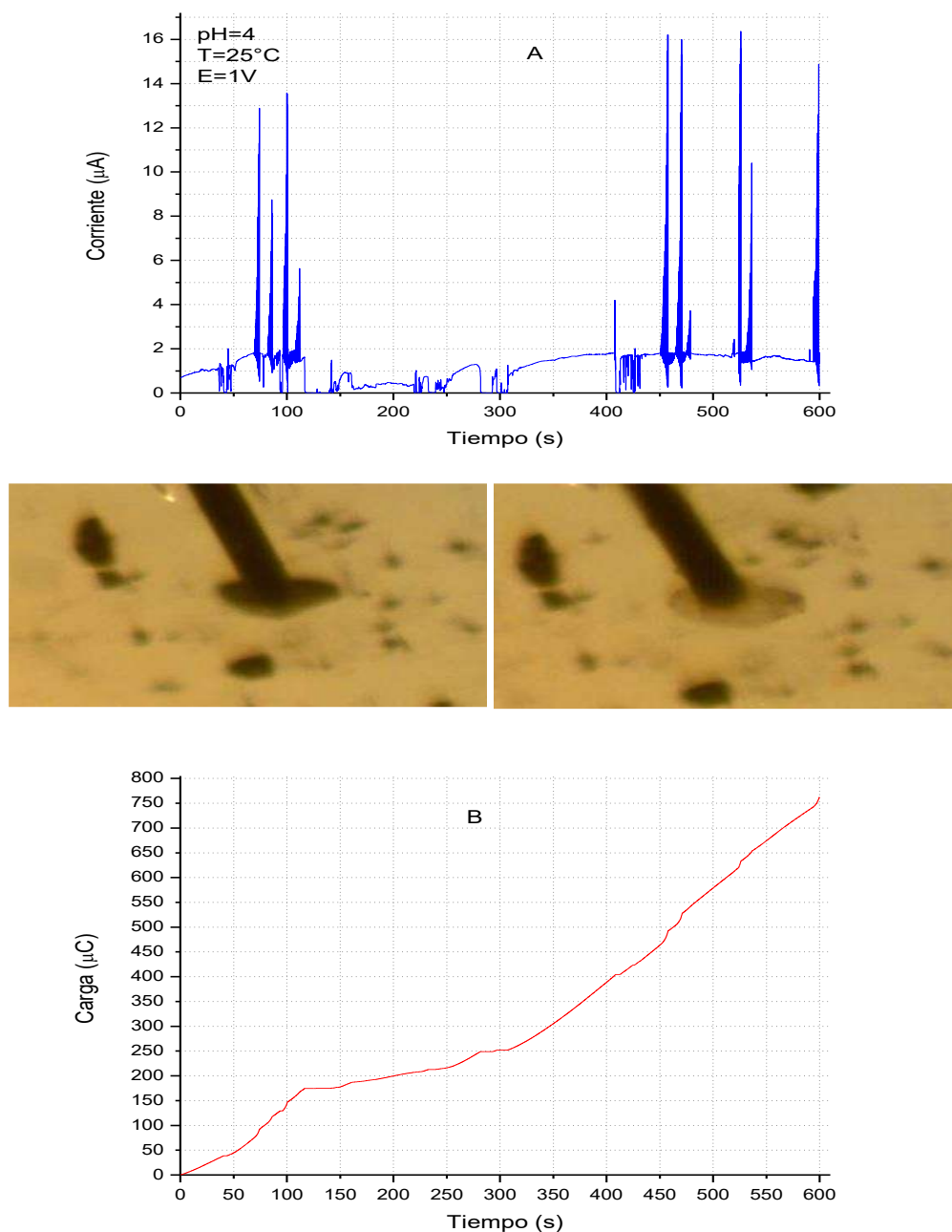


Figura 4.9. Disolución de la Calcopirita a pH 4; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

La partícula se disolvió considerablemente y se formó un azufre cristalino como se puede observar en las imágenes de la figura 4.9 respectivamente antes y después de aplicar el potencial. Este azufre es diferente al que se formó a pH bajo. A pH bajo el azufre es polimérico, deformable y gelatinosa a partir de este pH el azufre que se forma es quebradizo, con la simple. Pero, a pH 4 este azufre es sólido y no permite al microelectrodo perforarle hasta que se rompió la punta cuando se intentó presionarlo más. La corriente al inicio fue de 674.507 nA como lo podemos observar en la gráfica a, y la carga de 800 μC como se observa en gráfica b.

A pH 5

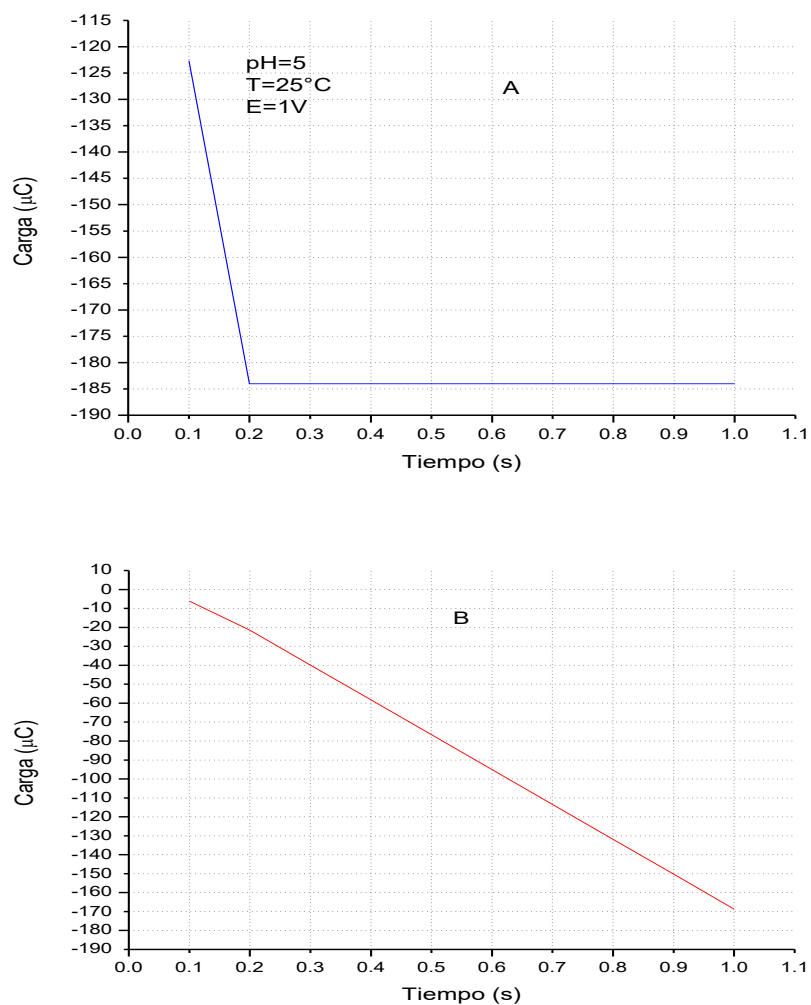


Figura 4.10. Calcopirita a pH 5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t .

A este pH se observa consistentemente un comportamiento atípico, no se pudo aplicar el potencial debido a que el potenciostato no detecta ningún salto de electrones e indica una

sobrecarga (overload) desde el inicio del experimento. Esto sucede al potenciostato cuando se intenta aplicar un potencial a un material no conductor. Es posible que a este pH se forme en un tiempo no mayor a un segundo, alguna partícula aislante. Como se observa en la figura 4.10, las gráficas a y b tienen valores negativos.

A pH 6

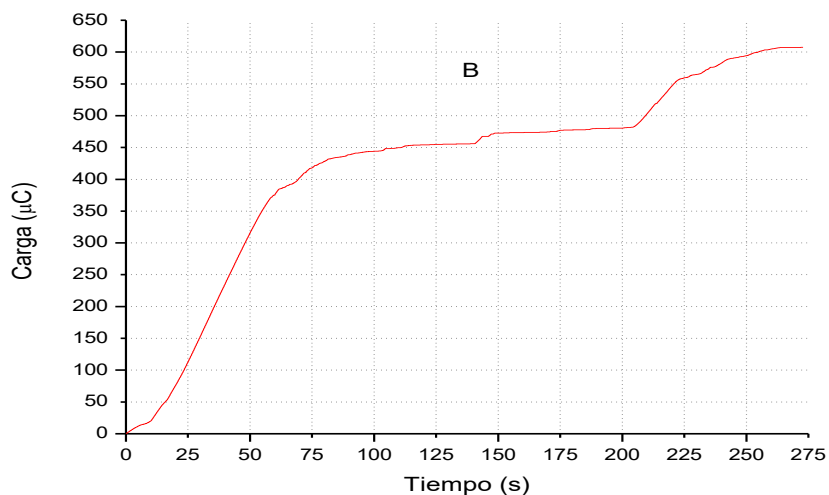
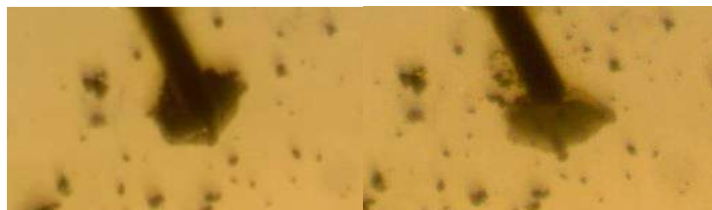
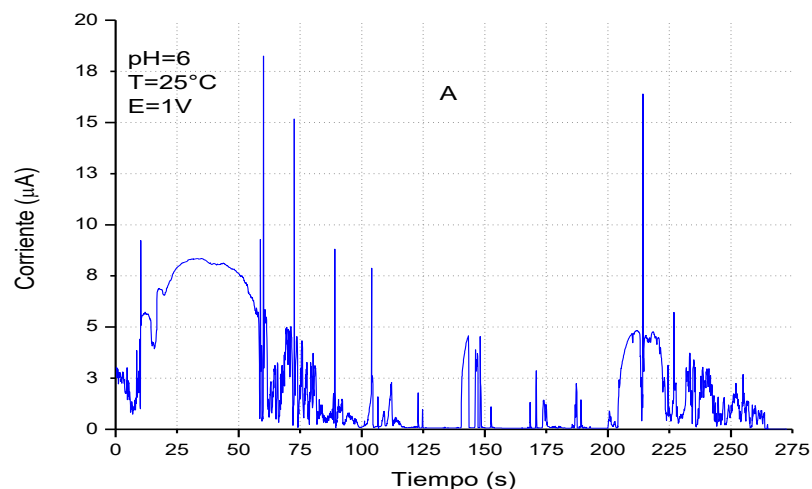


Figura 4.11. Disolución de la Calcopirita a pH 6; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

El mineral empieza a disolverse como lo vemos la figura 4.11, gráfica a, con una corriente inicial de $2.953 \mu\text{A}$ hasta a que nos indicó una sobrecarga (overload) al tiempo 272 segundos. Eso significa que el potenciostato no detecta la corriente que se genera cuando hay transferencia de electrones durante la disolución de la partícula. Según las características del azufre que se está formando, podemos decir que no es conductor. En la sección de discusión de resultado se exponen estas características del azufre. Sin embargo, en imágenes se ve que el mineral presenta algunos cambios, y la carga total que se disolvió es de $600 \mu\text{C}$ en la gráfica b.

A pH 7

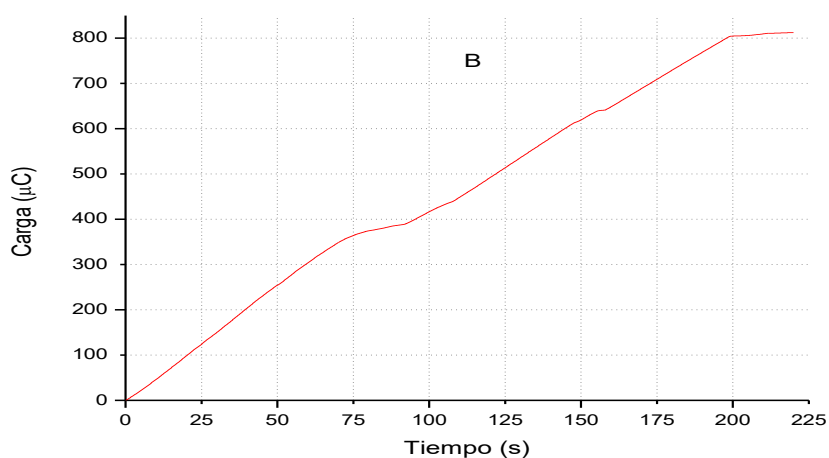
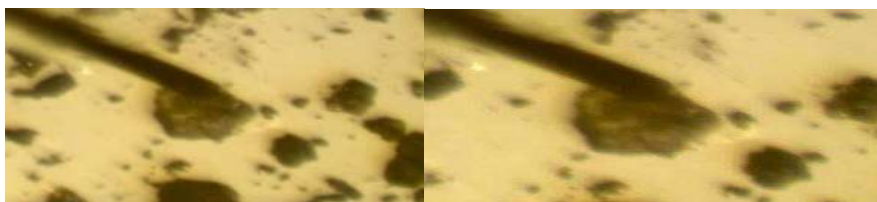
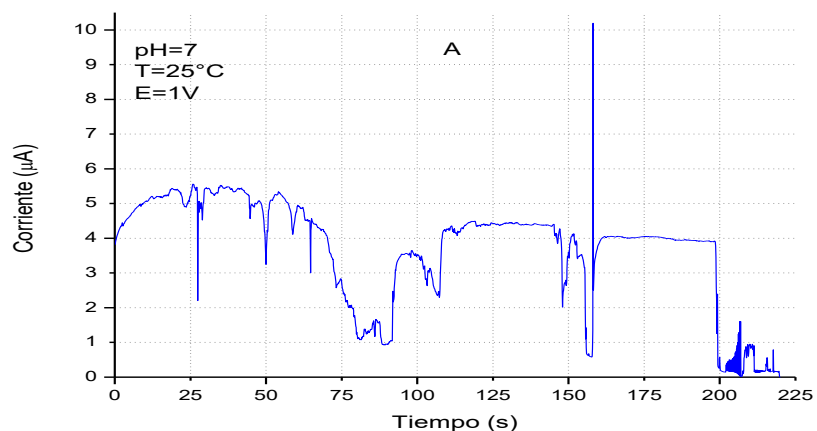


Figura 4.12. Disolución de la Calcopirita a pH 7; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

A este pH el mineral se disuelve, la corriente inicia a $3.811 \mu\text{A}$ como se muestra en la figura 4.12, grafica A, el experimento no se pudo seguir por causa de sobrecarga al tiempo 218.5 segundos. La carga máxima disuelta de $800 \mu\text{C}$ como lo indica en la gráfica B, y No se observó ningún cambio físico de la partícula.

A pH 8

No se pudo aplicar el potencial a la partícula por el mensaje de sobre carga que nos indicó el aparato. Después de varios intentos, no se obtuvo ninguna reacción de la partícula.

A pH 9

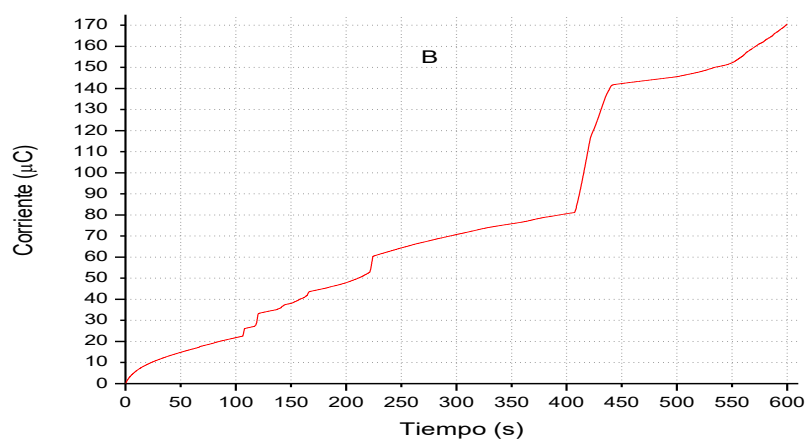
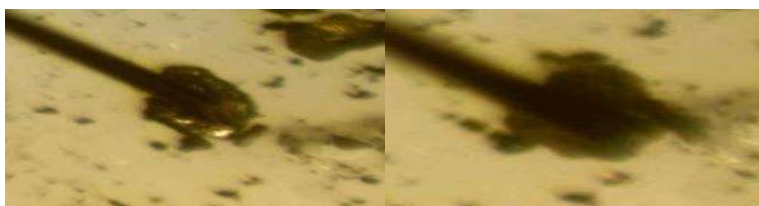
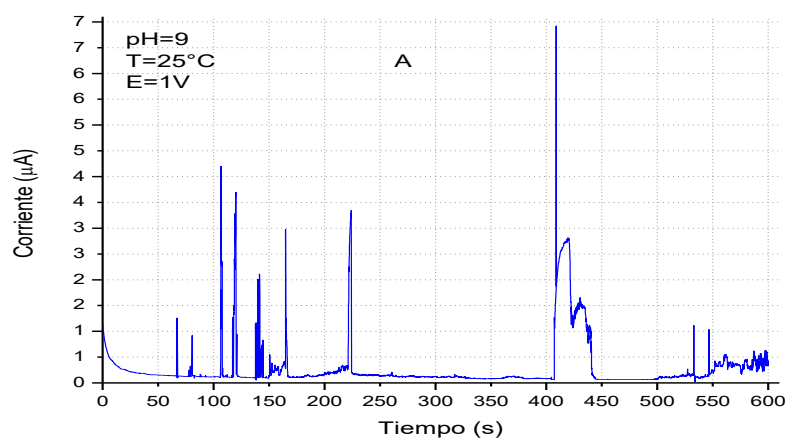


Figura 4.13. Disolución de la Calcopirita a pH 9; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

A pH 9 el mineral vuelve a disolverse, como se muestra en la figura 4.13, grafica A, la corriente inicia a 1.13 μA con una carga máxima de 170 μC en la gráfica B. Se observó también un cambio físico de la partícula como se ve en las imágenes. Las variaciones con picos de gran corriente que se observan en la gráfica A son debido a la manipulación del electrodo cuando se disuelve la partícula, hay tendencia a perderse el contacto eléctrico.

A pH 10

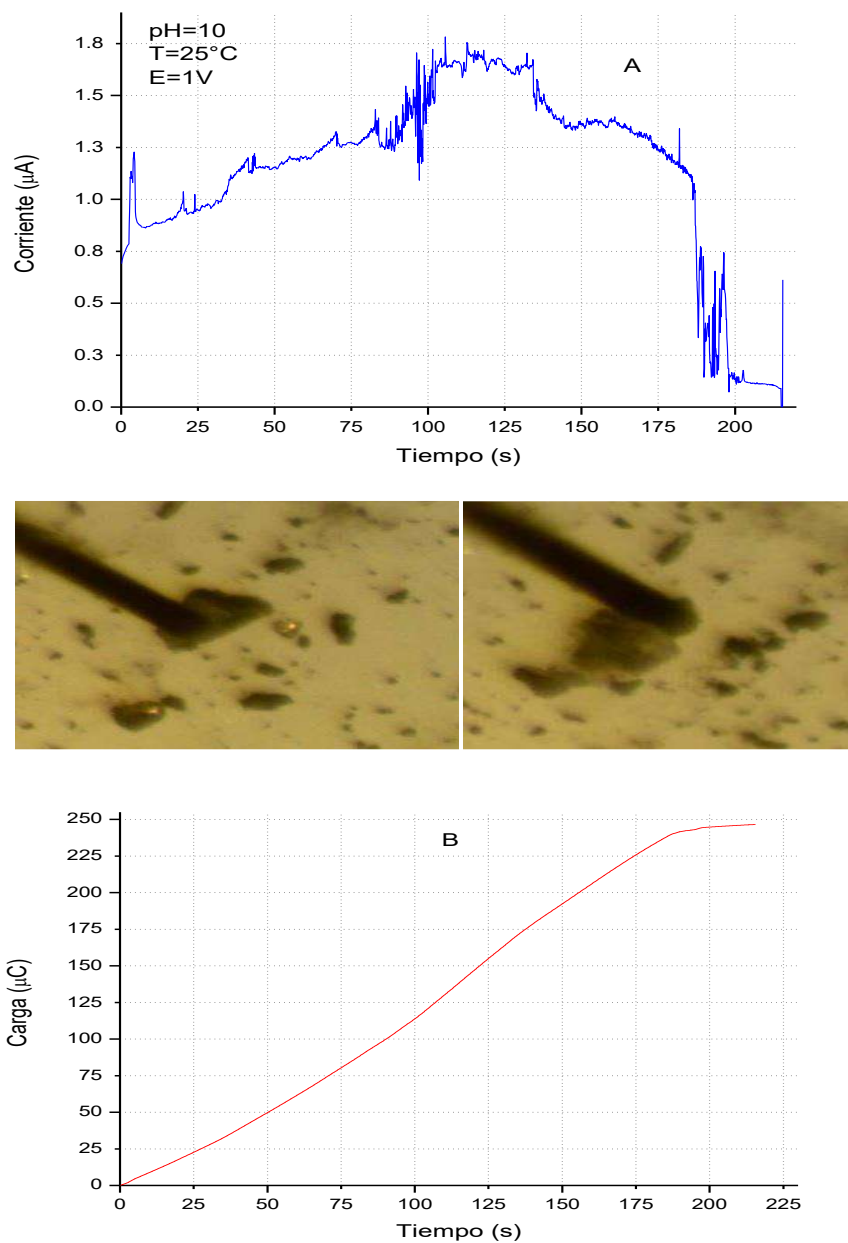


Figura 4.14. Disolución de la Calcopirita a pH 10; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

A pH 10 el mineral se disuelve, pero muy lentamente como se muestra en las imágenes de la figura 4.14, se ve un cambio de la partícula antes y después de aplicarle el potencial. Esto confirma la disolución del mineral. La corriente inicial es de 690.334 nA como se ve en gráfica A y la carga máxima disuelta es de 240 μC como se ve en gráfica B. Al tiempo 215 s, no se pudo seguir aplicando el potencial por el overload que detecta el equipo.

A pH 11

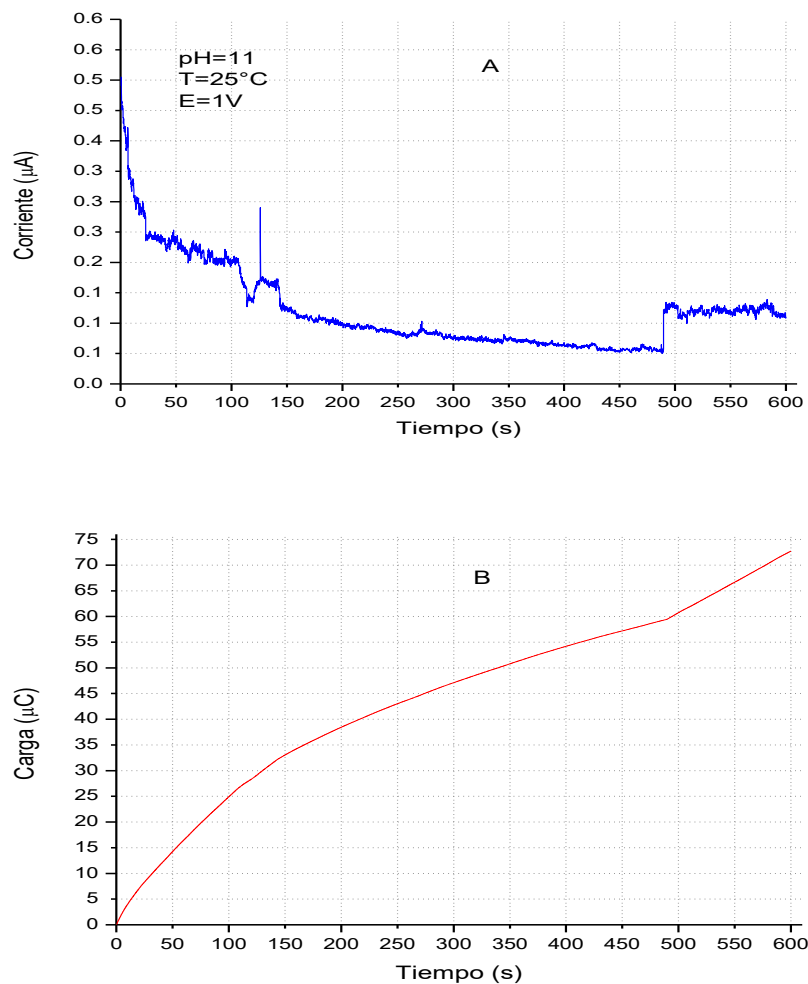


Figura 4.15. Disolución de la Calcopirita a pH 11; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A este pH, la figura 4.15 muestra que hay poca disolución de la partícula, la gráfica B muestra la carga máxima disuelta de 72 μC . Debido a que la corriente es muy pequeña, iniciando a 505.697 nA en la gráfica A, anda disminuyendo hasta que se perdió el contacto eléctrico a 486 segundos, después de apachurrar más la punta del microelectrodo sobre la partícula, se reestableció el contacto eléctrico y solo una pequeña disolución fue observada.

A pH 12

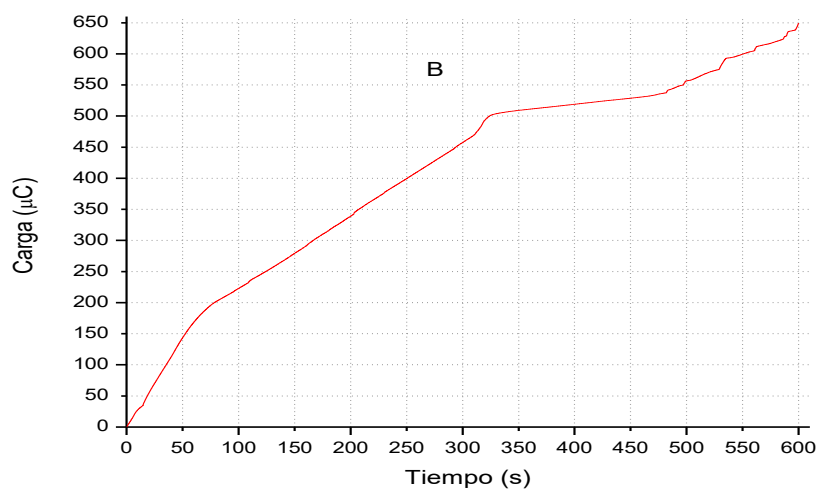
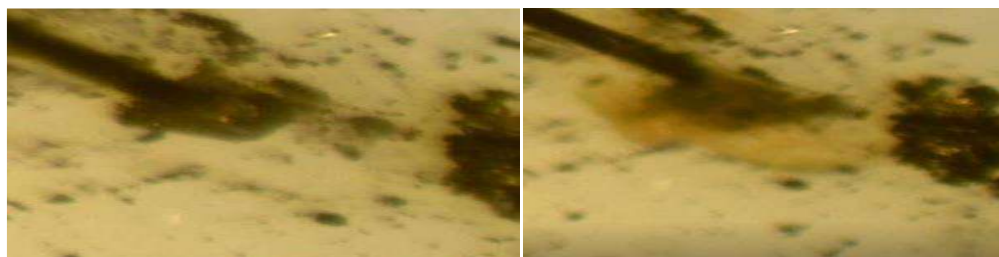
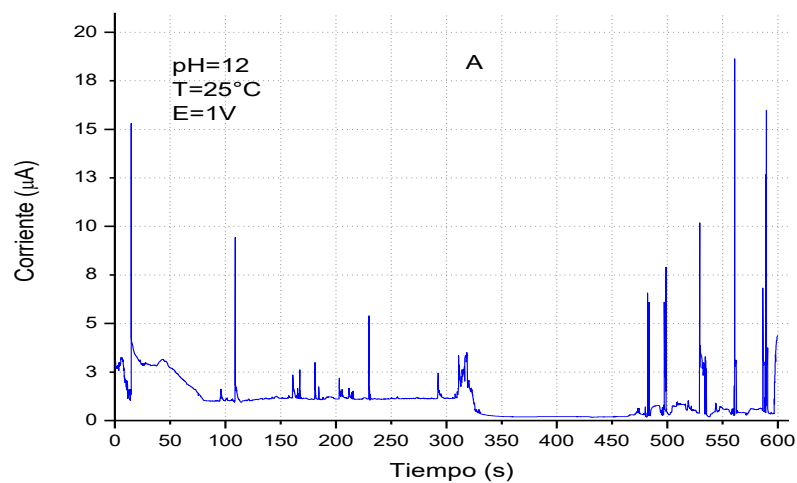


Figura 4.16. Disolución de la Calcopirita a pH 12; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t ; imágenes de cambio físico antes y después de aplicarle el potencial.

El mineral se disuelve a pH 12, con la corriente inicial de 2.273 μA como le muestra la figura 4.16, gráfica A. La partícula empieza a cambiar de color en sus alrededores como

se ve en las imágenes, la carga máxima disuelta es de 650 μC como indicada en la gráfica B. Las fluctuaciones en la corriente son relacionadas con la micromanipulación, intentando mantener el contacto de la partícula con la punta del microelectrodo.

4.3 LA GALENA

Se hizo un estudio de Rayos X sobre la muestra comercial de galena para confirmar la naturaleza del mineral.

4.3.1 ANALISIS DE LA GALENA POR DIFRACCION DE RAYOS-X Y MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO

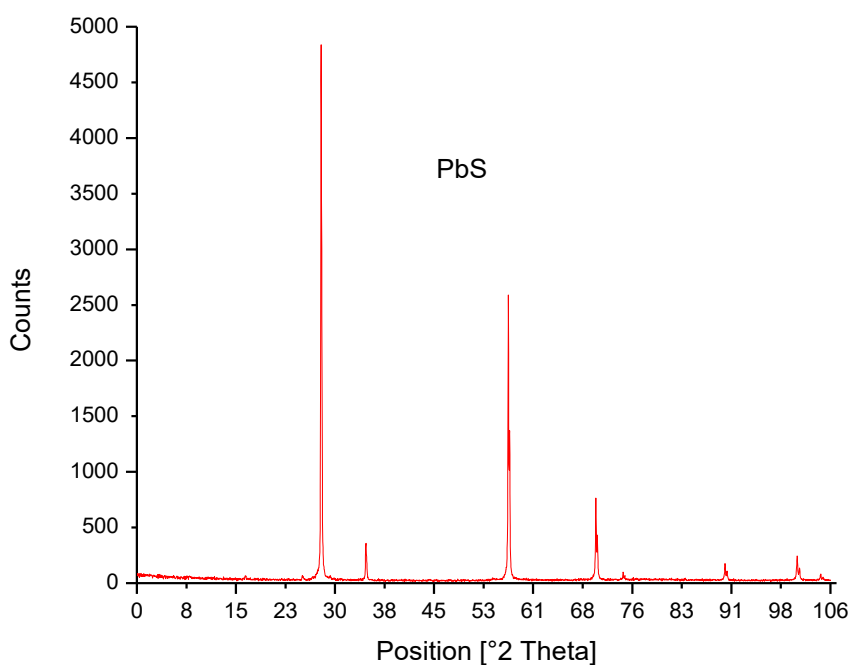


Figura 4.17. Difractograma rayos-X de la galena

En esta figura 4.17, se muestra los picos de difracción por Rayos-X de la galena donde la fase principal es el plomo que difracta casi al ángulo $28.7^\circ 2\theta$; el ángulo de barrido fue de 10 a 80 grados.

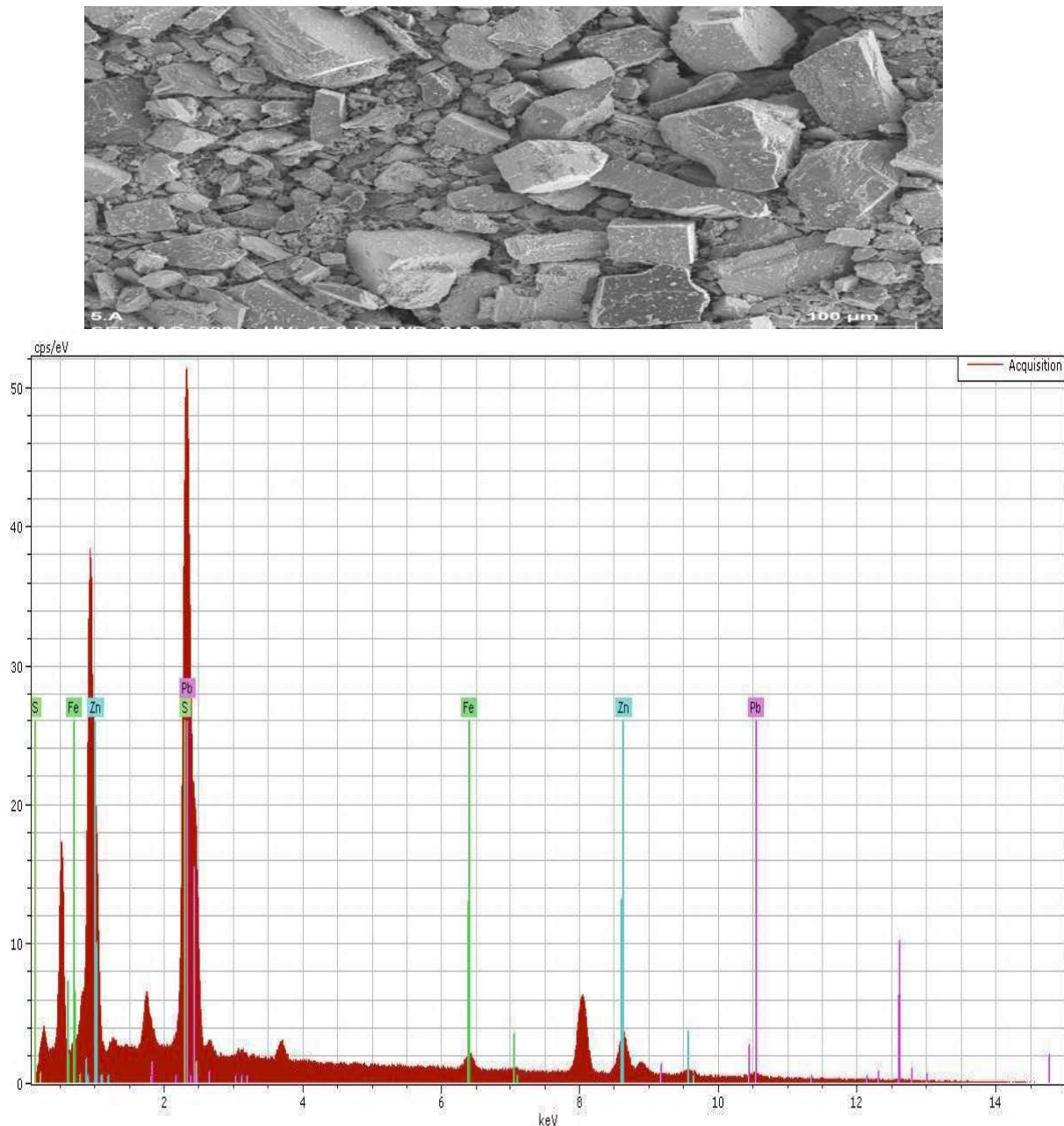


Figura 4.18. Análisis de la galena por microscopio Electrónico de barrido

La figura 4.18 muestra los picos obtenidos por análisis química puntual por medio de un microscopio electrónico de barrido, donde se detectó todos los elementos contenidos en este mineral. El plomo está en gran cantidad, seguido del plomo y azufre. Se detectó también el hierro en menor cantidad. Arriba de esta grafica se muestra la imagen de la muestra de galena a una magnificación de 200X.

4.3.2 VOLTAMETRIA CICLICA DE LA GALENA

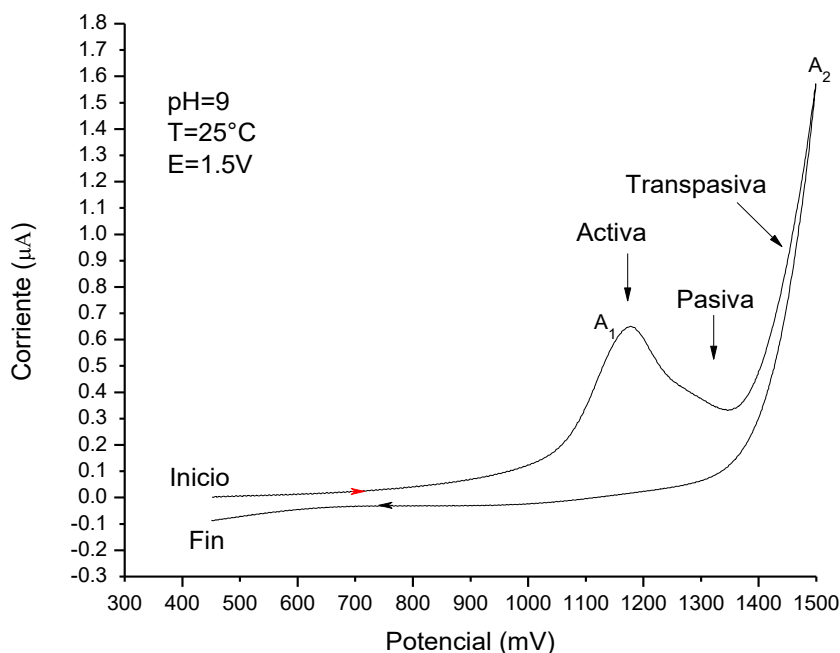


Figura 4.19. Voltametría cíclica de la galena en barrido positivo a pH9

La figura 4.19 muestra una voltametría cíclica típica de la galena con el potencial recorrido en sentido positivo. La prueba nos permitió de saber que la galena también tiene una zona activa entre el potencial de circuito abierto (451 mV) y los 1.2 V relacionado al pico A₁. Es seguida por una zona pasiva entre los 1.2 V y 1.35 V. En este límite máximo se observa el inicio de la zona transpasiva, cuya reactividad química es mayor que la zona activa hasta que se produce el oxígeno gaseoso relacionado con el pico A₂ si el potencial sigue aumentando. No es el objetivo de esta tesis discernir las reacciones del pico A₁ y la zona pasiva. Centraremos el estudio en la zona transpasiva.

4.3.3 REPUESTA ELECTROQUIMICA DE LA GALENA

Esta galena fue molida para obtener un tamaño de partículas entre 53 y 150 μm sobre cuales se aplicó el potencial estático. En este caso el potencial de trabajo fue de 1.5 V que se aplicó a las partículas durante 600 segundos. Se observa que a este potencial estamos dentro del rango de potencial transpasivo para este mineral, justo antes de la evolución de oxígeno gaseoso. En caso de que se observe la formación de burbujas de O₂, se disminuye el potencial

hasta asegurarnos que el experimento se realiza sin la interferencia de la formación de este gas.

A pH 0.5

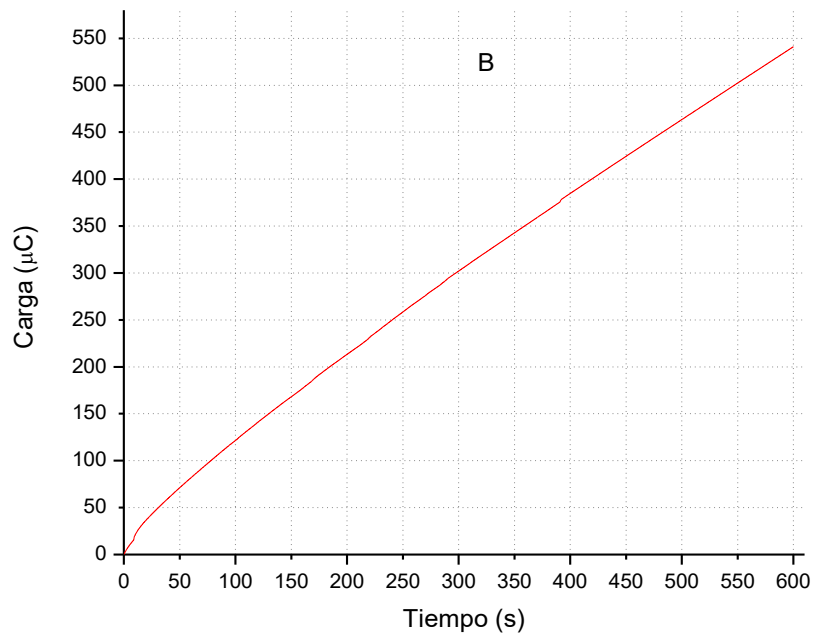
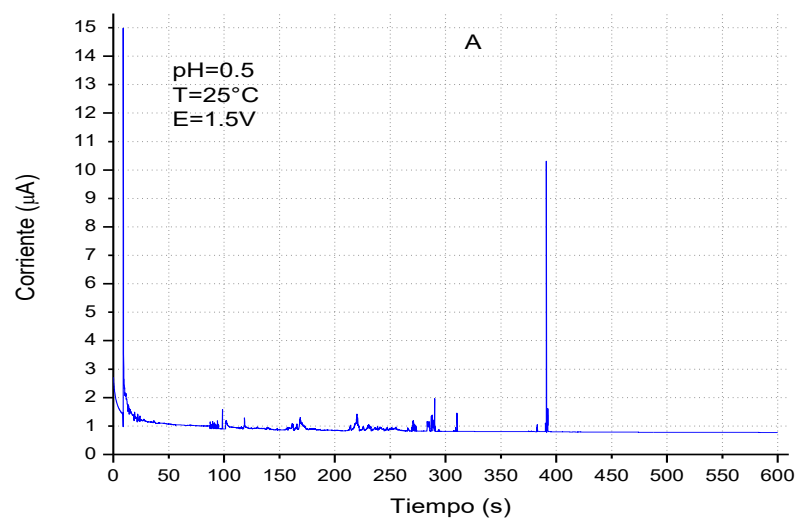


Figura 4.20. Disolución de la Galena a pH 0.5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

Se aplicó la técnica de potencial estático a la partícula un potencial de 1.5 V, a pH 0.5, la corriente más grande fue de 15 μA como lo indica la gráfica A de la figura 4.20, y una carga total de 550 μC en gráfica B. se observa que no se disolvió la partícula y no presentó ningún cambio físico comparando al comportamiento de la calcopirita a mismo pH se formó el azufre amorfo.

A pH 1

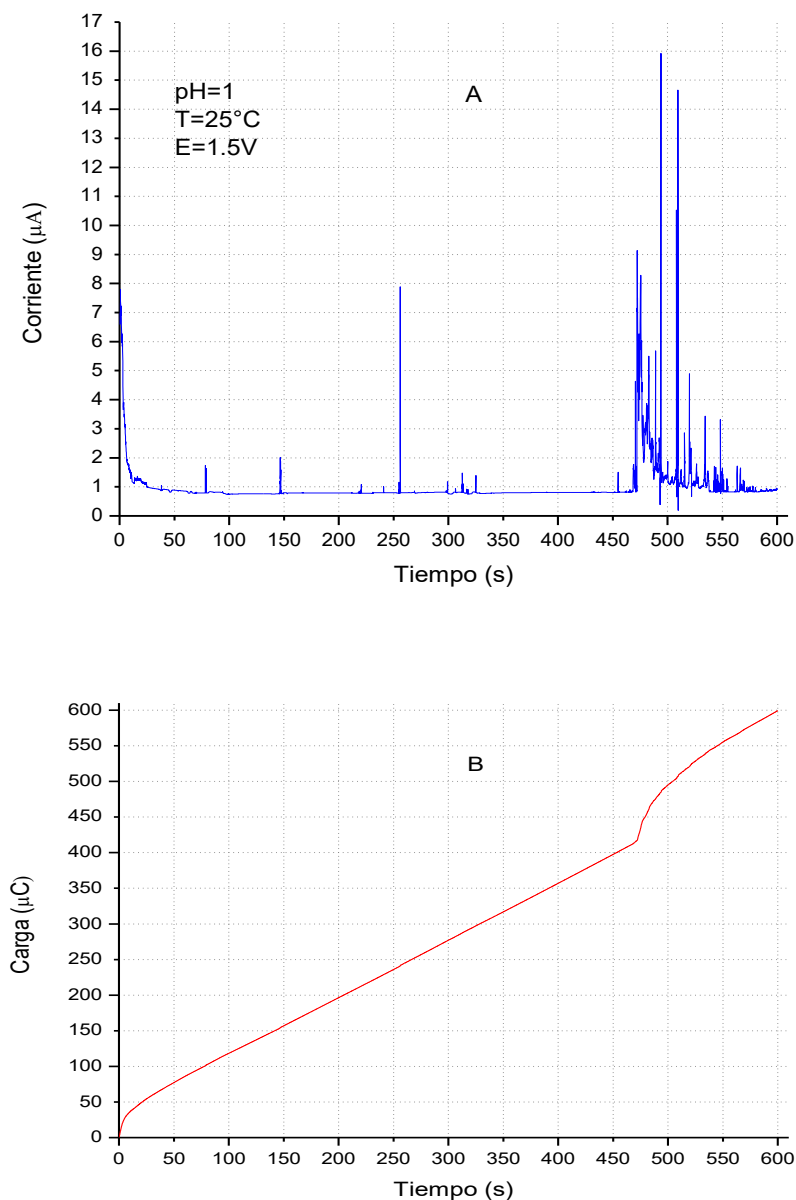


Figura 4.21. Galena a pH 1; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 1 la partícula no se disolvió, se observa en la figura 4.21 gráfica A, de corriente versus tiempo un pico de 16 μA , y una carga de 600 μC . las fluctuaciones de se justifican por la manipulación del electrodo de trabajo, buscando un buen contacto con la partícula. Se aplicó un potencial de 1.5 V durante 600 segundos.

A pH 1.5

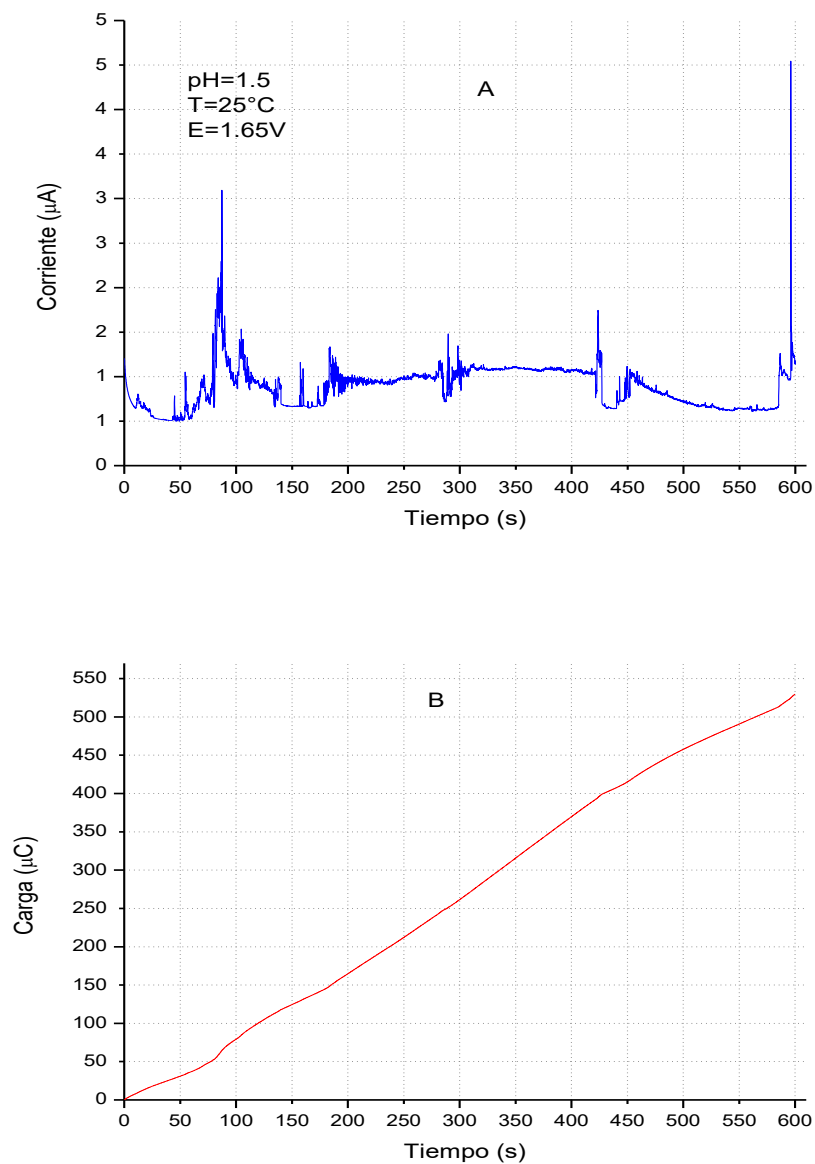


Figura 4.22. Galena a pH 1.5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 1.5 el mineral se disolvió en poca cantidad, como se observa en la figura 4.22 gráfica A, la corriente se bajó hasta en el orden de nano, y en la gráfica B muestra que se disolvió la partícula hasta 550 μC .

A pH 2

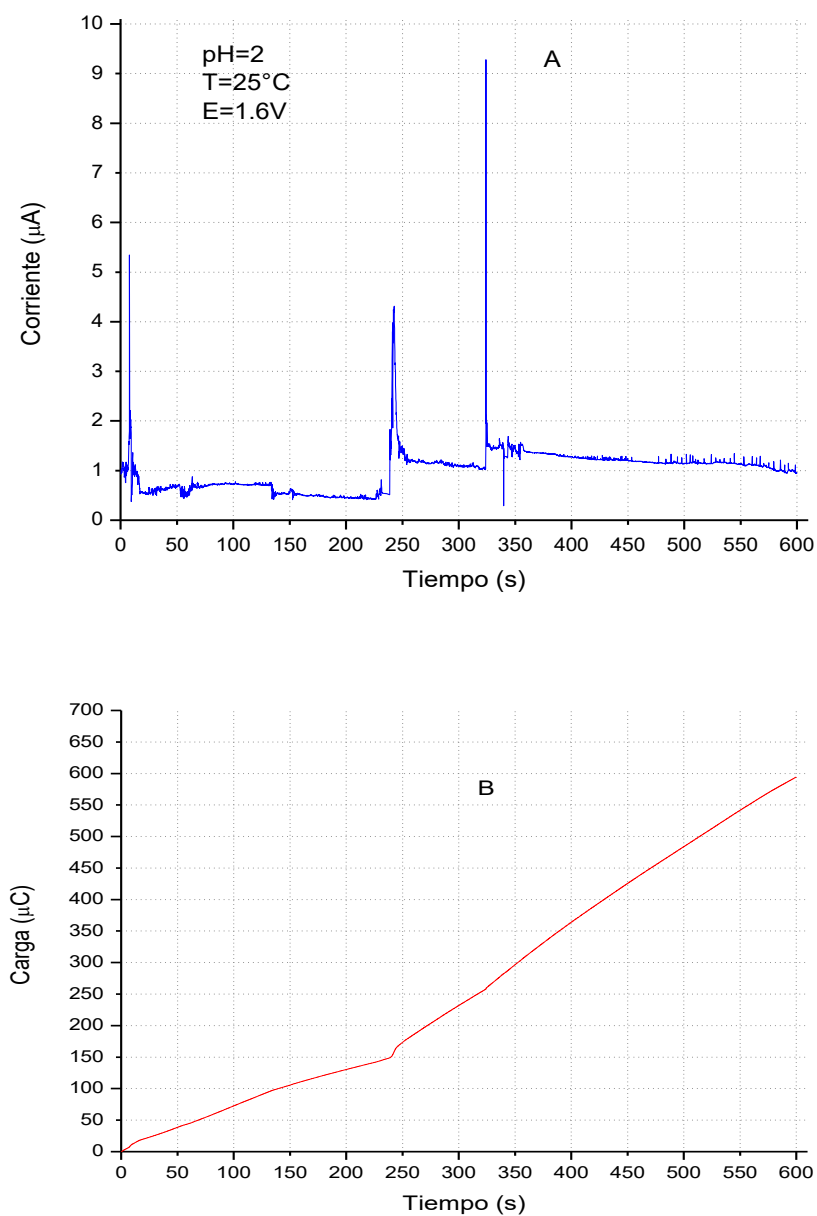


Figura 4.23. Galena a pH 2; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 2 la partícula no se disolvió como tal. La figura 4.23 muestra en su gráfica A una corriente máxima de 9 μA y una carga total de 600 μC en gráfica B. Se aplicó un potencial de 1.6 V durante 600 segundos, no se formó el azufre elemental.

A pH 3

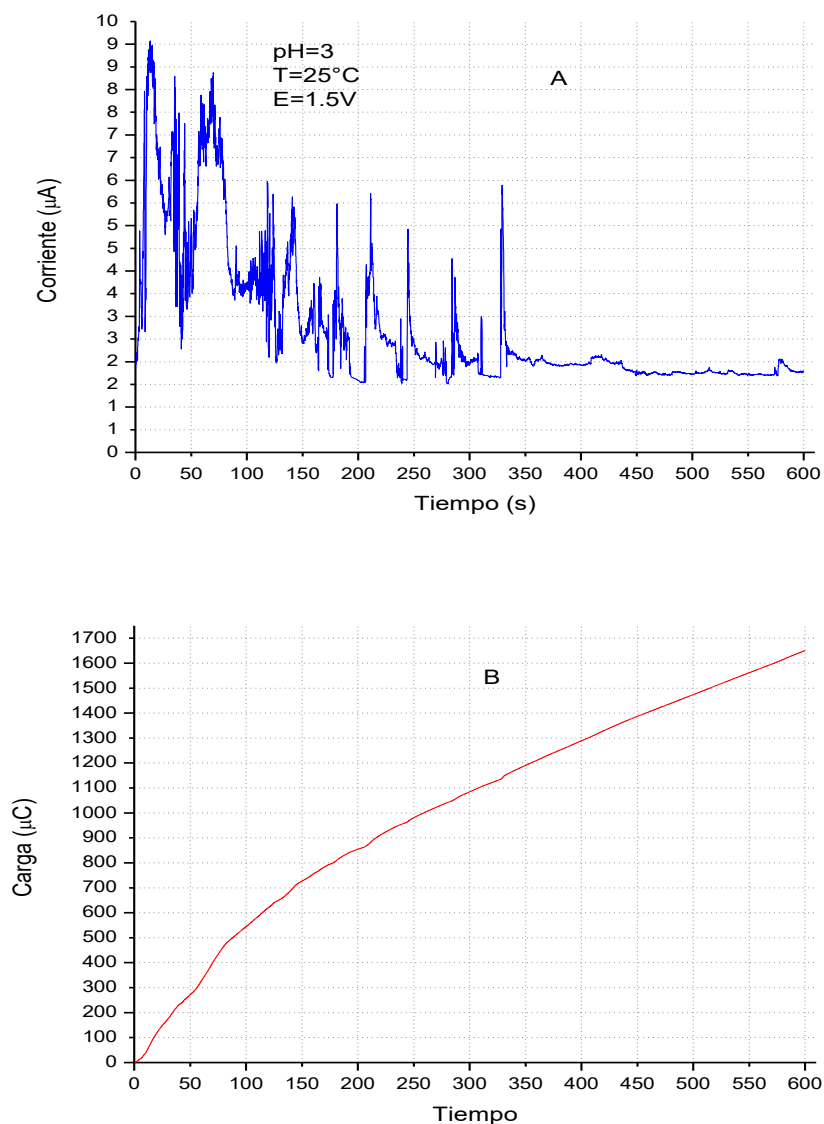


Figura 4.24. Galena a pH 3; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

El mineral no se disolvió más a pH 3, como lo muestra la figura 4.24 gráfica A, se indica una corriente máxima de 9 μA y una carga total de 1642 μC en la gráfica B después de 600 segundos del experimento. Comparando con el comportamiento a pH inferior a este,

se ve que la transformación se acelera conforme el pH aumenta. Se presentaron unas pequeñas burbujas en intervalo de 200 segundos hasta 500 segundos causadas por el potencial que a 1.6 V, hemos bajado a 1.5 V para no trabajar en la zona donde se producen burbujas. Luego veremos la relación entre el pH y el potencial.

A pH 4

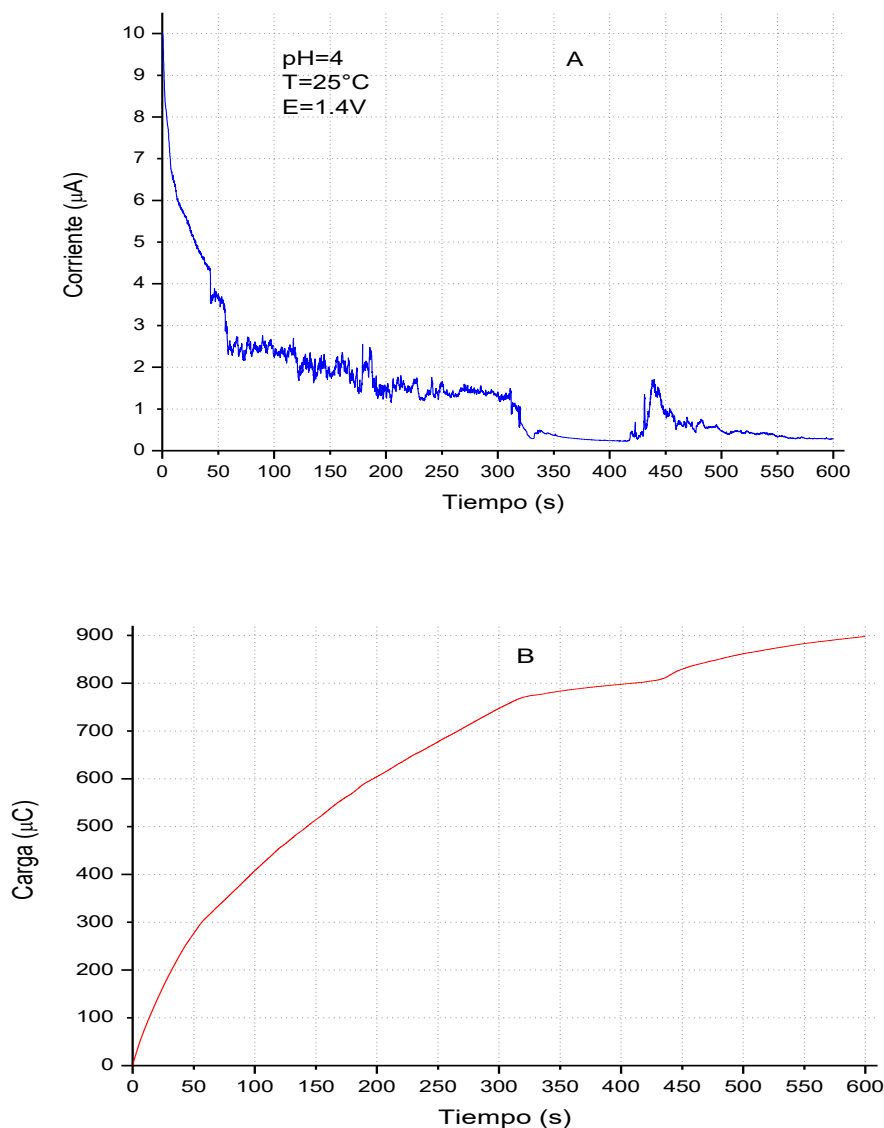


Figura 4.25. Galena a pH 4; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 4 no se disolvió el mineral y no se formó la capa del azufre como era el caso de la calcopirita a este mismo pH se formó un azufre elemental sólido. Una corriente de 10 μA fue detectado y una carga total de 900 μC como se indica en la figura 4.25 respectivamente

en gráfica A y B. Es de observar también que el tamaño de la partícula influye mucho en la velocidad de disolución y transformación dependiendo de la magnitud del potencial.

A pH 5

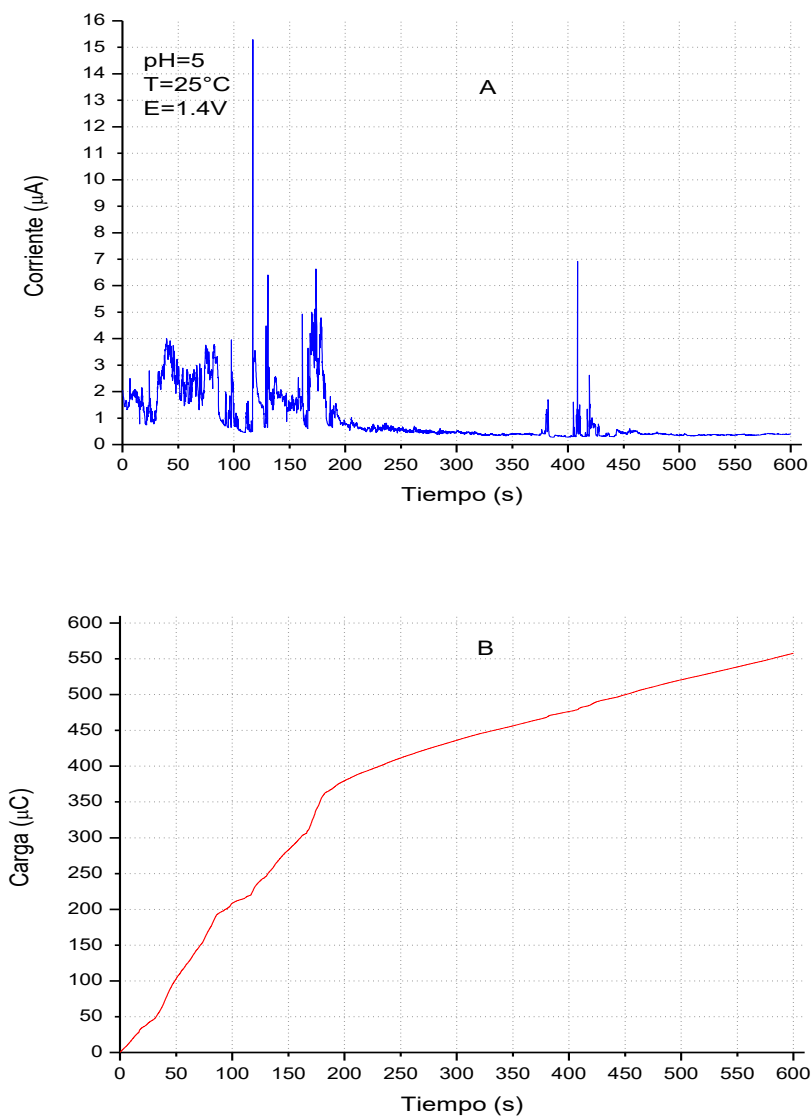


Figura 4.26. Galena a pH 5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 5 no se disolvió la partícula con un potencial de 1.4 V, la corriente máxima detectada fue de 15 μA , como indica la gráfica A en la figura 4.26, y la carga total de 5564 μC en gráfica B. No se observaron las burbujas a este potencial y no se formó el azufre

elemental. El pico más grande que se observa a 116.9 segundos se relaciona a la manipulación del electrodo cuando se apachurra más la partícula.

A pH 6

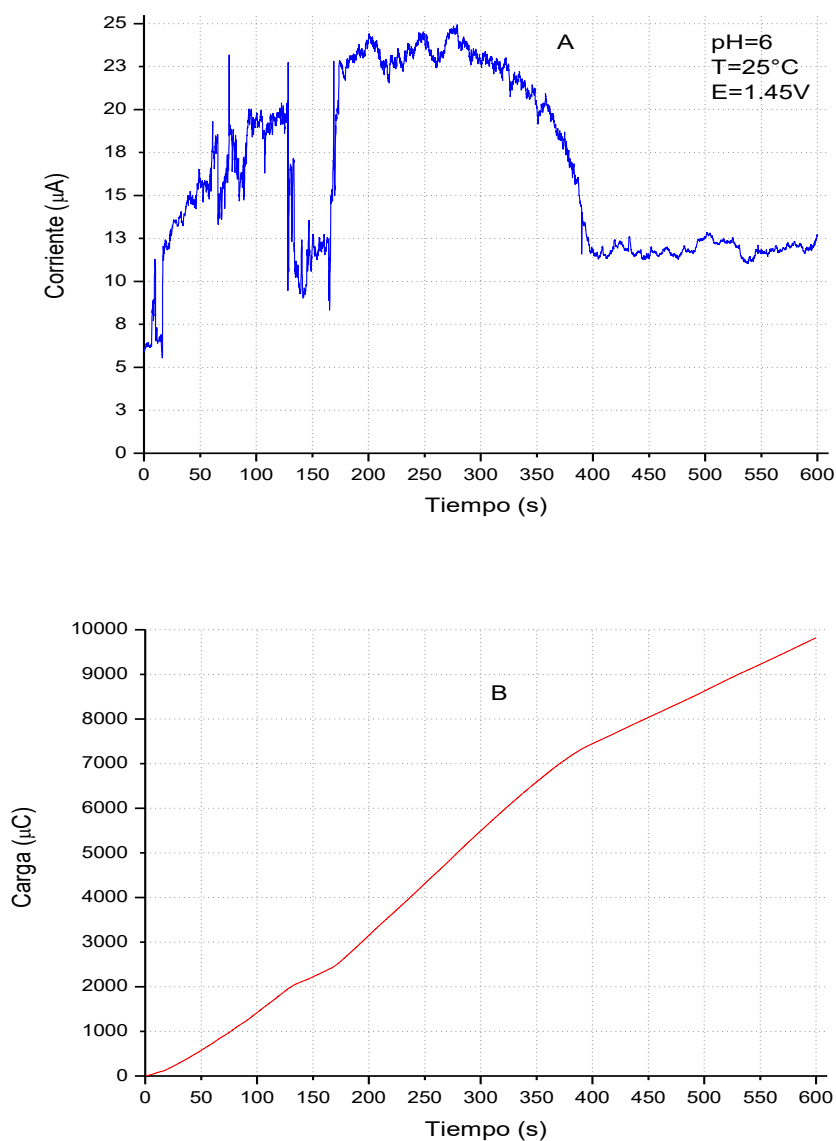


Figura 4.27. Galena a pH 6; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

Se aplicó un potencial de 1.45 V sobre la partícula grande de orden de $150 \mu\text{m}^3$, no se disolvió, la corriente máxima fue de 25 μA como se indica en la gráfica A de la figura 4.27 y la carga total de 10 mC en gráfica B.

A pH 7

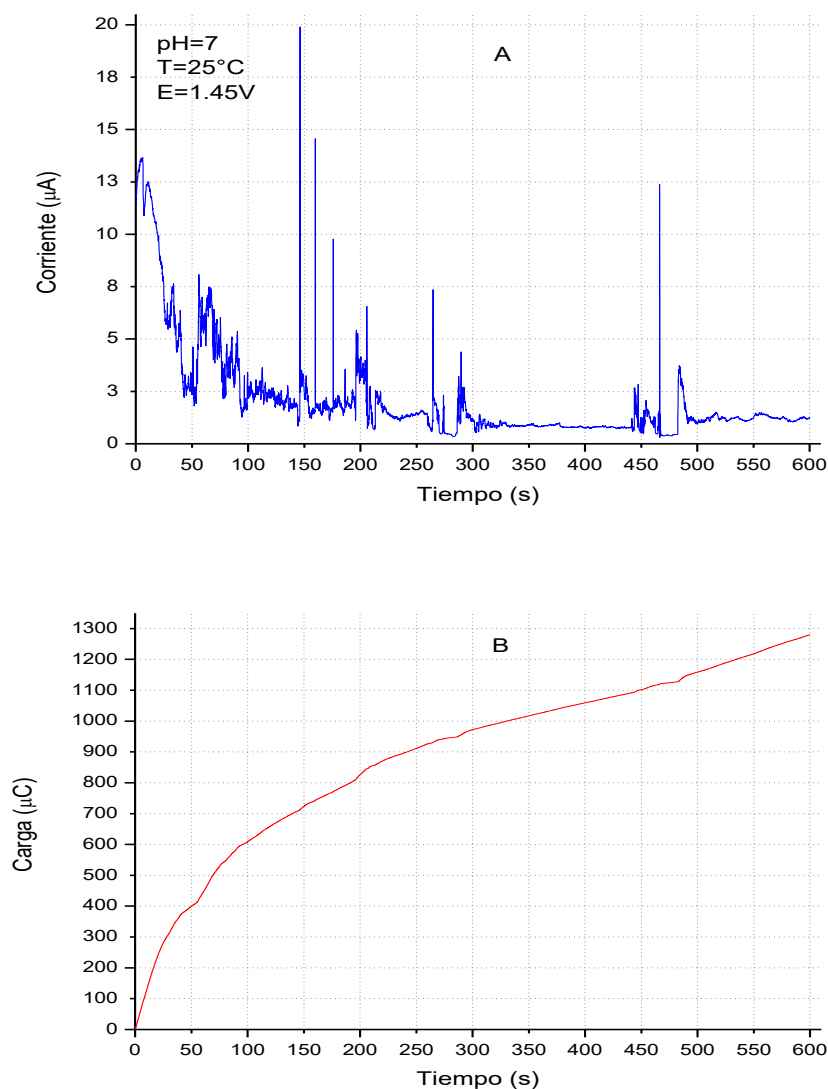


Figura 4.28. Galena a pH 7; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 7 no se disolvió la partícula, la figura 4.28 indica una corriente máxima detectada fue de 20 μA en gráfica A, y la carga total de 1300 μC .

Se observa que la velocidad de transformación disminuye a este pH cerca del neutro. la partícula era de orden de $93 \mu\text{m}^3$, se esperaba que con este tamaño la partícula se disuelve mucho pero no fue el caso.

A pH 8

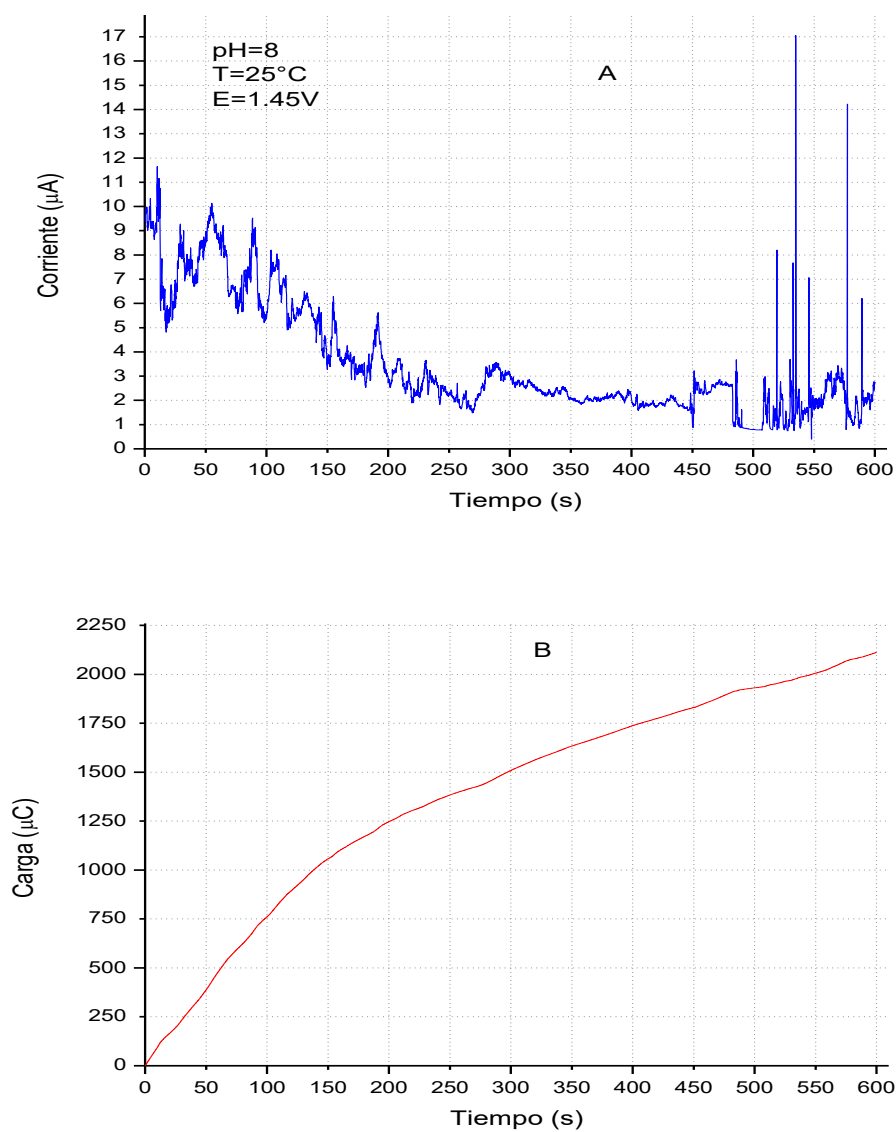


Figura 4.29. Galena a pH 8; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

El mineral no se disolvió a pH 8, se detectó una corriente de 17 μA como se indica en la figura 4.29 gráfica A, y la carga total de 2200 μC en gráfica B. No se observó ninguna formación del azufre elemental. Este mineral presenta un comportamiento muy diferente de la calcopirita.

A pH 9

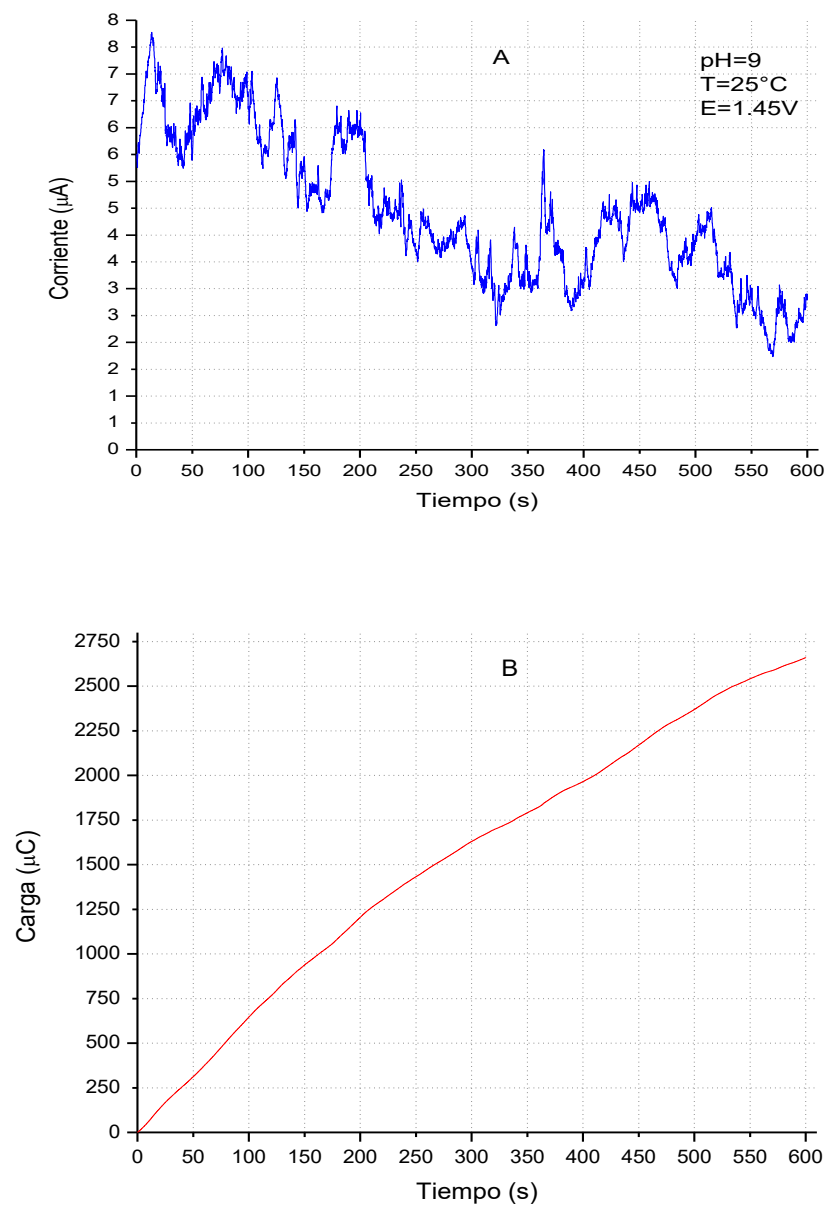


Figura 4.30. Galena a pH 9; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A este pH 9 el mineral no se disolvió, la figura 4.30 indica que la corriente muy grande de 7.8 μA en su gráfica A, y la carga total disuelta fue de 2650 μC . la partícula era más grande del orden de $110 \mu\text{m}^3$, ya que con este tamaño se necesita un potencial alto para poder disolverla, pero con este valor se produce muchas burbujas. por eso se aplicó un potencial de 1.45 V que no permitió la producción de burbujas.

A pH 10

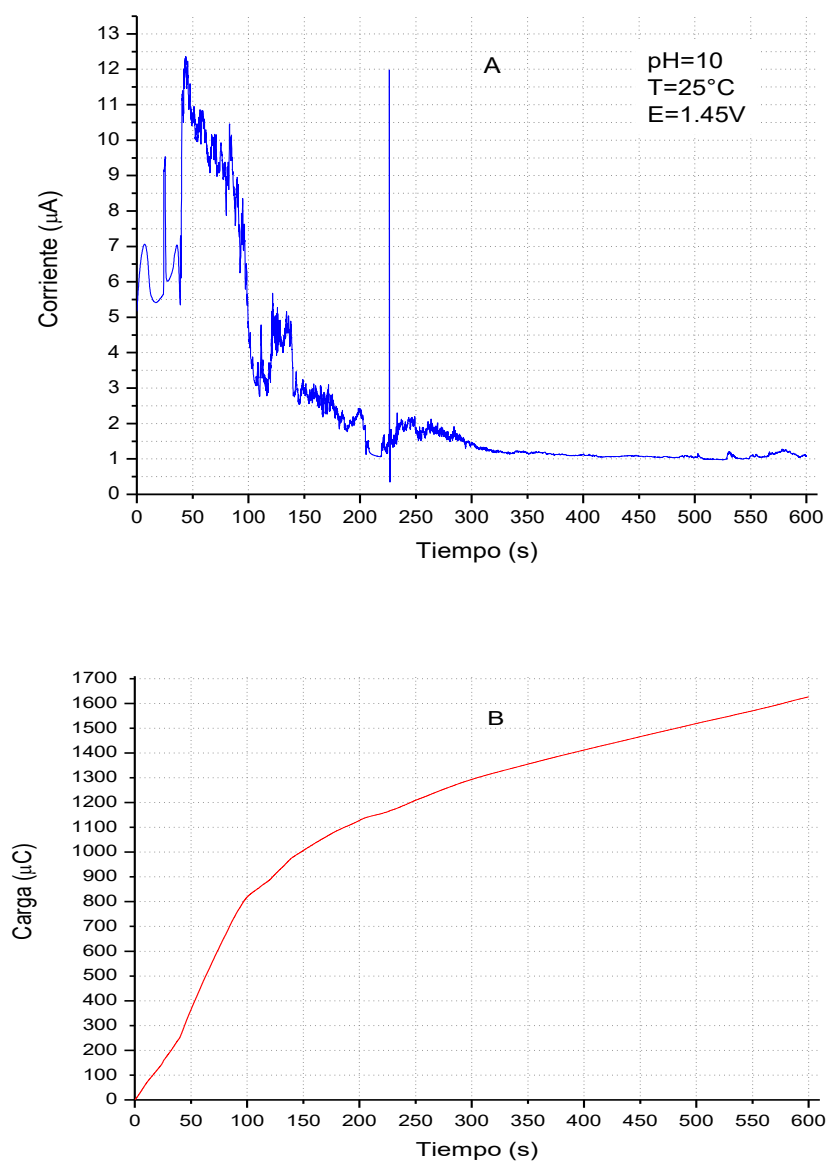


Figura 4.31. Galena a pH 10; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 10 la partícula no se disolvió. La figura 4.31 muestra una corriente máxima de 12.3 μA en grafica A y la carga máxima de 1622 μC en gráfica B.

A pH 11

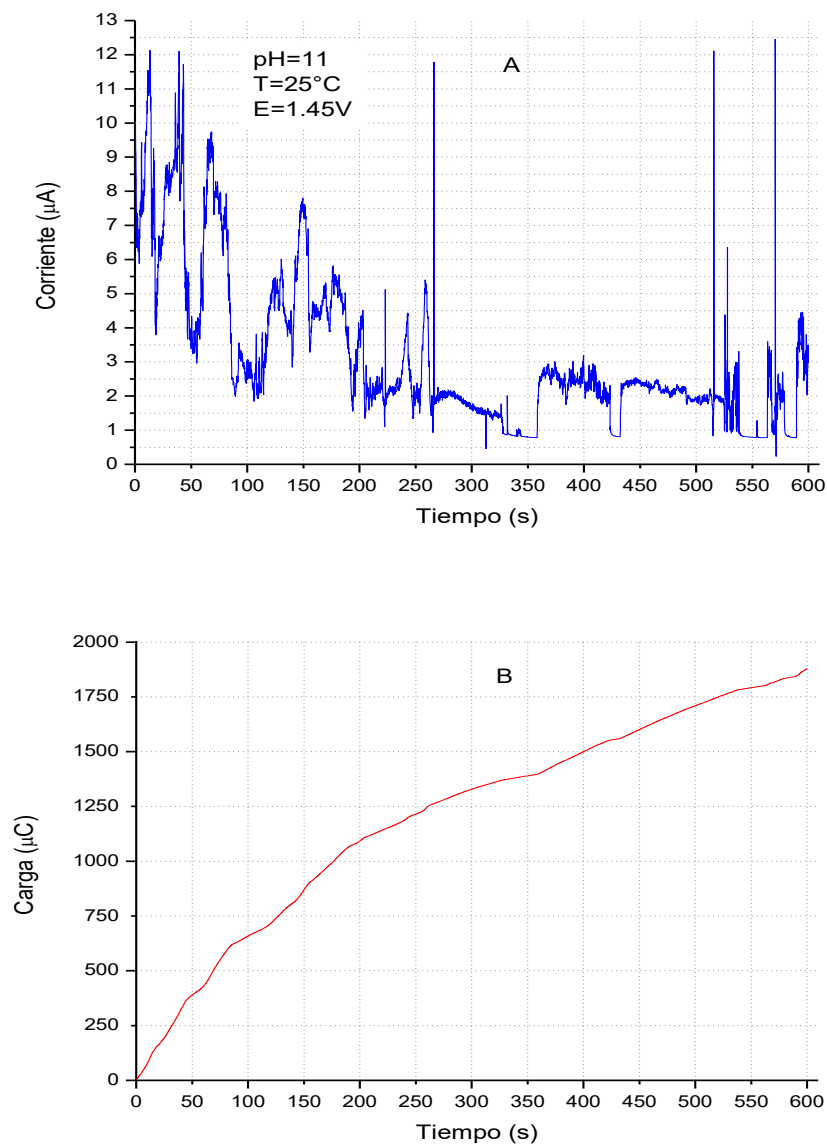


Figura 4.32. Galena a pH 11; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 11 el mineral no se disolvió, la figura 4.32 indica en la gráfica A una corriente máxima de 12.45 μA , y en la gráfica B una carga total de 1873 μC después de aplicar un potencial de 1.45 V a esa partícula durante 600 segundos.

A pH 12

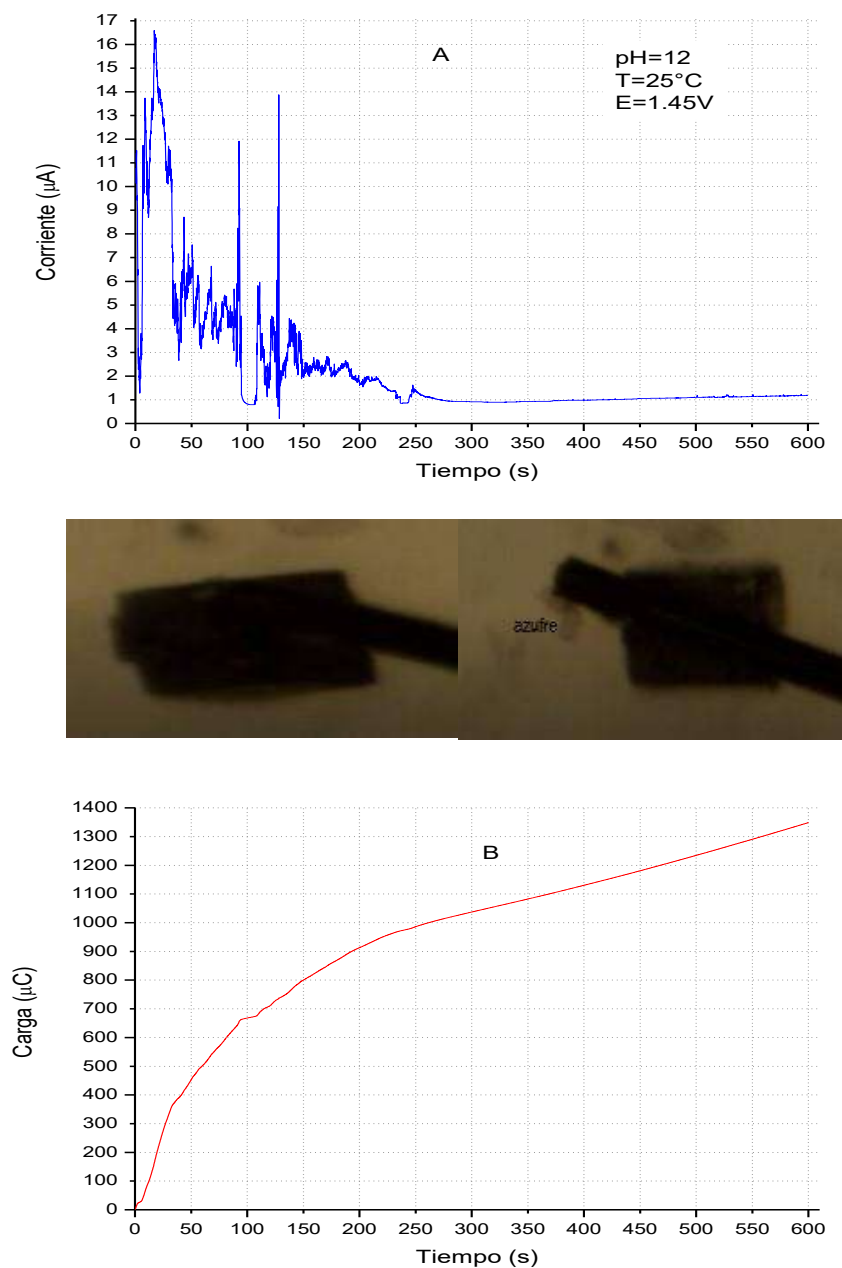


Figura 4.33. Galena a pH 12; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t , en medio las imágenes de la partícula antes y después de aplicar el potencial.

A pH 12 no se disolvió la partícula, como lo muestra la figura 4.33, en la gráfica A una corriente máxima de 17 μA , las imágenes de la partícula antes y después de aplicarle el potencial, de izquierda a derecha se ve como se formó una pequeña capa del azufre amorfo sin que la partícula se disuelva. En la gráfica B se indica una carga total de 1345 μC .

A pH 13

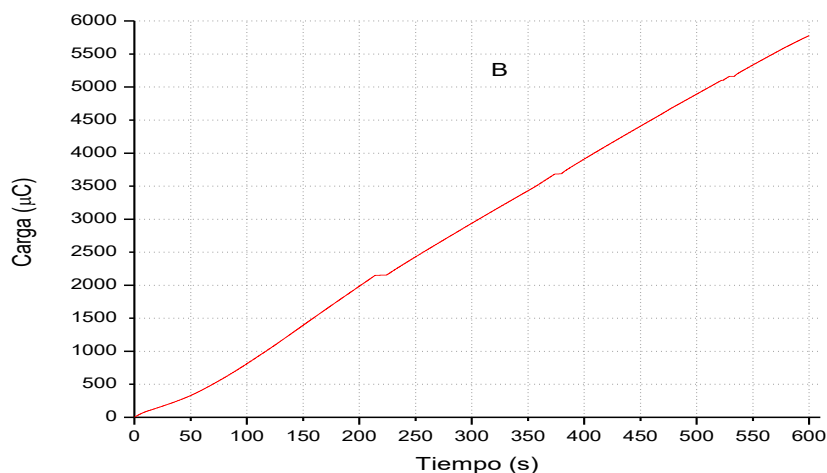
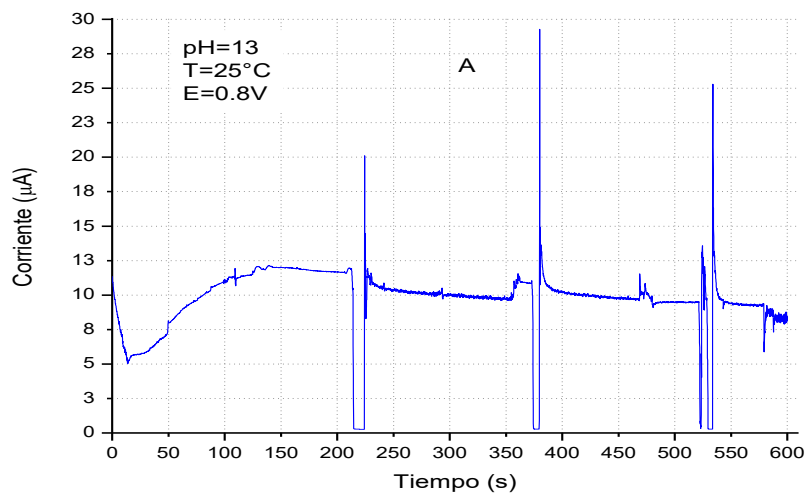


Figura 4.34. Galena a pH 13; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t , en medio las imágenes de los cambios físicos de la partícula antes, durante y después de aplicar el potencial.

A pH 13 se observó una transformación rápida de la partícula, la figura 4.34 en su gráfica A indica tres picos grandes con una corriente de 20, 30 y 26 μA respectivamente, que aparecen después de cada caída de la corriente causada por la pérdida del contacto entre el electrodo y la partícula, se observó que el mineral se rompe en pedacitos por el hecho de apachurrar más la partícula. No se pudo aplicar un potencial ≥ 1 a este pH porque se

producían burbujas que involucran la producción del oxígeno gaseoso. Por esta razón se bajó el potencial hasta 0.8 V para evitar este fenómeno. Las imágenes muestran las secuencias de transformación de la partícula hasta que terminó en pedacitos. La gráfica B de esta misma figura 56 indica una carga total de 6000 μC durante los 600 segundos.

4.4 LA MOLIBDENITA

Se hizo un estudio electroquímico sobre este mineral en un rango de pH 0.04 a 13. No se observó ningún cambio físico como en caso de la galena. Tampoco se observó la formación del azufre elemental en las partículas.

4.4.1 VOLTAMETRIA CICLICA DE LA MOLIBDENITA

Esta técnica se utilizó con el objetivo de verificar si la molibdenita presenta una región transpasiva. Se hizo a diferentes potenciales máximos de 1 a 2V, no se observó burbujas de oxígeno en el agua. Solo hasta 3V se pudo observar algunas burbujas. la figura 4.35 muestra la voltametría cíclica de la molibdenita

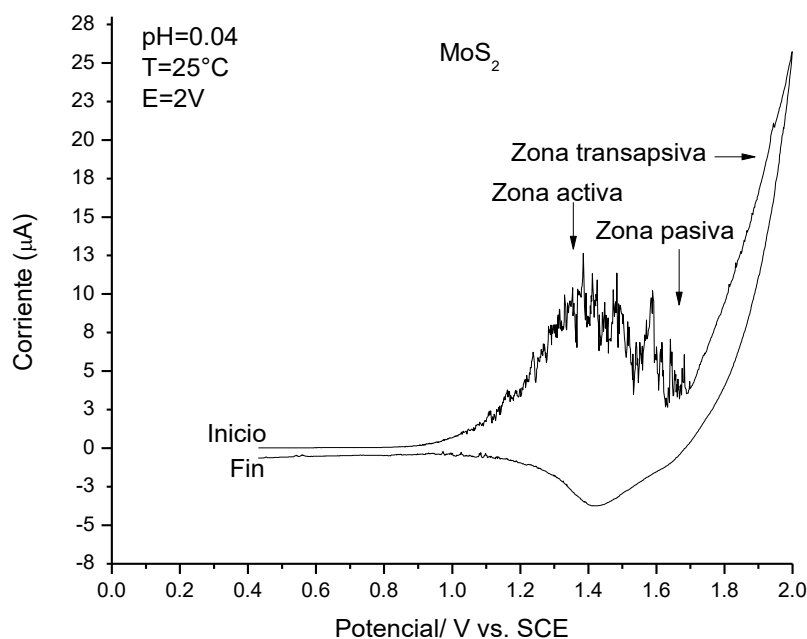


Figura 4.35. Voltametría cíclica de la molibdenita pH 0.04 a 20 mVs^{-1}

Esta gráfica se obtuvo en solución acuosa desionizada utilizando ácido sulfúrico para controlar el pH. El barrido se hizo iniciando en sentido positivo a partir del potencial de circuito abierto y hasta un potencial de 2V con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Se observan tres regiones; activa que corresponde al primer pico, pasiva y transpasiva que

corresponde al pico más pronunciado. Al igual que con los otros dos minerales centraremos el estudio únicamente en la región transpasiva.

A pH 0.04

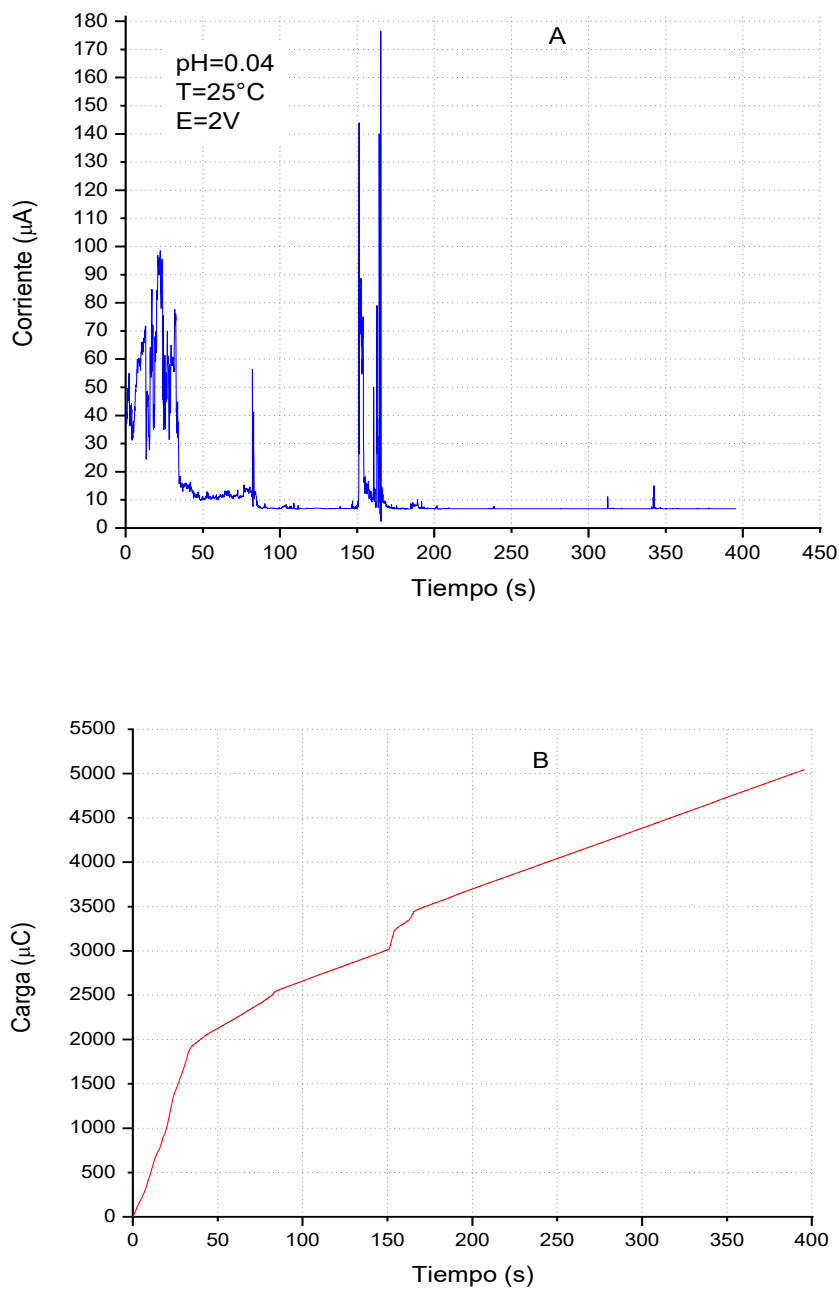


Figura 4.36. Molibdenita a pH 0.04; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

La figura 4.36 muestra las gráficas de la molibdenita a pH 0.04, en gráfica A se indica una corriente máxima de $180\ \mu\text{A}$ que es muy grande, la carga total después de 400 segundos del experimento fue casi de $541\ \mu\text{C}$ y no se formó ninguna capa del azufre a los alrededores de la partícula.

A pH 1

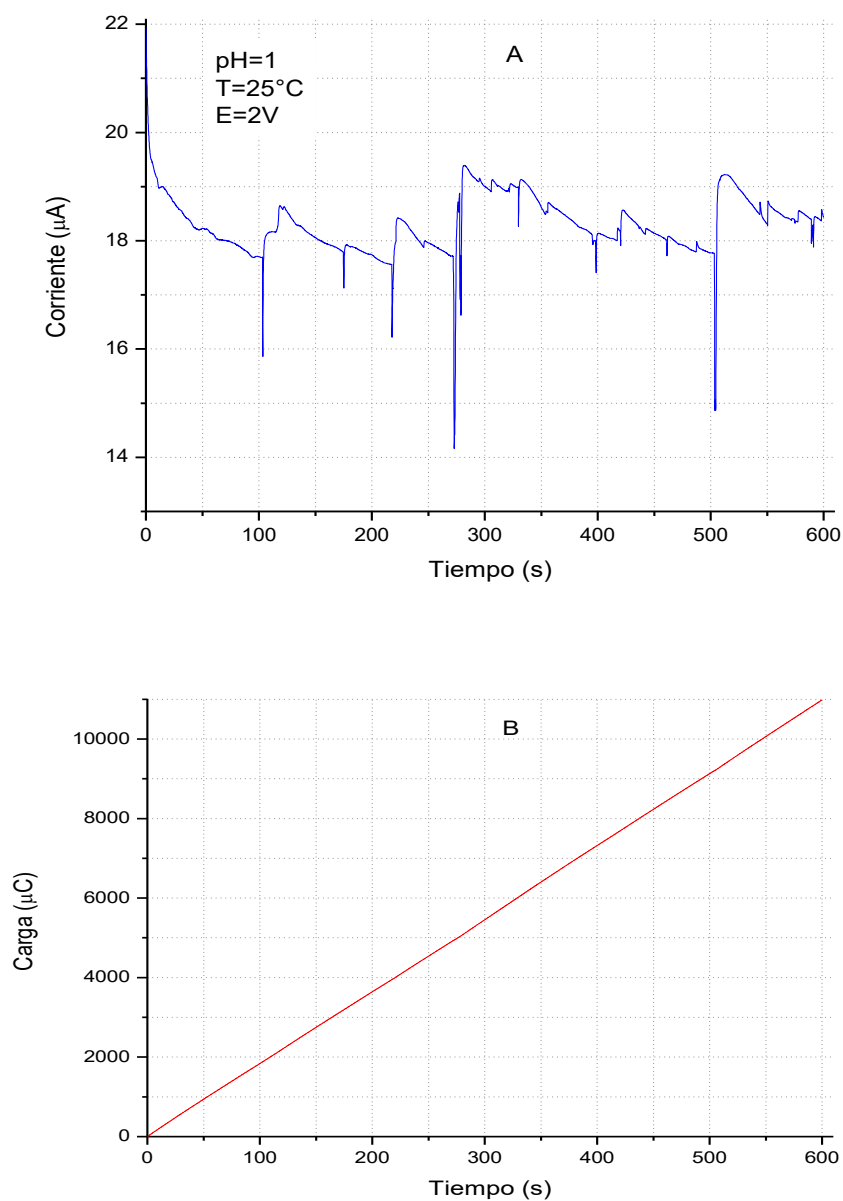


Figura 4.37. Molibdenita a pH 1; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 1 no se disolvió la partícula, las gráficas de la figura 4.37 en A, indica una corriente máxima de 22 μA , con las caídas de los picos que se relacionan con las burbujas que ocurrieron durante la aplicación de 2V, hasta que hemos bajado el potencial a 2 V para evitar este fenómeno. La gráfica B indica la carga total de 11 mC. El experimento duró 600 segundos y no se observó ningún cambio visible de la partícula ni formación del azufre.

A pH 2

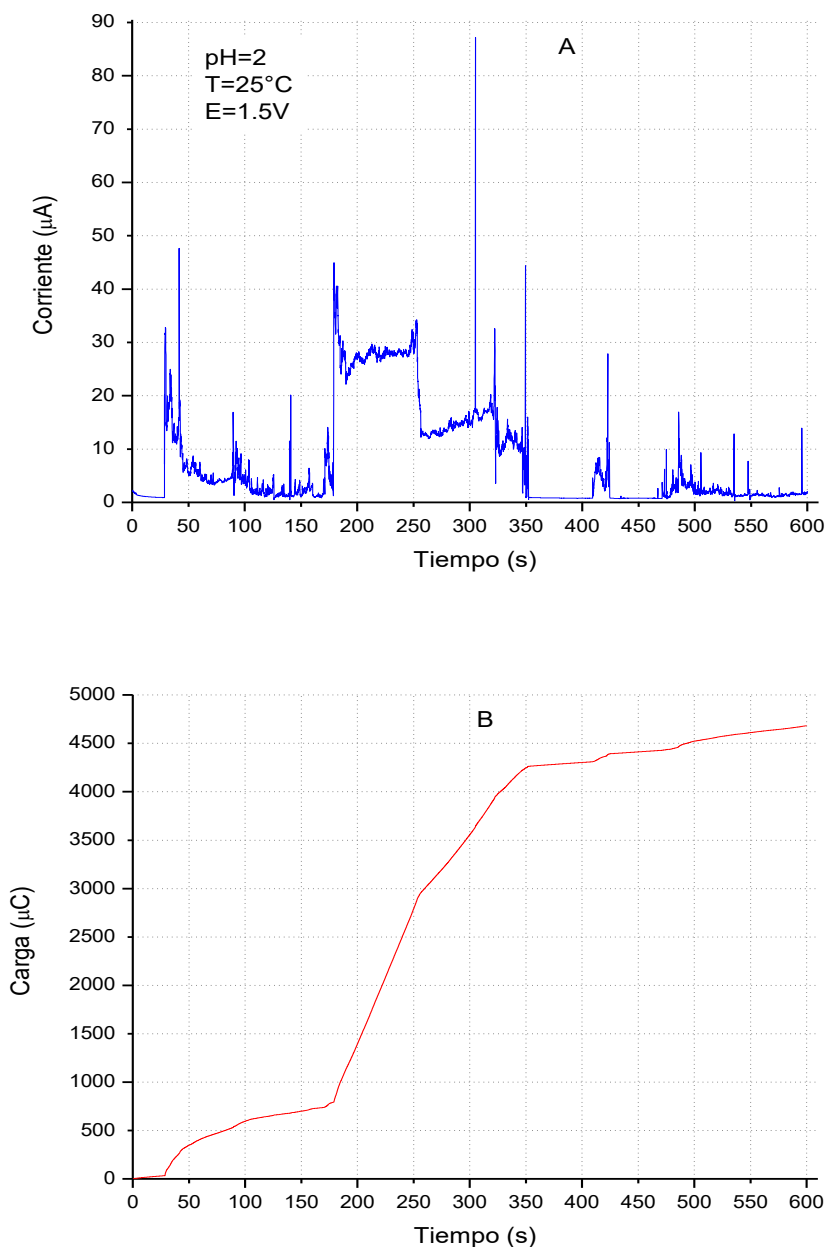


Figura 4.38. Molibdenita a pH 2; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 2 no se disolvió la partícula, la figura 4.38 gráfica A indica una corriente máxima de 88 μA . Los picos muy pronunciados se relacionan con la restauración del contacto eléctrico entre la partícula y electrodo después de la pérdida del contacto. La gráfica B indica la carga total de 4.67 mC que después de 600 segundos, duración de los experimentos.

A pH 3

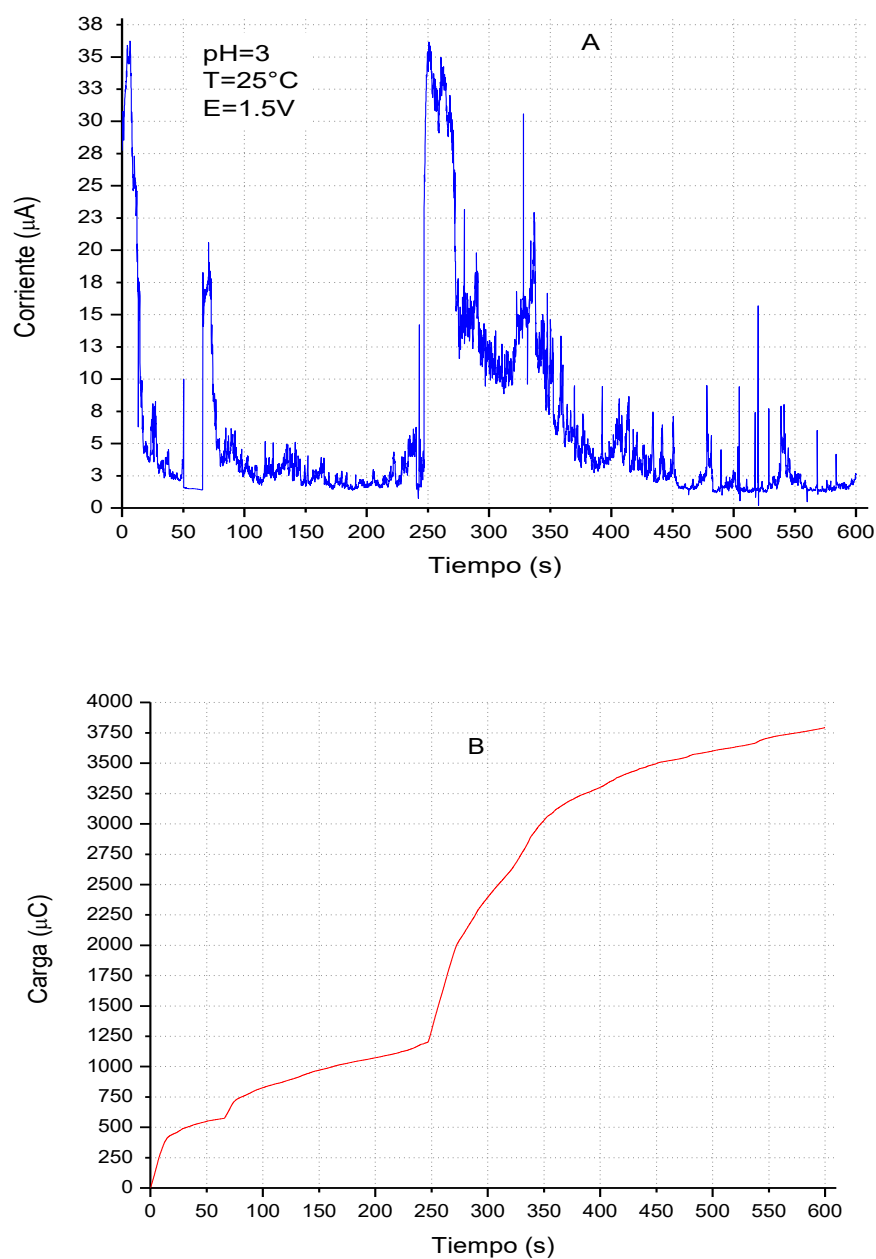


Figura 4.39. Molibdenita a pH 3; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 3 no se disolvió la partícula. La figura 4.39 muestra dos gráficas, en A la corriente versus tiempo que indica 38 μA y en B la carga total de 3.78 mC obtenida durante 600 segundos del experimento. Las variaciones se relacionan a la pérdida del contacto eléctrico entre partícula y electrodo.

A pH 4

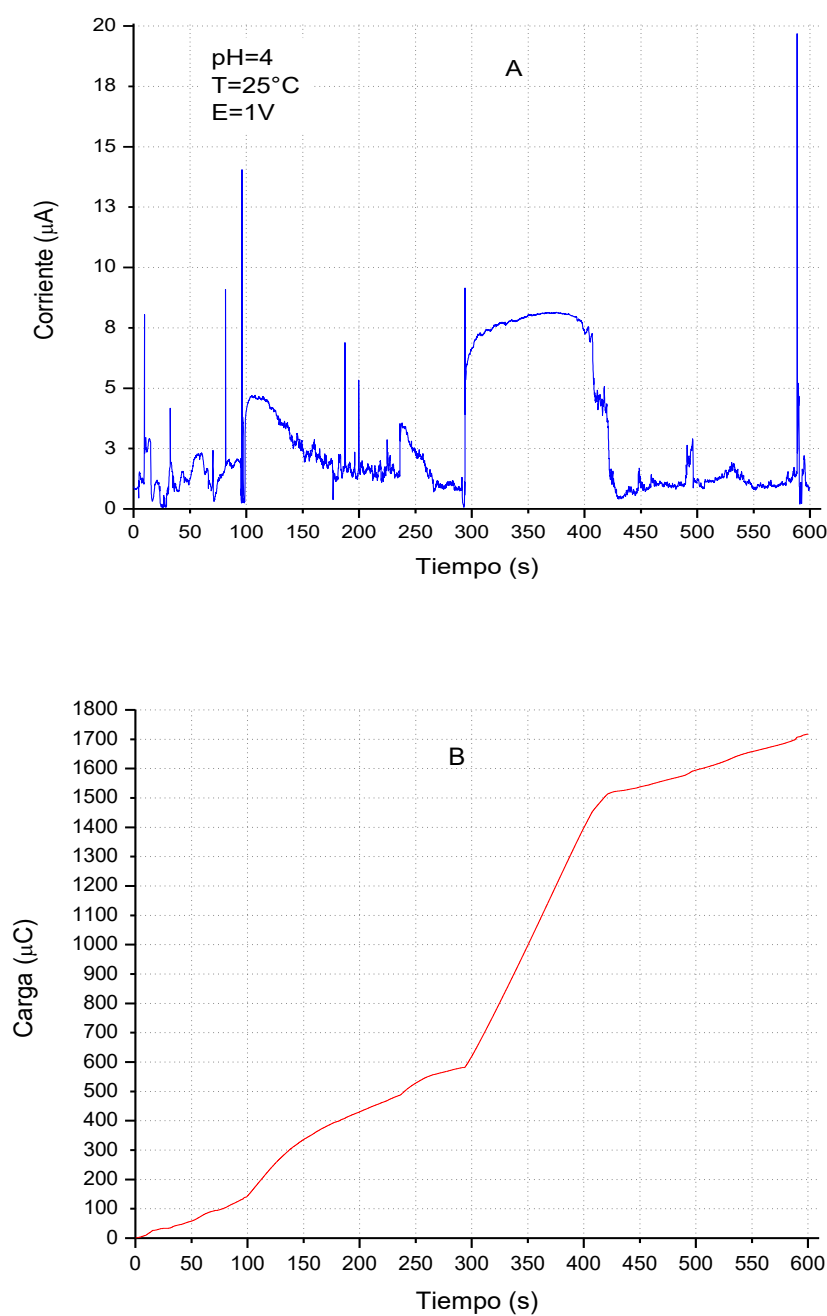


Figura 4.40. Molibdenita a pH 4; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

La partícula no se disolvió a pH 4, la figura 4.40 indica una corriente de 20 μA en gráfica A y una carga total de 1.71 mC en la figura B después 600 segundos del experimento. Los picos en la gráfica A provocan las variaciones en la gráfica B que están relacionados a la pérdida del contacto eléctrico entre el electrodo y la partícula.

A pH 5

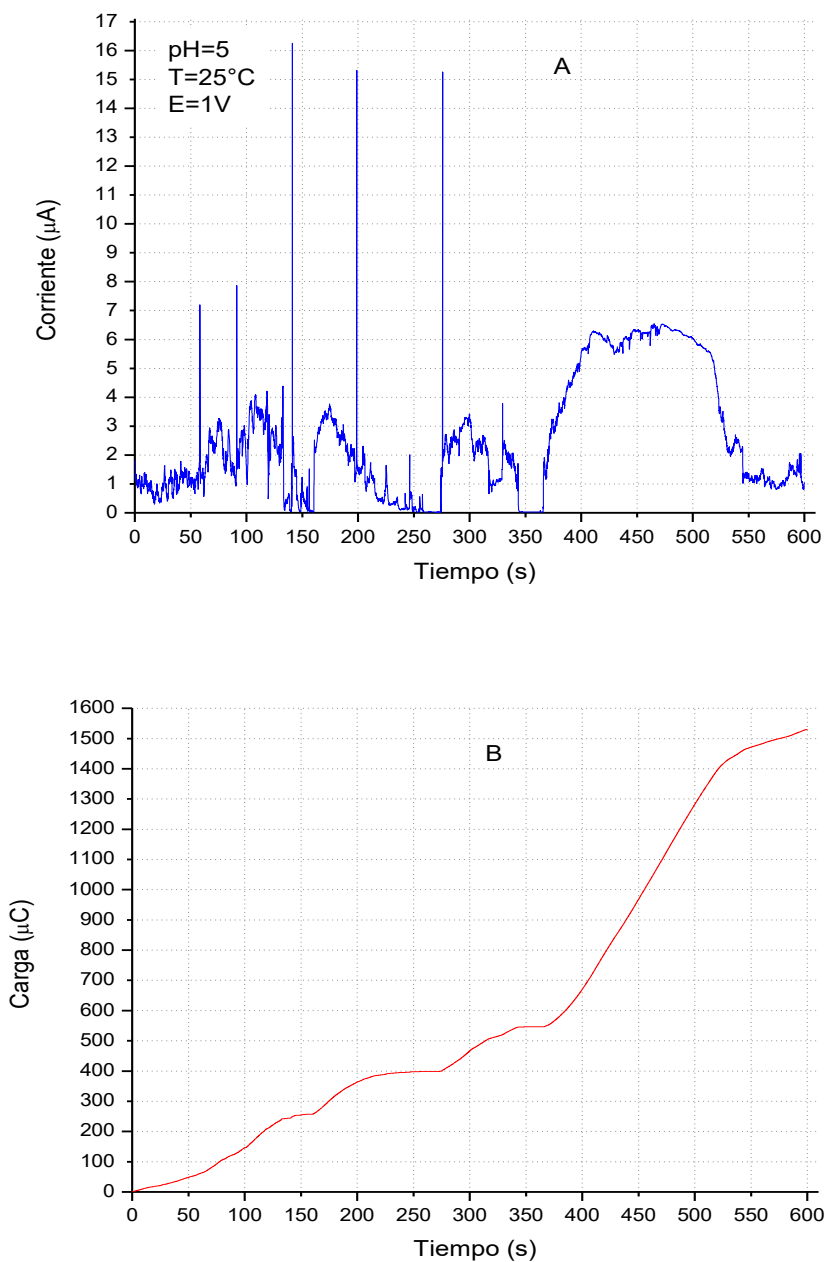


Figura 4.41. Molibdenita a pH 5; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 5 la partícula no se disolvió la partícula, no se formó ningún azufre, la figura 4.41 muestra en su gráfica A la corriente máxima de $16.2 \mu\text{A}$ y una carga total de 1.5 mC en la gráfica B después de aplicar el potencial de 1.0 V durante 600 segundos.

A pH 6

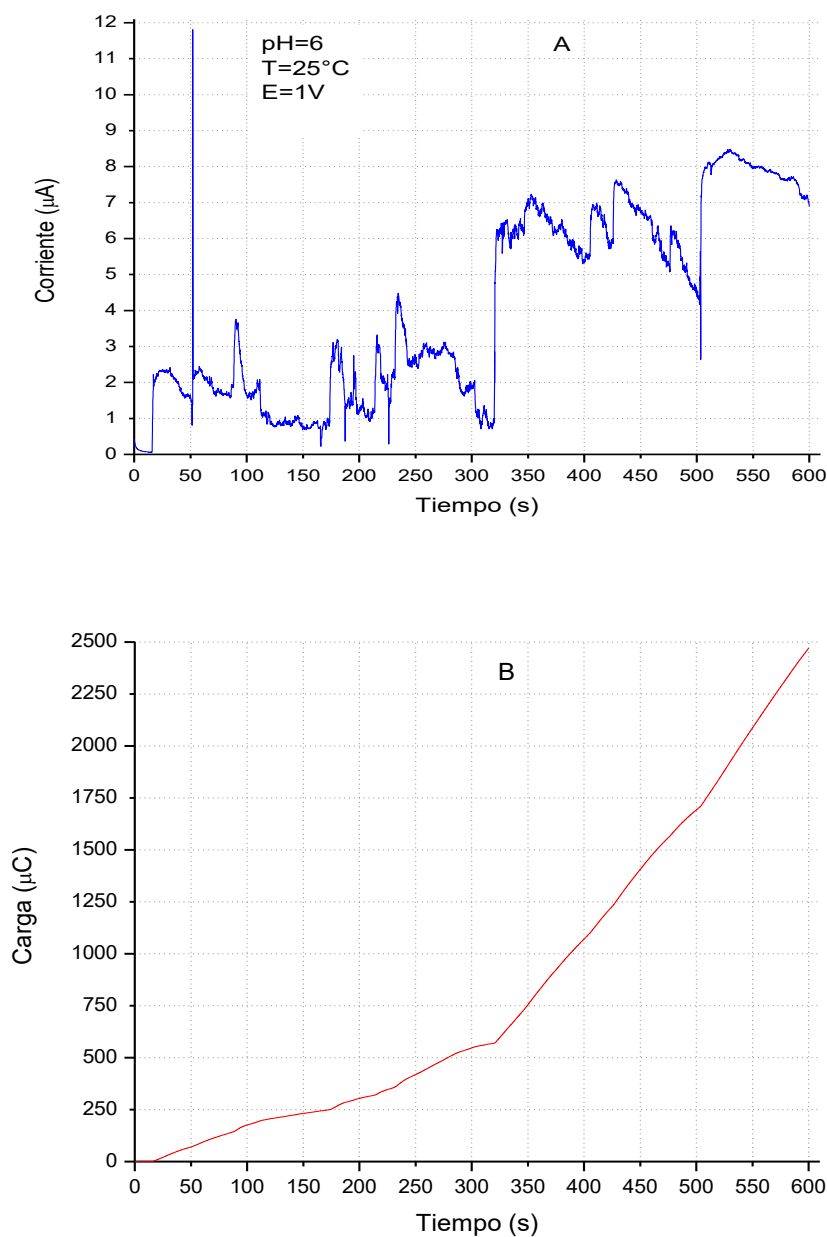


Figura 4.42. Molibdenita a pH 6; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 6 la partícula no se disolvió, la figura 4.42 en la gráfica A indica una corriente de 12 μA y una carga total de 2.4 mC en la gráfica B después de aplicar a la partícula un potencial de 1.0 V durante 600 segundos, empezó a ponerse oscura.

A pH 7

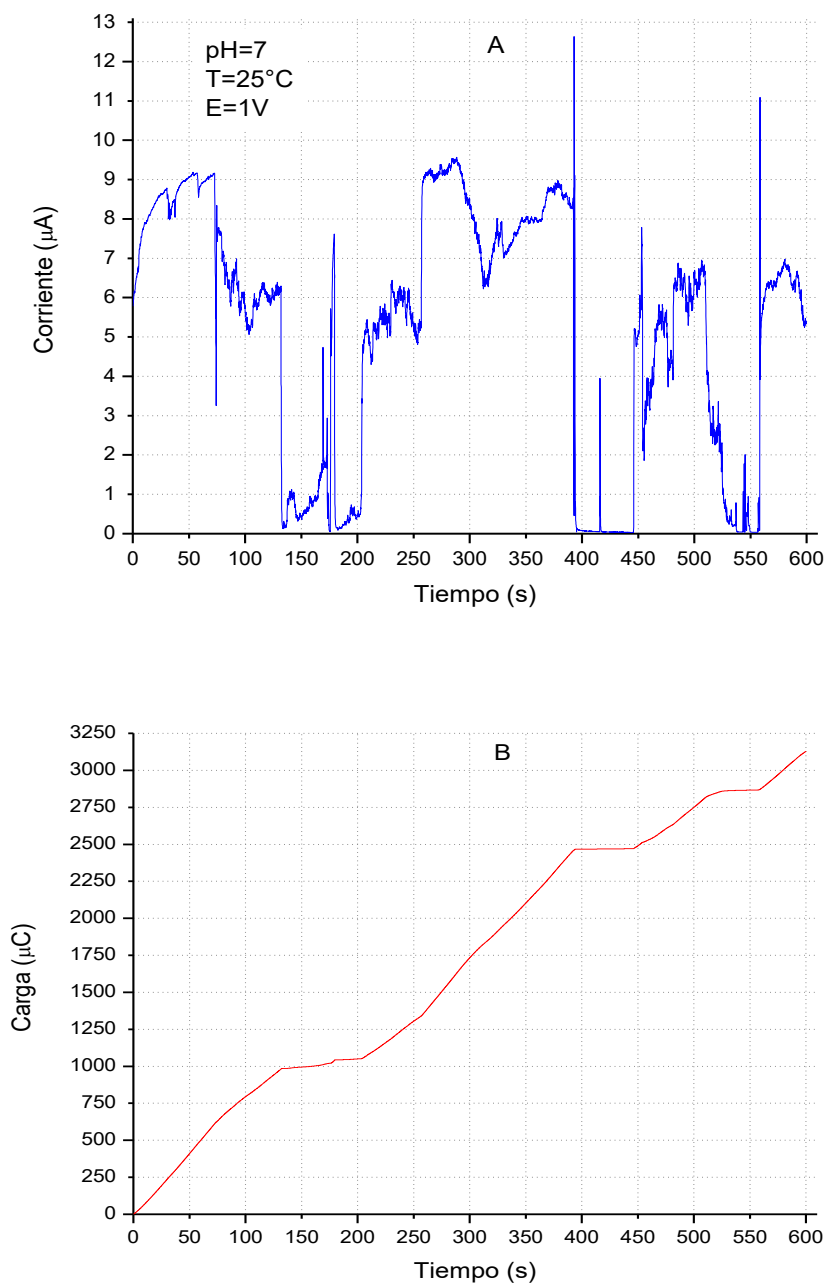


Figura 4.43. Molibdenita a pH 7; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 7 el mineral no se disolvió, después de 600 segundos aplicando un potencial de 1.0 V a la partícula, en la figura 4.43 gráfica A, indica una corriente de 12.6 μA y una carga total de 3.1 mC en la gráfica B. Las variaciones se relacionan a la pérdida del contacto eléctrico entre la partícula y el electrodo.

A pH 8

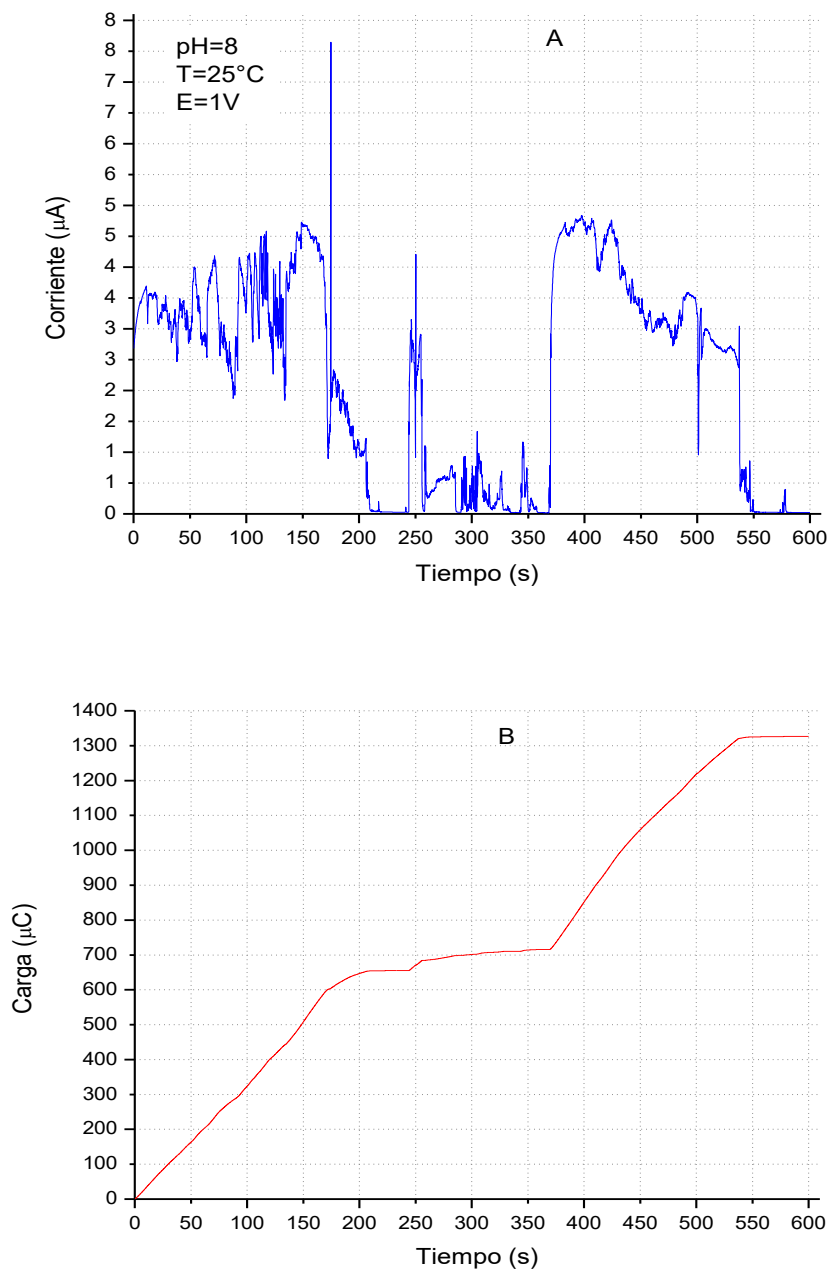


Figura 4.44. Molibdenita a pH 8; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

La figura 4.44 muestra que la partícula no se disuelve a pH 8, en la gráfica A una corriente de $7.6 \mu\text{A}$ y una carga total de 1.32 mC . Se aplicó un potencial de 1.0 V a la partícula durante 600 segundos.

A pH 9

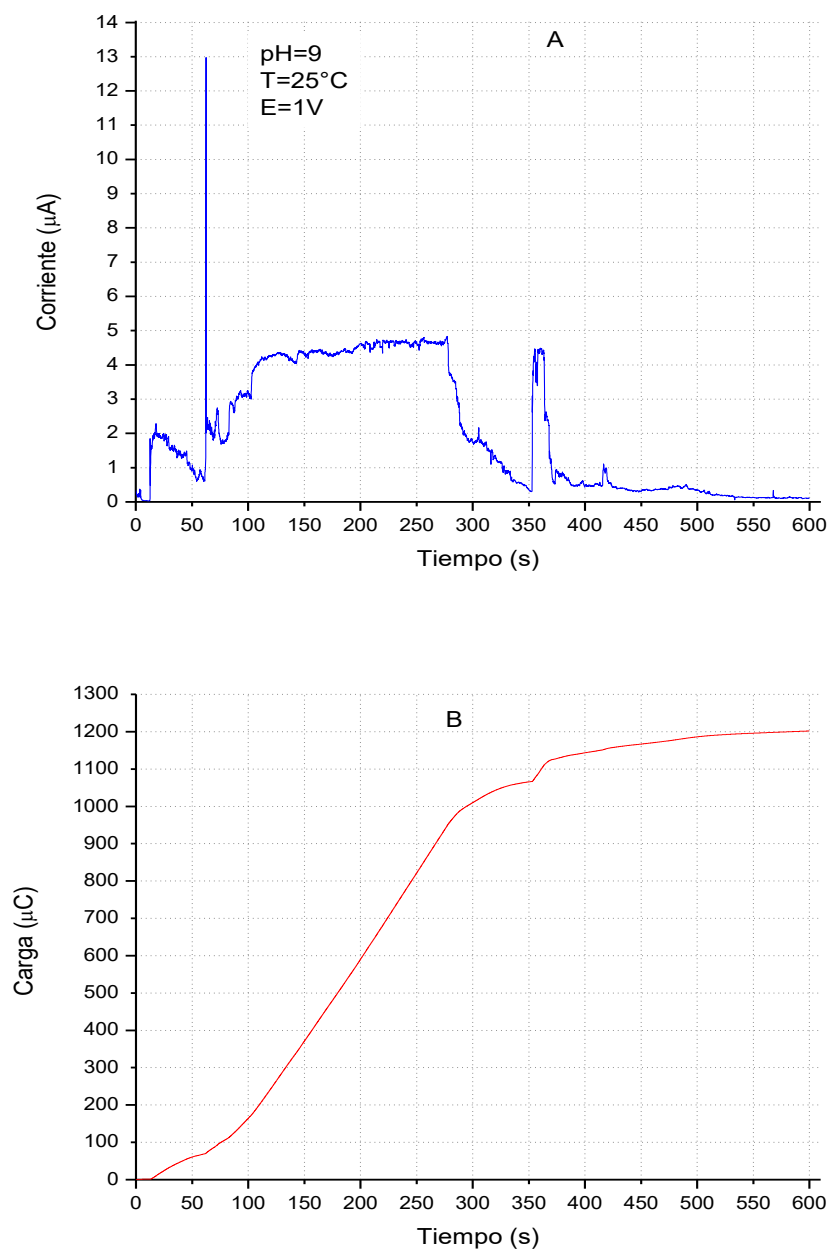


Figura 4.45. Molibdenita a pH 9; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 9 la partícula no se disolvió como lo indica la figura 4.45 en la gráfica A, se detectó una corriente de 13 μA y una carga total de 1.2 mC en la gráfica B durante 600 segundos en cuales se aplicó un potencial de 1 V a la partícula.

A pH 10

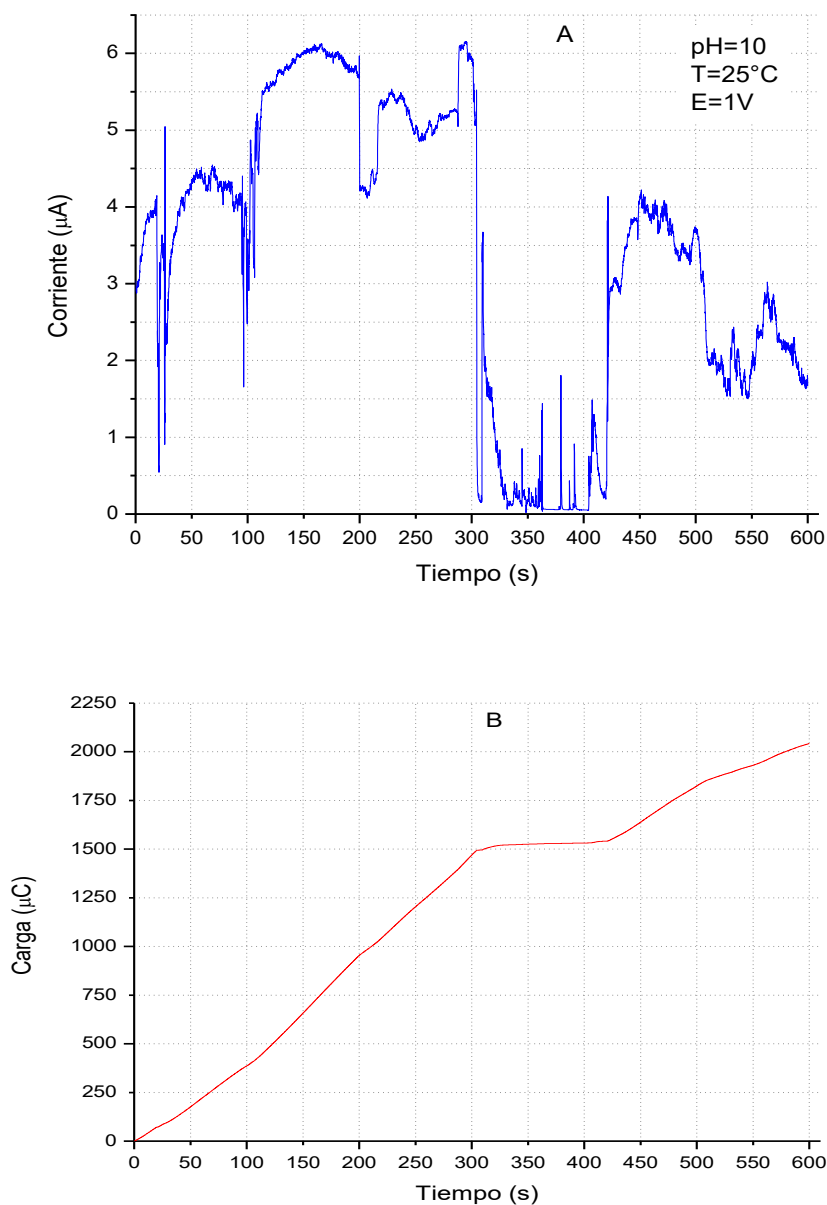


Figura 4.46. Molibdenita a pH 10; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

La partícula no se disolvió a pH 10 como lo indica la figura 4.46 gráfica A, una corriente máxima de $6.5 \mu\text{A}$ fue detectada y en la gráfica B una carga total de 2 mC durante 600 segundos que se aplicó el potencial de 1.0 V.

A pH 11

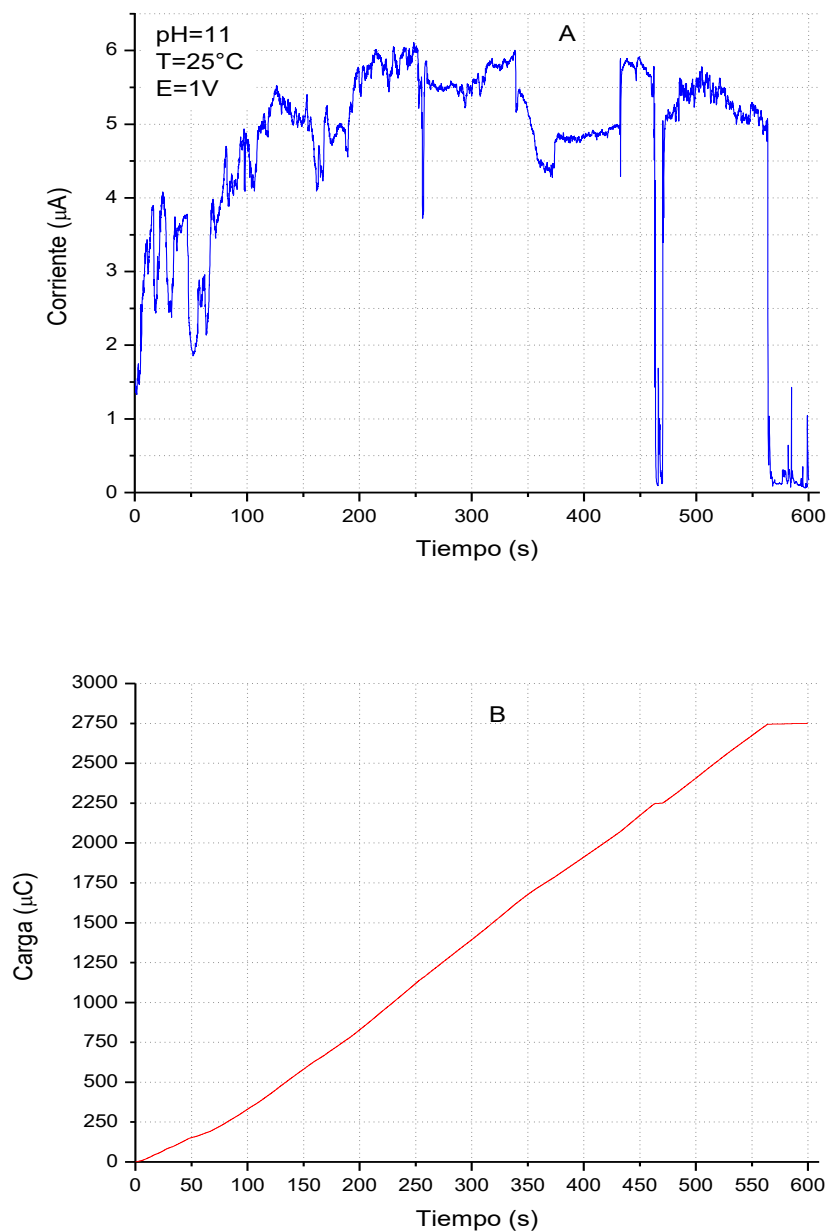


Figura 4.47. Molibdenita a pH 11; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 11 no se disolvió la partícula durante todos los 600 segundos. se aplicó un potencial de 1V, la figura 4.47 indica las gráficas de corriente en A, 6.5 μA y en B, la carga de 2.75 mC. Con la tendencia de esta curva, se ve que se puede obtener una carga grande si la partícula se queda más tiempo en la celda aplicándola el potencial.

A pH 12

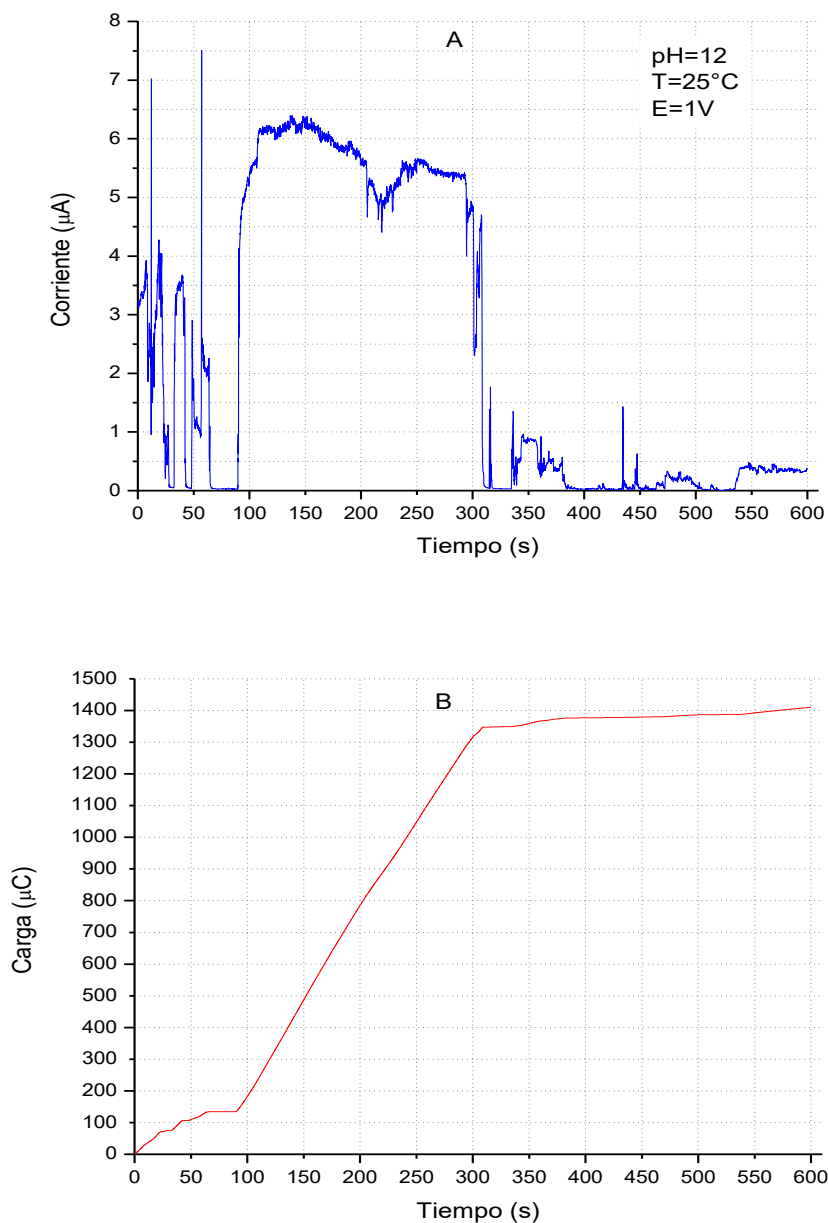


Figura 4.48. Molibdenita a pH 12; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

A pH 12 no se disolvió la partícula como lo muestra la figura 4.48 gráficas A y B. En la gráfica A se indica una corriente máxima de 7.5 μA , las caídas de los picos están relacionadas con la pérdida del contacto eléctrico entre el electrodo y la partícula durante el experimento, y la gráfica B indica la carga de 1.41 mC. Se aplicó 1V a la partícula que se rompió en pedacitos después de 300 segundos. El experimento duró 600 segundos y no se observó ninguna formación del azufre.

A pH 13

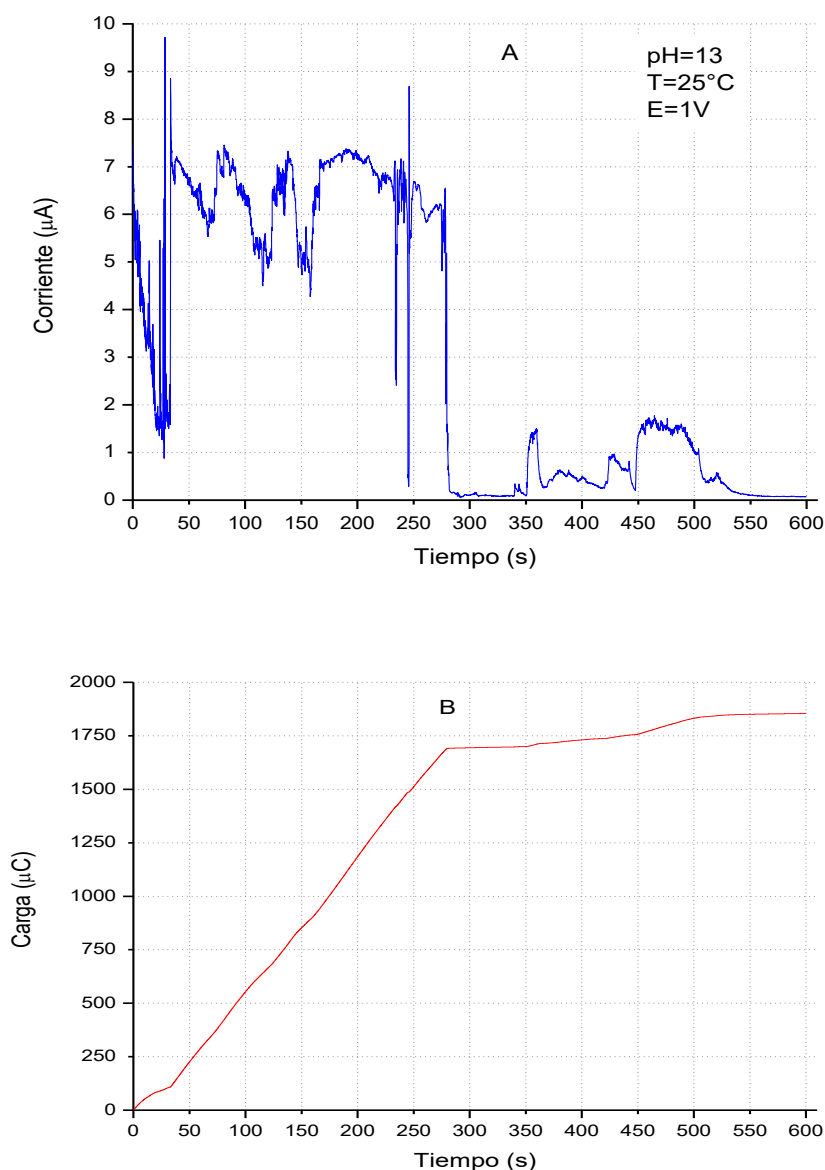


Figura 4.49. Molibdenita a pH 13; (A) curva de I vs. t ; (B) curva de Q vs. t

La figura 4.49 muestra las gráficas de la partícula de la molibdenita cuando se le aplicó un potencial de 1.0 V a pH 13, en gráfica A se muestra una corriente máxima de 9.72 μA y en gráfica B la carga de la cantidad de materia obtenida después de 600 segundos del experimento fue casi de 1.85 mC. No se formó ninguna capa del azufre a los alrededores de la partícula.

4.5 DISCUSIONES Y POSIBLE EXPLICACION TEORICA DE RESULTADOS

4.5.1 LA CALCOPIRITA

En esta sección nos dedicamos a analizar el comportamiento de la calcopirita obtenido durante los experimentos a distintos pH con el objetivo de entender la razón del comportamiento observado y brindarle una posible explicación teórica basada en diagramas de especiación y de Eh – pH.

4.5.1.1 ESPECIACION DEL COBRE Y FIERRO

Según la composición química de la calcopirita, está compuesta del cobre, fierro y azufre. Al disolver el mineral se extrae el cobre y el fierro. El objetivo para poder brindar una explicación es comparar las especies termodinámicamente estables del cobre y fierro que se forman, a qué rango de pH son solubles y distintos complejos que se forman cuando estos elementos están en solución acuosa y en equilibrio termodinámico.

Especiación del cobre

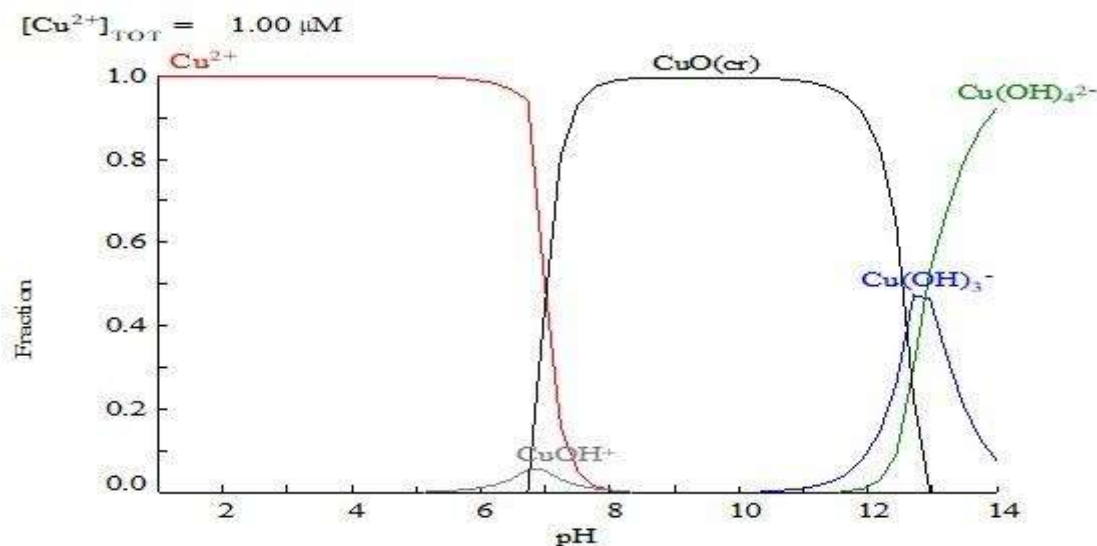


Figura 4.50. Diagrama de especiación de cobre ($\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$)

La Figura 4.50 (extraída con el software Medusa Hydra) muestra los distintos complejos químicos termodinámicamente estables que se forman cuando una sal de Cobre o

Cobre metálico se disuelve en agua a distintos pH. Se observa que el ion cúprico (Cu^{2+}) es estable a pH menor a 5, y totalmente inestable a pH mayor a 9. A pH de 5 a 9 empiezan a aparecer hidróxidos estables iónicos y sólidos. En la práctica estos últimos se precipitan al fondo de los matraces. Esta grafica puede cambiar dependiendo de la concentración y de la intensidad iónica, en este caso hemos considerado su valor a cero a temperatura ambiente.

Con este comportamiento, ya podemos ver que el cobre es más soluble a pH de 0 a 6, a 7 empieza a formar un oxido de cobre cristalino hasta pH 13, la tendencia indica que a pH altos vuelva a ser soluble pero esta vez formando hidróxido de cobre $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ a una concentración de $1\text{ }\mu\text{M}$ y una intensidad iónica de cero.

Especiación del hierro en sus formas iónicas Férrico (Fe^{3+}) y Ferroso (Fe^{2+})

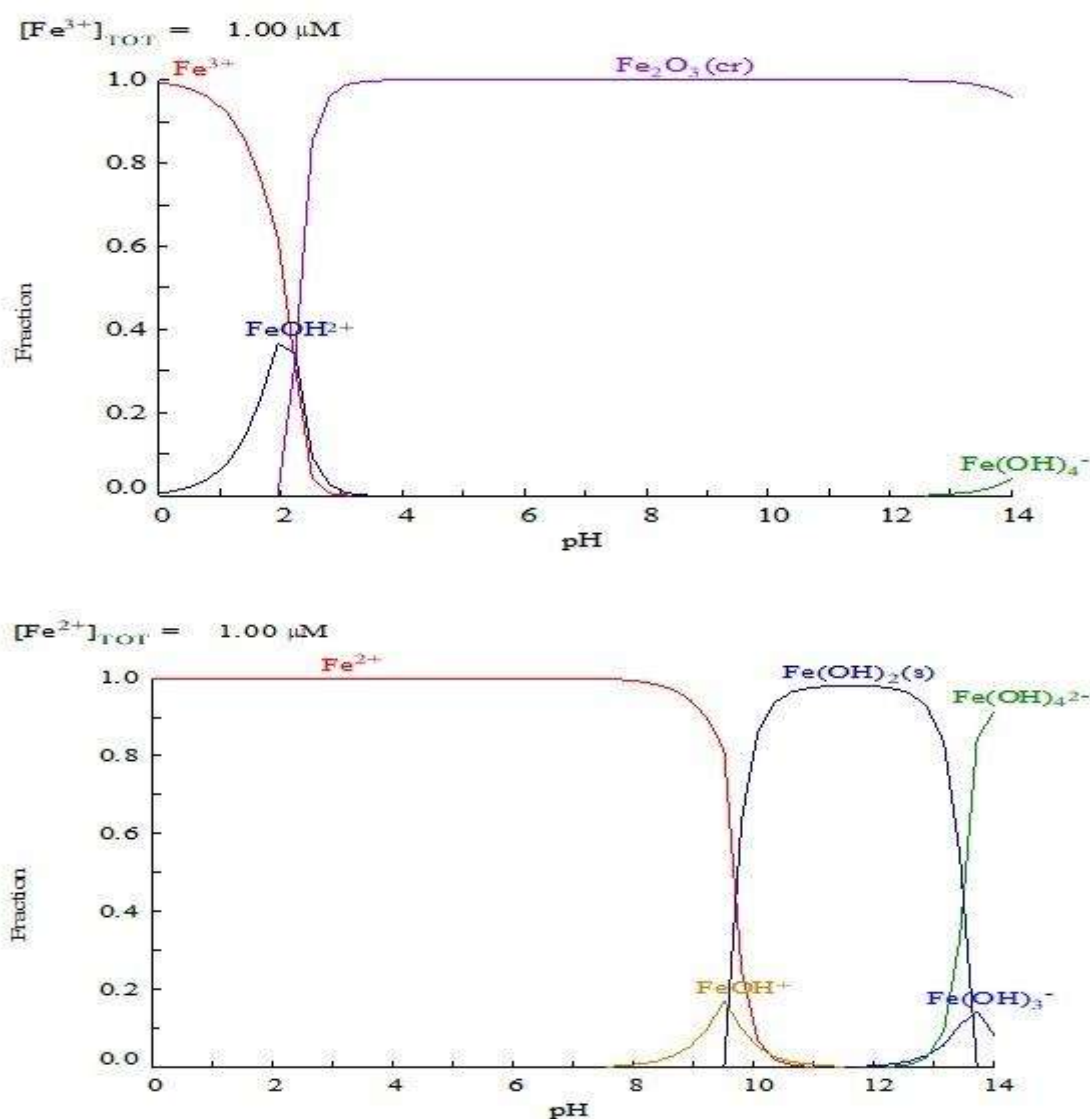


Figura 4.51. Diagrama de especiación del hierro ($\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) y ($\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$)

El hierro puede existir en dos estados de oxidación en soluciones ácidas acuosas, como ion férrico Fe^{3+} e ion ferroso Fe^{2+} . La figura 4.51 muestra en orden de arriba para abajo el diagrama de estabilidad del ion férrico e ion ferroso. Similarmente al Cobre se puede observar la formación de distintos hidróxidos y regiones de estabilidad bien definidas para los iones férrico y ferroso.

La estabilidad del ion férrico es mucho más limitada como se observa en la primera gráfica de Fe^{3+} en la Figura 4.51, a pH 1 empieza a combinarse con iones hidróxido (OH^-) para formar los complejos solubles $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

El ion ferroso es estable a pH 0 a 7. A pH aproximadamente de 4 y 12 se forma el complejo sólido insoluble precipitado $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A pH muy alcalinos predomina el hidróxido soluble $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$.

Estos diagramas de especiación muestran que el pH es una de las variables más importantes que determinan la estabilidad de los iones Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} . Por eso al disolver la calcopirita el pH juega un papel importante tanto en la velocidad de disolución como en los posibles residuos de la reacción. A pH menores a 1, debido a la termodinámica mostradas en las Figuras 4.50 y 4.51 se espere que la disolución de la Calcopirita sea como lo indica las reacciones en ecuaciones 15 y 16, o una combinación de ellas.

A $\text{pH} > 2$ se espera que la disolución de Calcopirita incluya como residuos la formación de algunos de los hidróxidos mostrados en las Figuras 4.50 y 4.51. En este trabajo se estudió de forma sistemática el efecto de pH en la disolución transpasiva de la Calcopirita. Como se muestra en las gráficas de especiación, pH de 0 a 14, a concentración de $1 \mu\text{M}$, se muestra que el Fe^{3+} es soluble a un pH de 0 a 2 y con un pH de 3 a 14 no es soluble. Estos corresponden con la repuesta experimental que se hizo con el sulfato férrico a distinto pH en el rango de 1 a 12,

La figura 4.52 muestra como los precipitados empiezan a formarse a $\text{pH} > 2$, eso se observa en el fondo de los matraces. Este comportamiento corresponde a la primera gráfica de la figura 4.51, donde se muestra que el hierro no es soluble a $\text{pH} > 2$, ya que el Fe_2O_3 que se forma es cristalino. Se ve claramente que el Fe^{3+} es soluble a pH 0 - 2.



Figura 4.52. Precipitación de sulfato férrico a distintos pH de 1 a 12

Una de las razones por la cuales hemos estudiado el comportamiento electroquímico de la calcopirita es para saber a qué pH se puede disolver y a qué pH no se puede, ya que se necesitará una menor cantidad de ácido si se disuelve a pH cerca del neutro y una mayor cantidad si se disuelve a pH bajo como se reporta hoy en día. Así como determinar el comportamiento del azufre.

Para saber cuánto la partícula se disolvió, se hizo un cálculo estimatorio del tamaño de la partícula expresando en volumen, ya que el valor máximo del tamiz usado después del proceso de molienda era de 150 μm .

$$M_{\text{CuFeS}_2} = M_{\text{Cu}} + M_{\text{Fe}} + 2 \times M_{\text{S}} \quad (25)$$

$$\Rightarrow (63.54 + 55.847 + 2 \times 32.064) \frac{\text{gr}}{\text{mol}} = 183 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}; 183 \text{ gr} = 1 \text{ mol}$$

$$\chi_{\text{moles}} = \frac{\text{Masa de la partícula}}{\text{Masa molar del mineral } (\frac{\text{gr}}{\text{mol}})} \quad (26)$$

Con χ_{moles} : número de moles.

La densidad: $\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow m = \rho \frac{4}{3} \pi r^3$

$$\chi_{\text{moles}} = \frac{\text{Masa de la partícula}}{183.515 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} = \frac{\rho (\frac{4}{3} \pi r^3)}{183.515 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \quad (27)$$

La densidad de la calcopirita varía entre 4.1 a 4.3 g/cm^3 .

1 $\text{cm} = 10^{-2} \text{ m} = 10^{-2} \text{ m} \times 10^6 \mu = 10^4 \mu\text{m}$, el radio es $r = d/2$. Sustituyendo estas expresiones en la ecuación 26, considerando la densidad a 4.1 g/cm^3 ;

$$\begin{aligned} \chi_{\text{moles de CuFeS}_2} &= \left[\frac{\left(4.1 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3}\right) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{183.515 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \right] = \frac{\left[4.1 \frac{\text{gr}}{(10^4 \mu)^3}\right] \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{183.515 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}} \\ &= \frac{\left[\frac{4.1}{10^{12} (\mu)^3}\right] \left[\frac{\pi}{6} d^3\right]}{183.515} \\ &= 0.01172 \times 10^{-12} d_{\mu}^3 \text{ moles} \end{aligned}$$

Considerando la estequiometría de la ecuación 18, el equilibrio de carga para la calcopirita indica 5 electrones. Este valor nos permite calcular el número de moles de electrones que detecta el potencióstato por cada mol de mineral disuelto.

$$= 5 \times 0.01172 \times 10^{-12} d_{\mu}^3 = 0.05860 \times 10^{-12} d_{\mu}^3$$

La carga máxima en Coulombs, que contiene una partícula de diámetro $d_{(\text{en micras})}$ está dada por:

$$\begin{aligned}
Q_{coulomb} &= (\# \text{ de moles de electrones})(\# \text{ de avogadro } N_A)(\text{carga de un electrón}) \\
&= (0.05860 \times 10^{-12} d_\mu^3)(6.022 \times 10^{23})(1.602 \times 10^{-19} C) \\
&= 0.5654 \times 10^{-8} d_\mu^3 C = (0.5654 \times 10^{-2} \mu C) d_\mu^3
\end{aligned}$$

Ahora tenemos el parámetro d que representa el volumen de la partícula que vamos estimar considerándola en forma circular, sabiendo la carga obtenida en cada experimento sobre la partícula a pH que le corresponde. Esto nos permite calcular la carga total estimada. Con los dos valores de carga obtenidos en el experimento y lo que hemos calculado teóricamente, determinamos la proporción entre estas cargas en porcentaje. Así este porcentaje será para la calcopirita, ya que se observó el azufre, será la velocidad de transformación de la galena y la molibdenita, ya que no se observó el azufre.

Tabla 2: Tabla de datos obtenidos para la calcopirita

pH	Volumen de la partícula (μm^3)	Carga experimental (μC)	Carga calculada teóricamente (μC)	Proporción de cargas (%)
0.5	81	2800	3004.74	93
1	72	2000	2110.34	94.7
1.5	70	1600	1939.32	82
2	83	2400	3232.88	74
3	85	0.26	4847.6	0.005
4	61	800	1283.3	62.3
6	68	600	1777.8	33.7
7	87	800	3232.88	24.7
9	90	1600	4124.8	38.8
10	63	240	1413.76	16.9
11	110	70	7525.4	0.9
12	89	650	4098.97	15.8

Después de obtener el porcentaje de disolución de la calcopirita a distintos valores de pH, se presenta muchas variaciones en la cantidad disuelta. Este comportamiento se justifica por la composición química de la calcopirita que contiene un átomo de hierro, un átomo de cobre y dos átomos del azufre. El cobre es soluble a pH bajo en rango de 0 a 5, el hierro tiene dos estequiometrias; es soluble en rango de pH 0 a 2 para formarse ion férrico Fe^{3+} y en rango de pH 0 a 9 para formarse el ion ferroso Fe^{2+} .

Otro elemento capital que no permite la disolución total del mineral es el azufre que se comporta de manera diferente a diferentes valores de pH y potencial, a veces se pone como aislante y no permite la transferencia de electrones.

Este comportamiento se resume gráficamente en la figura 4.53, dónde se indica el porcentaje de la cantidad de materia disuelta durante la aplicación del potencial sobre las partículas y el pH que le corresponde.

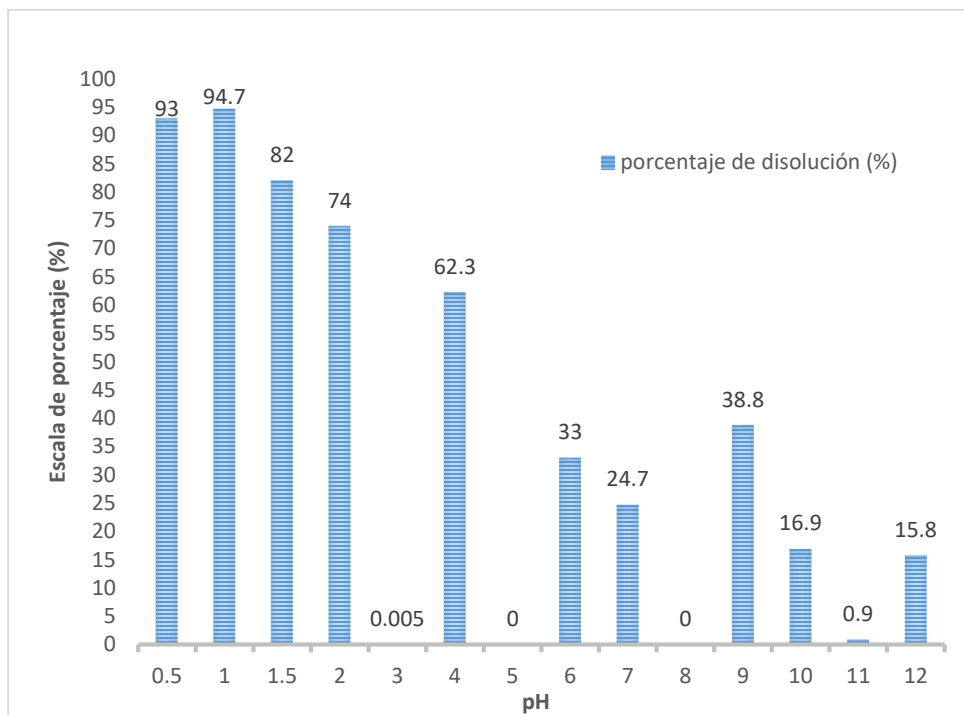


Figura 4.53. Grafica de velocidad de la disolución de la calcopirita a distintos pH

El comportamiento de la calcopirita puede entenderse en base a los diagramas de especiación termodinámica y al cambio del azufre polimérico a cristalino ortorombico.

Las contribuciones más importantes es haber establecido el rango de pH a los cuales la calcopirita se disuelve y a cuáles no se disuelve.

4.5.2 LA GALENA

En esta sección vamos a dedicarnos en el análisis de los resultados obtenidos para la galena, ya que presentó un comportamiento muy opuesto al de la calcopirita. Se va calcular la velocidad de transformación de cada partícula, estimando el volumen dentro del rango de 50 a 150 μm^3 según que se utilizó los tamices de diferentes tamaños donde el tamaño máximo era de 150 μm^3 .

4.5.2.1 DIAGRAMA DE ESPECIACION Y DE Eh-pH PARA EL PLOMO

Con el software Hydra Medusa, hemos generado los diagramas de especiación, que nos permitió conocer los posibles complejos que se puede formar cuando el plomo se encuentra en medio acuoso, como función del pH desde 0 a 14, a una concentración de 1 μM .

El plomo es poco soluble en soluciones acuosas. La figura 4.54 muestra el diagrama de especiación de Pb^{2+} y Pb^{4+} . El Pb^{2+} es soluble y estable químicamente en rango de pH 0 a 6 y no soluble en rango de pH 8 a 12 donde se forma hidróxido de plomo sólido. A pH mayor a 12 se forma ion $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$.

El Pb^{4+} forma hidróxido de plomo o hidróxido plúmbico $\text{Pb}(\text{OH})_4$ en todo el rango de pH que representa la reacción de la ecuación 31.

Estos diagramas de especiación muestran que el pH es una de las variables más importantes que determinan la estabilidad del ion Pb^{2+} . Por eso el pH juega un papel importante tanto en la velocidad de transformación como en los posibles residuos de la reacción.

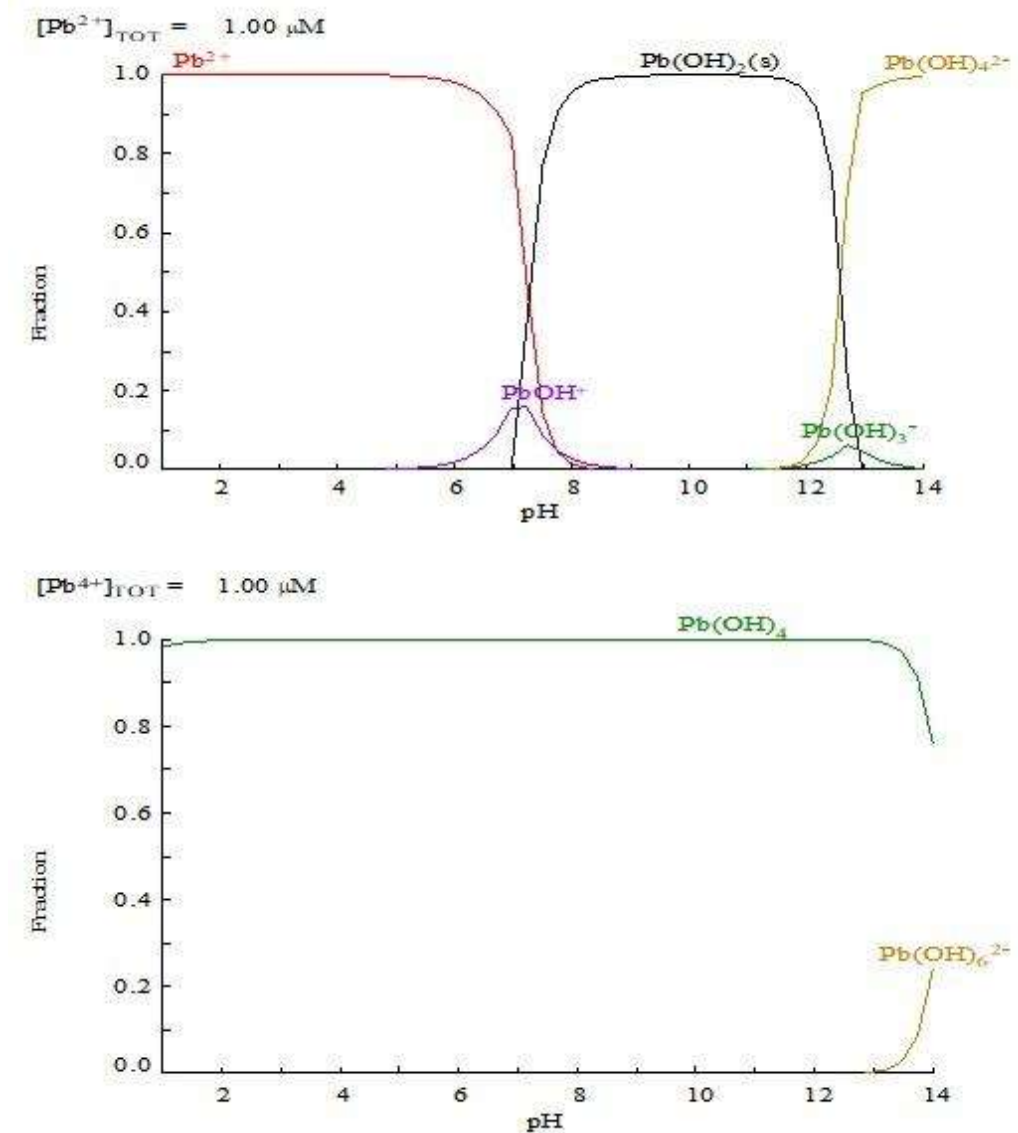
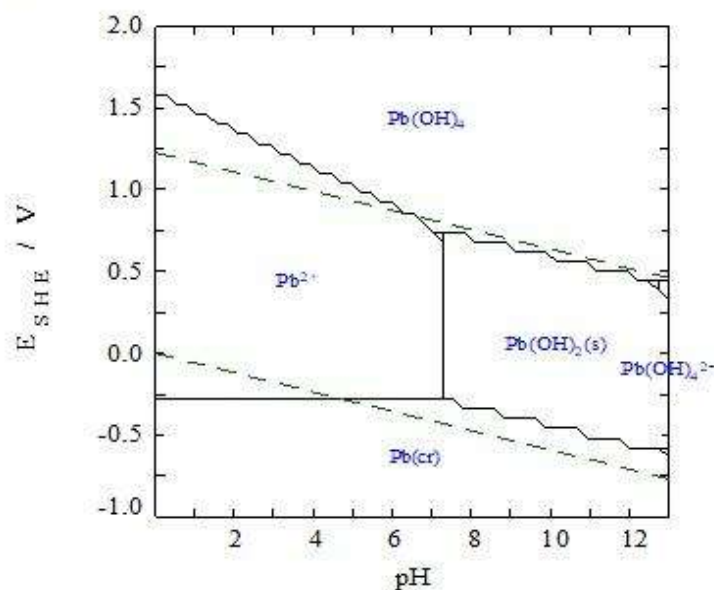


Figura 4.54. Diagrama de especiación del plomo ($\text{Pb}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) y ($\text{Pb}^{4+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$)

El plomo tiende a corroerse en medio acuoso y en presencia del oxígeno empieza a formarse una capa protectora que le hace poco soluble. El diagrama de Pourbaix (Eh-pH) mostrado en la figura 4.55 nos permite observar que, para ambos estados de oxidación del plomo, se forma solo Pb^{2+} a pH menor a 7 y no se forma Pb^{4+} porque este último necesita energía alta para que se forme.

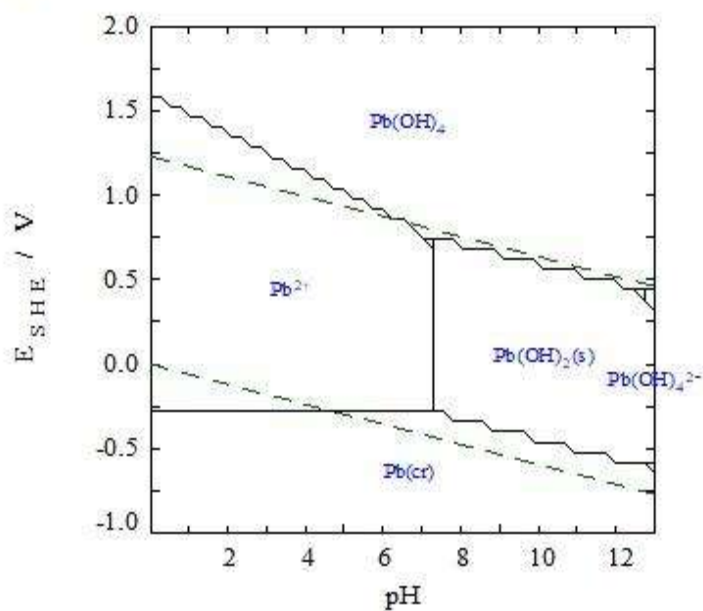
Las especies posibles que se forman son ion de plomo Pb^{2+} de pH 0 a 7 e hidróxido de plomo sólido $Pb(OH)_2(s)$ a pH 7. Empieza la formación del hidróxido de plomo $Pb(OH)_4^{2-}$ A pH 13. Se reporta también en Atlas of Eh-pH diagrams [2005] en el anexo, la formación del óxido de plomo sólido $PbO_2(s)$.

$$[Pb^{2+}]_{TOT} = 1.00 \mu M$$



$t = 25^\circ C$

$$[Pb^{4+}]_{TOT} = 1.00 \mu M$$



$t = 25^\circ C$

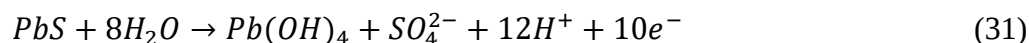
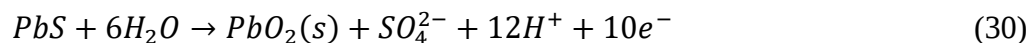
Figura 4.55. Diagrama Eh-pH del plomo Pb^{2+} y Pb^{4+} a la concentración $0.000001M$

La disolución completa de la galena va acompañada de la formación de iones Pb^{2+} y Pb^{4+} que son los estados de oxidación con los que se expresa el plomo. Si se hubiera detectado

la presencia de azufre elemental en los experimentos, podría ser fácilmente explicada mediante las reacciones siguientes:



Sin embargo, como no se observó ninguna formación de este azufre en nuestros experimentos, esas reacciones quedan desartadas. Las partículas no se disolvieron, por el contrario, se transforman en otros sólidos. Lo que nos conduce a proponer en base a los diagramas Eh – pH y de especiación termodinámica las reacciones químicas de la galena en medio acuoso como:



Con estas reacciones podemos estimar el porcentaje de transformación de sulfuros a óxidos que el mineral presenta, ya que el equilibrio de carga es de 10 electrones.

La masa atómica de la galena es:

$$Masa_{PbS} = Masa_{Pb} + Masa_S = 207.2 + 32.064 = 239.264 \text{ g/mol}$$

Usando la ecuación 26, y la densidad de la galena que es 6.30 g/cm³ tendremos el número de moles de galena contenidos en una partícula de diámetro d,

$$\begin{aligned} \chi_{moles PbS} &= \left[\frac{\left(6.30 \frac{gr}{cm^3}\right) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{239.264 \frac{gr}{mol}} \right] = \left[\frac{6.30 \frac{gr}{(10^4 \mu)^3} \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3}{239.264 \frac{gr}{mol}} \right] = \frac{\left[\frac{6.30}{10^{12} (\mu)^3} \right] \left[\frac{\pi}{6} d^3 \right]}{239.264} \\ &= 0.013779758 \times 10^{-12} d_\mu^3 \text{ moles} \end{aligned}$$

Considerando la estequiometria en las ecuaciones 30, el número de moles de electrones será:

$$10 \times 0.0138 \times 10^{-12} d_\mu^3 = 0.138 \times 10^{-12} d_\mu^3$$

Y la carga máxima, en Coulombs, contenida en esa partícula se calculará mediante:

$$\begin{aligned} Q_{coulomb} &= (\# \text{ de moles de electrones})(\# \text{ de avogadro } N_A)(\text{carga de un electrón}) \\ &= (0.138 \times 10^{-12} d_\mu^3)(6.022 \times 10^{23})(1.602 \times 10^{-19} C) = 1.33 \times 10^{-8} d_\mu^3 C \\ &= (1.33 \times 10^{-2} \mu C) d_\mu^3 \end{aligned}$$

Con estos valores podemos proceder al cálculo estimado del porcentaje de transformación de sulfuros a óxidos que sufre la galena si se estima al tamaño de las partículas.

Tabla 3: Tabla de datos obtenidos para la galena

pH	Volumen de la partícula (μm^3)	Carga experimental (μC)	Carga calculada teóricamente (μC)	Proporción de cargas (%)
0.04	65	550	3652.5	15
1	61	600	3018.8	19
1.5	90	550	9695.7	5.6
2	80	600	6809.6	8.8
3	80	1600	6809.6	23
4	60	900	2872.8	31
5	50	550	1625	33
6	125	10000	25976.5	38
7	82	1300	7333	17
8	76	2200	5838	37
9	90	2654	9695.7	27
10	85	1600	8167.8	19.5
11	88	1800	9063.5	20
12	120	3000	22982	13
13	98	6000	12517.8	48

Se observa que la galena se transforma rápido a pH alto. Este comportamiento se resume gráficamente en la figura 4.56.

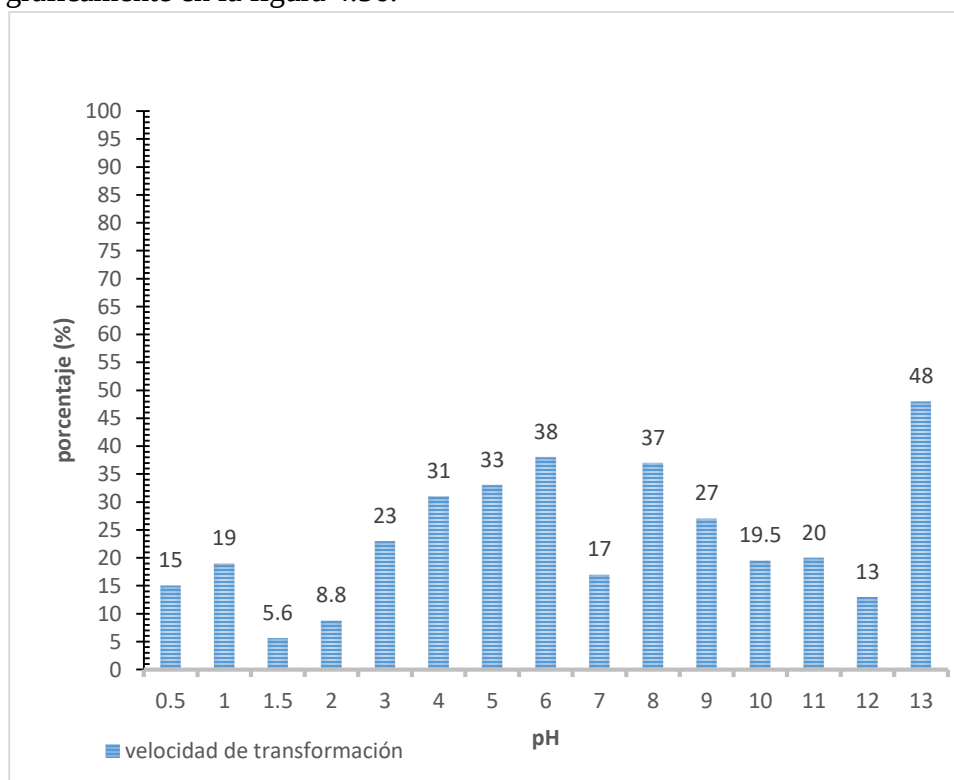


Figura 4.56. Gráfica de velocidad de transformación de la galena a distintos pH

4.5.3 LA MOLIBDENITA

La composición química de la molibdenita tiene un átomo del molibdeno y dos átomos de azufre. El molibdeno tiene cinco estados de oxidación: +2; +3; +4; +5; +6, el azufre tiene cuatro estados de oxidación: -2; +2; +4; +6. En la molibdenita el azufre se encuentra en estado de oxidación -2 y el molibdeno en +4.

4.5.3.1 DIAGRAMA Eh-pH Y DE ESPECIACION PARA EL MOLIBDENITA

La figura 4.57 representa el diagrama Eh-pH para la molibdenita, ya que los equilibrios químicos y electroquímicos se resumen normalmente en este diagrama de Pourbaix (Eh - pH), una representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal-electrolito acuoso dependiendo del potencial-pH. Esta gráfica se usa ampliamente para predecir los procesos de corrosión, representando las áreas de estabilidad termodinámica de las especies sólidas o acuosas en función del potencial y del pH a la temperatura de interés, que es de 25 °C en nuestros experimentos. De este modo, el diagrama indica que a potencial entre 0 a 0.7 se forma el dióxido MoO_2 a pH mayor a 10, a potencial superior a 0.7 se forma trióxido MoO_3 a pH menor a 2 y ion MoO_4^{2-} a pH mayor a 4. El molibdeno se cristaliza a potenciales negativos a pH menor a 12. Eso es el comportamiento del molibdeno bajo distintas condiciones. Se forma también hidróxidos a pH menor a 5 con potencial positivo arriba de 0.7. este diagrama puede cambiar y formarse otros compuestos cuando se cambia la concentración. En el anexo se muestra los diagramas Eh-pH de este mismo metal a otras concentraciones que dan prácticamente el mismo diagrama obtenido con el software Medusa.

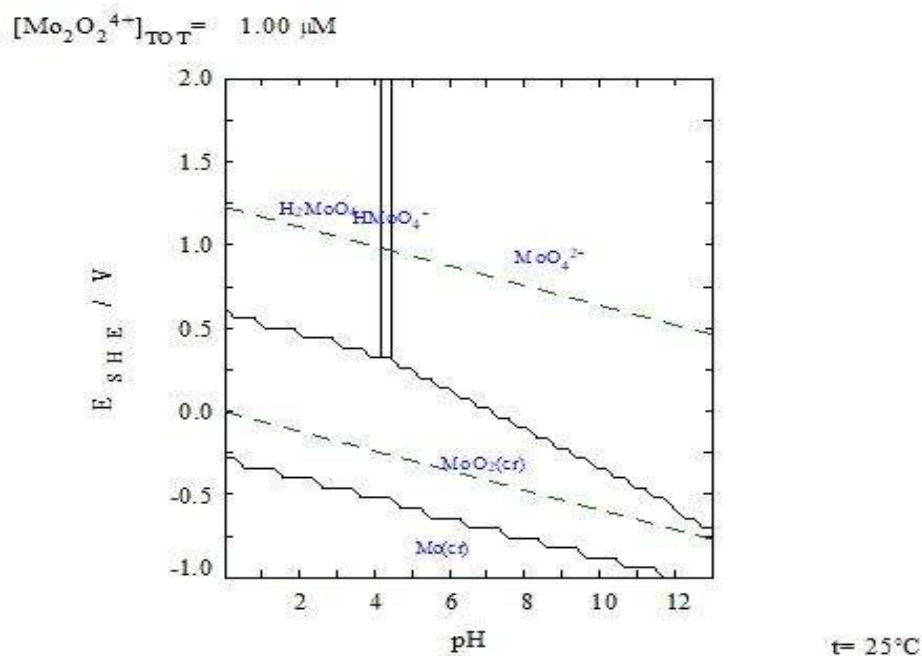


Figura 4.57. Diagrama Eh-pH del molibdeno a concentración de 0.000001M.

La figura 4.58 representa los diagramas de especiación del molibdeno a una concentración de 1 μM , donde se observa un conjunto de especies posibles que puede formar este mineral en medio acuoso, los cuales no se forman directamente en realidad, pero bajo ciertas condiciones con el tiempo pueden presentarse. Respecto al comportamiento observado en nuestros experimentos nos conduce a concluir que las especies que se formaron son: MoO_2 , MoO_3 y MoO_4^{2-} , ya que las partículas no presentaron ningún cambio en su forma, ni se observó la formación de azufre elemental. La carga detectada se debe a la transformación de sulfuros a óxidos. Este comportamiento nos asegura que el mineral está sufriendo transformaciones de sulfuro en óxido e ion MoO_4^{2-} .

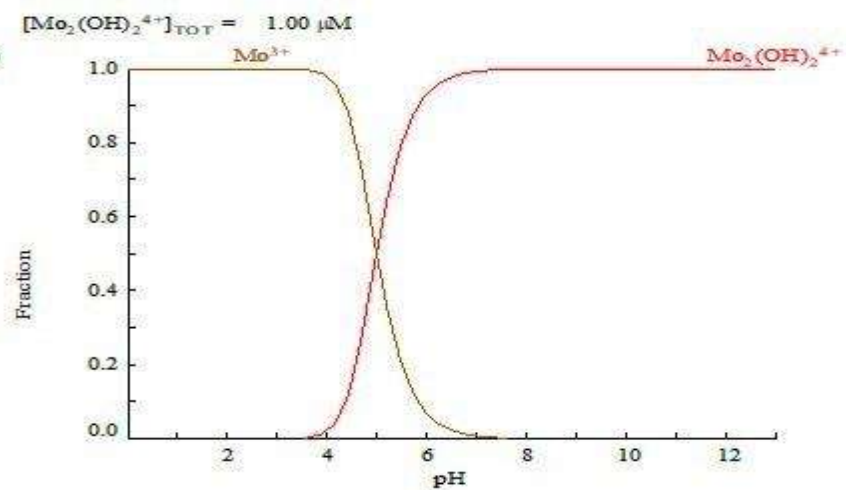
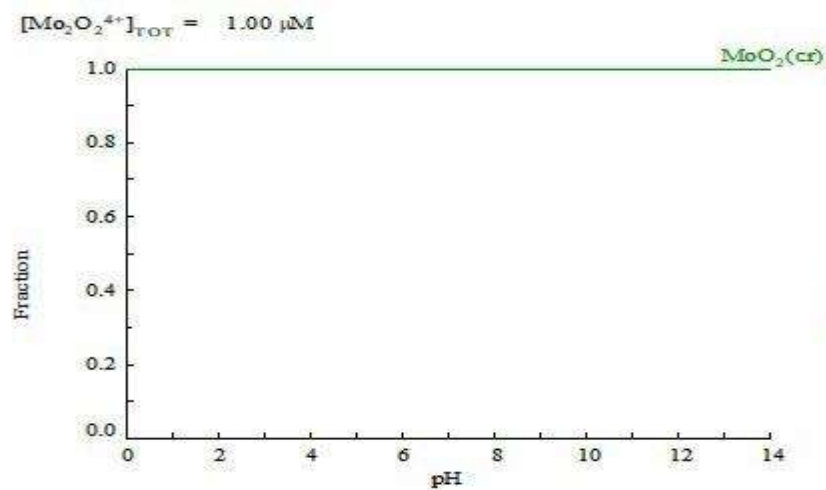
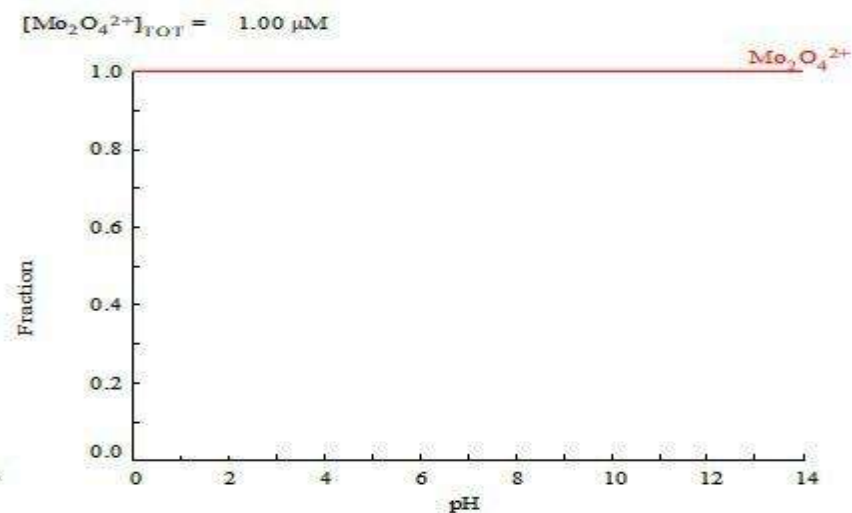
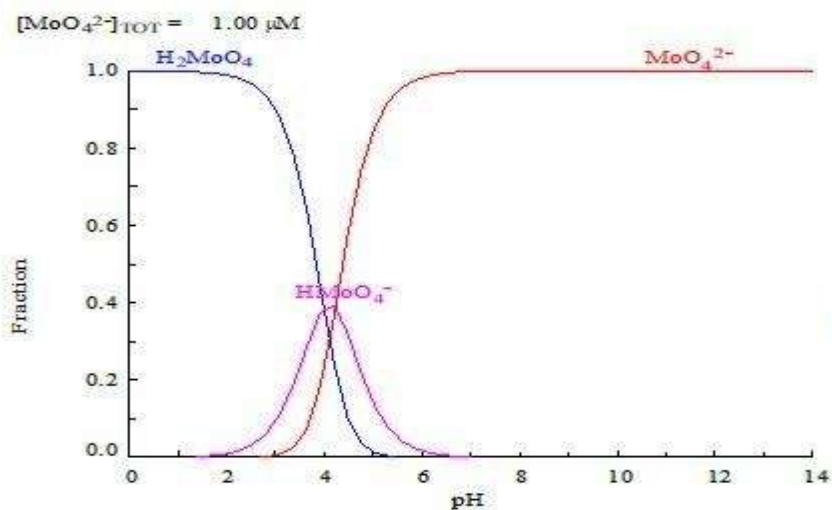
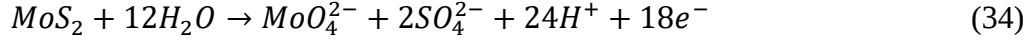
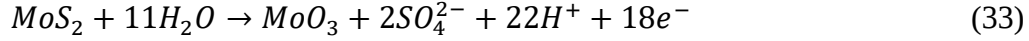
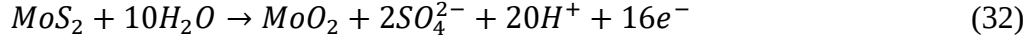


Figura 4.58. Diagrama de especiación del molibdeno (MoO_4^{2-}), ($\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$), ($\text{Mo}_2\text{O}_2^{4+}$) y $[\text{Mo}_2(\text{OH})_2^{4+}]$

De acuerdo con los experimentos, el comportamiento de la molibdenita en medio acuoso nos permite de proponer las siguientes reacciones posibles:



Estas reacciones son propuestas porque no hubo formación del azufre elemental durante la aplicación del potencial sobre las partículas y porque el ion sulfato SO_4^{2-} es el ion termodinámicamente más estable. Las ecuaciones 32 y 33 coinciden con el comportamiento experimental. El óxido MoO_2 se forma dentro de la región de estabilidad química del agua.

Ahora podemos determinar la cantidad de materia que se transformó durante la aplicación del potencial a las partículas, haciendo una estimación del volumen de cada partícula que varía entre 20 y 150 μm^3 .

Podemos determinar la masa atómica de la molibdenita como:

$$Masa_{MoS_2} = Masa_{Mo} + Masa_{S_2} = 95.94 + 2(32.064) = 160 \frac{g}{mol}$$

La densidad de la molibdenita es de 4.73 g/cm³, a partir de la ecuación 26 podemos determinar el número de moles:

$$\begin{aligned} \chi_{moles MoS_2} &= \left[\frac{\left(4.73 \frac{gr}{cm^3} \right) \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3}{160 \frac{gr}{mol}} \right] = \frac{\left[4.73 \frac{gr}{(10^4 \mu)^3} \right] \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3}{160 \frac{gr}{mol}} \\ &= \frac{\left[\frac{4.73}{10^{12} (\mu)^3} \right] \left[\frac{\pi}{6} d^3 \right]}{160} \\ &= 0.01547 \times 10^{-12} d_\mu^3 \text{ moles} \end{aligned}$$

Considerando la estequiometria en ecuación 32, el equilibrio de la carga es de 16 electrones que nos permite calcular el número de moles de electrones.

$$16 \times 0.01547 \times 10^{-12} d_\mu^3 = 0.24752 \times 10^{-12} d_\mu^3$$

Y la carga será:

$$\begin{aligned} Q_{coulomb} &= (\# \text{ de moles de electrones})(\# \text{ de avogadro } N_A)(\text{carga de un electrón}) \\ &= (0.24752 \times 10^{-12} d_\mu^3)(6.022 \times 10^{23})(1.602 \times 10^{-19} C) \\ &= 2.38 \times 10^{-8} d_\mu^3 C = (2.38 \times 10^{-2} \mu C) d_\mu^3 \end{aligned}$$

Con estos valores podemos proceder al cálculo estimatorio del volumen de la partícula, variando el parámetro d.

Tabla 4: Tabla de datos obtenidos para la molibdenita

pH	Volumen de la partícula (μm^3)	Carga experimental (μC)	Carga calculada teóricamente (μC)	Proporción de cargas (%)
0.04	60	541	5140.8	10.5
1	120	11000	41126	26
2	90	4670	17350	27
3	82	3780	13122.5	28.8
4	70	1710	8163	20
5	53	1500	3543	42
6	50	2400	2975	80
7	53	3100	3543	87
8	48	1320	2632	50
9	45	1200	2168.7	55
10	70	2000	8163	24
11	70	2750	8163	33
12	50	1410	2975	47
13	53	1850	3543	52

Gráficamente este comportamiento se resume en la figura 4.59, que indica la velocidad de transformación de la molibdenita. Se observa que a pH cerca del neutro la velocidad de transformación es mayor a pH alto, pero muy lenta a pH bajo.

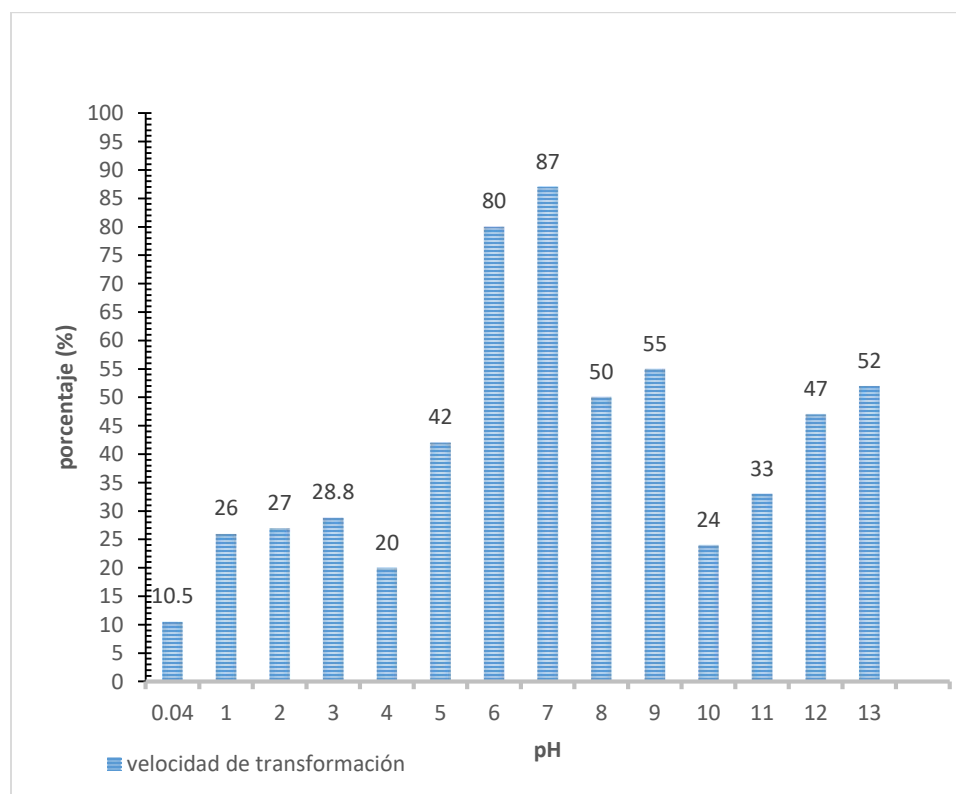


Figura 4.59. Gráfica de velocidad de transformación de la molibdenita a distintos pH.

CONCLUSIONES

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes extraídas de los resultados obtenidos en esta tesis.

Estos tres minerales (calcopirita, galena y molibdenita) presentan perfectamente una región de potenciales transpasivos, en donde se incrementa exponencialmente la velocidad de disolución para la calcopirita y de transformación para galena y molibdenita de sulfuros a óxidos.

La calcopirita es el único de los tres minerales que se disolvió a pH menor a 2 y a potencial transpasivo, observándose la formación de azufre elemental, claramente visible por medio del microscopio estereoscópico durante la disolución. Este azufre cambia de estructura a cada pH y potencial a cuál se sujeta la partícula. Se observó el azufre plástico amorfo a pH menor a 2, un comportamiento que se justifica, ya que a este pH los compuestos Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} son muy solubles. En rango de pH 4 a 7 se forma el azufre elemental ortorrómbico cristalino que causa la reducción de la velocidad de disolución del mineral, ya que la punta del microelectrodo no puede traspasar este azufre formado dejando encapsulado al mineral. A pH mayor a 7 la calcopirita se disuelve en menor cantidad y empieza a transformarse de sulfuro en óxido de cobre (CuO) sólido, por la presencia del hierro en su composición química se forman también hidróxidos.

La galena presenta un comportamiento muy diferente de la calcopirita, responde también a potencial transpasivo. No se disuelve, sino que sufre una transformación de sulfuro a óxido. Se observó una pequeña capa de azufre plástico en la superficie de la partícula a pH 12 sin disolverse. Termodinámicamente es posible la formación de dos compuestos; hidróxido de plomo acuoso $\text{Pb}(\text{OH})_4$ (aq) a pH mayor a 3 y óxido de plomo sólido PbO_2 (s) a pH mayor a 5.

La molibdenita responde a potencial transpasivo, no se disuelve, pero se transforma de sulfuro a óxido. La velocidad varía notoriamente con el pH, muy lenta a pH menor a 5 y rápido a pH cerca del neutro. Termodinámicamente es factible la formación de tres especies: óxido de molibdeno sólidos MoO_2 (s) de pH 0 a 12 a potenciales bajos, de orden de 0.4 V máximo, óxido de molibdeno MoO_3 a pH menor a 2 con potencial arriba de 0.5 V e ion MoO_4^{2-} a pH alto. No se forma el azufre elemental.

Los resultados muestran que el pH juega un papel muy importante en la disolución de minerales sulfurosos. El azufre que acompaña estos minerales se comporta de manera distinta de un mineral a otro, tal en caso de la calcopirita, se presenta amorfo a pH menor a 2 y cristalino a pH mayor a 2. En el caso de la galena y la molibdenita, este azufre se integra a iones sulfato.

Pensando en las aplicaciones tecnológicas de los resultados, solo la calcopirita es susceptible a disolverse electroquímicamente y prácticamente instantánea a pH menor a 2.

Como cualquier trabajo científico se acompaña de errores, permanecemos disponibles para recibir propuestas y recomendaciones, incluso para completar lo que falta en esta tesis.

REFERENCIAS

- Allen J. Bard, Larry R. Faulkner: Electrochemical methods: Fundamental and Applications, second edition, John Wiley and Sons, Inc. Editors. (1944).
- B. Rivera, G. Viramontes, David Dixon. Leaching of chalcopyrite concentrates in acidic ferric sulfate media at controlled redox potentials. *Hydroprocess* 2006. 287-299 (2006).
- Elsa M. Arce, Ignacio Gonzales: A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE, Apdo. Postal 75-876, C.P. 07300 México, D.F., México. Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534, C.P. 09340 México, D.F., México.
- G. Viramontes Gamboa, B. F. Rivera Vásquez y D. G. Dixon: The active-to-passive transition of chalcopyrite. *ECS Transactions*, 2 (3) 165-175 (2006).
- G. Viramontes Gamboa, B. F Rivera Vásquez y D. G. Dixon: The active-passive behavior of chalcopyrite. Comparative study between electrochemical and leaching responses. *J. Electrochem. Soc.* 154 (6) C299-C311 (2007).
- G. Viramontes Gamboa, M. M. Peña Gomar y D. G Dixon. Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. *Hydrometallurgy*, 105, 140-147 (2010).
- Gonzalo Viramontes-Gamboa, Marycarmen M. Peña-Gomar, David G. Dixon: Electrochemical hysteresis and bistability in chalcopyrite passivation. Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UMSNH, Campus Universitario, Edificio L, Francisco J. Mujica s/n, C.P. 58000, Morelia, Michoacán México. Department of Materials Engineering, University of British Columbia, 309-6350 Stores Road, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z4.
- T. Biegler, D. A. Swift: The electrolytic reduction of chalcopyrite in acid solution. CSIRO Division of Mineral Chemistry, P.O. Box 124, Port Melbourne, Victoria 3207, Australia.
- Yu. Mikhlin, A. Kuklinskiy, E. Mikhlina, V. Kargin and I. Asanov: Electrochemical behaviour of galena (PbS) in aqueous nitric acid and perchloric acid solutions. Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB RAS, Krasnoyarsk, 660049, Russia. Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia (author for correspondence, fax: +7 3912 238658, e-mail: yumikh@icct.ru)
- J.L. Nava, M.T. Oropeza, I. González: Electrochemical characterisation of species formed during anodic dissolution of galena concentrate in perchlorate médium at pH 0. Departamento de Química, Área de Electroquímica. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apartado Postal 55-534, 09340 México, D.F., México.
- Li-li Cheng, Ti-chang Sun, Xian-ping Luo, and Dian-zuo Wang: Kinetics of the electrochemical process of galena electrodes in the diethyldithiocarbamate solution. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. Volume 17, Number 6, December 2010, Page 669. DOI: 10.1007/s12613-010-0372-y.

Shixin Wu, Zhiyuan Zeng, Qiyuan He, Zhijuan Wang, Shi Jie Wang, Yaping Du, Zongyou Yin, Xuping Sun, Wei Chen, and Hua Zhang: Electrochemically Reduced Single-Layer MoS₂ Nanosheets: Characterization, Properties, and Sensing Applications.

Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments Naoto TAKENO May 2005.

ASTM G 15-93: "Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing", Ed. ASTM International, 1993.

Jean Carlos Montero-Serrano, Manuel Martínez-Santana, Nicolas Tribovillard, Armelle Riboulleau y Grony Garbán: Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isótopos en el ambiente sedimentario - Un resumen bibliográfico, Revista de Biología Marina y Oceanografía 44(2): 263-275, agosto de 2009.

ANEXO

DIAGRAMAS DE POURBAIX

En esta sección se presenta los diagramas Eh-pH del sistema Cu – O – H; Fe – O – H; Pb – O – H y Mo – O – H. Atlas of Eh-pH diagrams [2005].

